

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 47.63.mh, 47.65.Cb, 75.75.-c, 81.07.-b, 81.20.Fw, 83.60.Np, 87.85.Qr

Магнетні властивості наноконкомпозитів типу суперпарамагнетне ядро–оболонка

М. В. Абрамов*, С. П. Туранська*, П. П. Горбик*,**

**Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

***Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

В статті дано огляд досліджень, присвячених дослідженню магнетних властивостей поліфункціональних наноконкомпозитів типу ядро–оболонка широкого функціонального призначення, синтезованих на основі суперпарамагнетних нанорозмірних однодомених наночастинок різної хемічної природи. В ідейному плані дослідження спрямовано на розвиток концепції створення магнеточутливих наноконкомпозитів з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями нанороботів. Показано, що, використовуючи ансамбль суперпарамагнетних носіїв у якості зонду та Лянжевену теорію парамагнетизму, можна визначити розмірні параметри складної оболонкової будови багаторівневих наноконкомпозитів і здійснити їх оптимізацію. Одержані результати використано при створенні новітніх магнеточутливих адсорбційних матеріалів для технічних, екологічних і медичних застосувань, при розробках і стандартизації нових форм магнетокерованих лікарських засобів адресної доставки, комбіно-

Corresponding author: Petro Petrovych Gorbyk
E-mail: phorbyk@ukr.net

**O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine*

***National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, Magnetic Properties of Nanocomposites of a Superparamagnetic Core–Shell Type, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 4: 423–500 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.04.0423.

ваної локальної терапії та діагностики, а також для контролю розмірних параметрів наноструктур у процесі їх виробництва.

Ключові слова: магнетні властивості, однодоменні суперпарамагнетні наночастинки, поліфункціональні наноккомпозити, багаторівнева ієрархічна наноархітектура типу ядро–оболонка, суперпарамагнетний зонд, розмірні параметри.

В статье дан обзор исследований, посвящённых изучению магнитных свойств полифункциональных наноккомпозитов типа ядро–оболочка широкого функционального назначения, синтезированных на основе суперпарамагнитных наноразмерных однодоменных наночастиц различной химической природы. В идейном плане исследования направлены на развитие концепции создания магниточувствительных наноккомпозитов с многоуровневой иерархической наноархитектурой и функциями нанороботов. Показано, что, используя ансамбль суперпарамагнитных носителей в качестве зонда и ланжевеновскую теорию парамагнетизма, можно определить размерные параметры сложного оболочечного строения многоуровневых наноккомпозитов и осуществить их оптимизацию. Полученные результаты использованы при создании новейших магниточувствительных адсорбционных материалов для технических, экологических и медицинских применений, при разработках и стандартизации новых форм магнитоуправляемых лекарственных средств адресной доставки, комбинированной локальной терапии и диагностики, а также для контроля размерных параметров наноструктур в процессе их производства.

Ключевые слова: магнитные свойства, однодоменные суперпарамагнитные наночастицы, полифункциональные наноккомпозиты, многоуровневая иерархическая наноархитектура типа ядро–оболочка, суперпарамагнитный зонд, размерные параметры.

In this paper, investigations concerned with the study of magnetic properties of polyfunctional nanocomposites (NC) of a core–shell type for wide functional destination, which are synthesized on the base of superparamagnetic nanosize single-domain nanoparticles (NP) of different chemical nature, are reviewed. In the ideological plan, the research is aimed onto developing the concept of creating magnetically sensitive NCs with multilevel hierarchical nanoscale architecture and functions of nanorobots. As shown, the usage of both the ensemble of superparamagnetic carriers as a probe and the Langevin paramagnetism theory can determine the size parameters of the complex shell structure of multilevel nanocomposites and optimize them. The obtained results are used in creating the newest magnetically sensitive adsorption materials for technical, environmental, and medical applications, for development and standardization of new forms of magnetogoverned medicinal agents with targeted delivery, for combined local therapy and diagnostics as well as for control of size parameters of nanostructures in the process of their fabrication.

Key words: magnetic properties, single-domain superparamagnetic nanoparticles, polyfunctional nanocomposites, multilevel hierarchical nanoarchitecture of a core–shell type, superparamagnetic probe, size parameters.

(Отримано 7 грудня 2017 р.)

1. ВСТУП

Розвиток уявлень про природу металічного стану, вивчення електронної структури та властивостей металів і сполук на їх основі, атомарної будови, процесів самоорганізації, структурних перетворень, фазових переходів у металах, металовмісних гетерофазних структурах, наноматеріалах, наноструктурованих системах тощо, в тому числі за екстремальних умов і впливу фізичних полів різної природи, є актуальними напрямками сучасних досліджень у галузі фізики металів і систем з металічними властивостями [1–8]. У цьому зв'язку значний інтерес дослідників викликають магнеточутливі наноккомпозити (НК) різного функціонального призначення для технічних, екологічних та медичних застосувань, виготовлені на основі однодоменних суперпарамагнетних наночастинок різної хемічної природи (наприклад, заліза, ніклю, кобальту, феритів перехідних металів та ін.) [9–13].

Як відомо, суперпарамагнетизм є формою магнетизму, що виявляється у феро- і феримагнетних частинках. Якщо такі частинки мають достатньо малі розміри, то вони переходять в однодоменний стан, тобто стають рівномірно намагнетованими по всьому об'єму за будь-яких значень і напрямків магнетного поля H . До особливостей однодоменного стану вказаних частинок також можна віднести існування домен не тільки в твердотільних феро- і феримагнетних сплавах і сполуках, а й в рідких середовищах (суспензіях і колоїдах). Магнетний момент суперпарамагнетних частинок може випадковим чином змінювати напрям під впливом температури, при відсутності зовнішнього магнетного поля їх середня намагнетованість дорівнює нулю. Але в зовнішньому магнетному полі такі частинки поведуться як парамагнетики навіть при температурі нижче точки Кюрі або Неєлевої точки. Проте, магнетна сприйнятливість суперпарамагнетиків є значно більшою, ніж парамагнетиків.

Суперпарамагнетні наночастинки використовуються при хемічному конструюванні магнеточутливих НК типу ядро–оболонка з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою, що характеризуються функціями наноклінік [14] і медико-біологічних нанороботів [9–13, 15–21]: розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; цільова доставка лікарських препаратів до клітин- та органів-цілей і депонування; комплексна локальна хеміо-, імуно-, нейтронзахоплювальна, гіпертермічна, фотодинамічна терапія та магнетно-резонансна томографічна діагностики в режимі реального часу, детоксикація організму шляхом адсорбції решток клітинного розкладу, вірусних частинок, йонів важких металів

тощо та їх видалення за допомогою магнетного поля.

Наноккомпозити цілеспрямовано доставляються в клітину і застосовуються для діагностики та зміни її функцій у заданому напрямі, а також для створення гіпертермічних зон. Як відомо, використання локальної гіпертермії принципово уможливорює терапію онкозахворювань без застосування хемічних препаратів.

Для виготовлення магнеточутливих поліфункціональних НК використовують модифікатори, які зберігають високу питому поверхню магнеточутливого носія, надають їй властивостей біосумісності з живим організмом і забезпечують стабільне функціонування в біологічному середовищі та необхідну хемічну функціоналізацію.

Біофункціоналізація наноккомпозиту здійснюється шляхом іммобілізації необхідних хеміо-, імуно-, радіотерапевтичних і діагностичних агентів, наночастинок благородних металів, сенсорів, що забезпечують розпізнавання специфічних мікробіологічних об'єктів тощо.

Слід враховувати також, що хеміотерапевтичні протипухлинні лікарські засоби в живому організмі викликають порушення обміну нуклеїнових кислот, перешкоджають процесам біосинтези і функції ДНК, пригнічують кровотворення, травлення, є кардіо-, нейро- і нефротоксичними [22–24]. Тому завдання адресної доставки лікарського засобу в клітини пухлини за допомогою магнетних носіїв є надзвичайно актуальним. Їх фіксація і депонування магнетним полем у зоні пухлини дає можливість значно зменшити дозу препарату і, як наслідок, звести до мінімуму токсико-алергічні реакції організму.

Використання моноклональних антитіл в онкологічній практиці відносять до метод пасивної імунотерапії [25, 26]. Клінічні дані свідчать, що пасивна імунотерапія, безумовно, ефективна і за результатами зрівнюється з хеміотерапією, проте рівень її токсичності значно нижчий. Комбіноване використання цих метод вважається найбільш перспективним, оскільки значно розширює можливості лікування сучасними препаратами і сприяє підвищенню їх ефективності.

Одним із різновидів радіотерапії ракових пухлин є нейтронозахопна терапія (НЗТ) — терапія раку, яка використовує випромінювання, що виділяється внаслідок перебігу реакції захоплення нуклідами ^{10}B або ^{157}Gd теплових нейтронів, попередньо накопичених у клітинах пухлин [27–30]. Результатом взаємодії ізотопів із тепловими нейтронами є виникнення значного цитотоксичного ефекту, зумовленого впливом продуктів ядерної реакції на ракові клітини. Найважливішою перевагою НЗТ, в порівнянні з традиційною променевою, є поліпшення вибірковості.

Однак, запропоновані на сьогодні препарати для НЗТ мають молекулярну форму і, відповідно, низку недоліків. Серед них особли-

во виділяються: необхідність використання високих доз нейтронно-захопних агентів, їх значна токсичність, труднощі селективного накопичення в пухлинах.

Цим недолікам можна запобігти, скориставшись наноконструкціями на основі магнеточутливих наночастинок магнетиту, модифікованих сполуками Бору та Гадолінію [18, 31]. Такі наноконструкції можуть бути придатними для створення нових типів вискоелективних лікарських засобів НЗТ з додатковими функціями адресної доставки до органів-, пухлин- або клітин-цілей і депонування, гіпертермії, комбінованої T_1 -, T_2 -МРТ-діагностики та терапії в режимі реального часу.

В наш час серед новітніх метод лікування онкологічних та інфекційних захворювань шкіри інтенсивно розвивається фотодинамічна терапія (ФДТ) — метода, що базується на застосуванні світлочутливих речовин-фотосенсибілізаторів (у тому числі барвників), причому найчастіше — видимого світла певної довжини хвилі [32, 33].

Барвник вводиться в організм, як правило, внутрішньовенно, але може застосовуватися й аплікаційно або перорально. Речовини для ФДТ мають властивість вибіркового накопичення в пухлині чи інших цільових тканинах (клітинах), а потім уражені патологічним процесом тканини опромінують світлом із такою довжиною хвилі, яка відповідає максимуму поглинання барвника. Як джерело світла використовуються лазерні установки, що уможливають випромінювати світло певної довжини хвилі та високої інтенсивності. Поглинання молекулами фотосенсибілізатора квантів світла в присутності кисню приводить до фотохімічної реакції, в результаті якої молекулярний триплетний Оксиген перетворюється на синглетний, а також утворюється велика кількість високоактивних радикалів. Синглетний Оксиген і радикали викликають у клітинах пухлини некроз та/або апоптоз (це два варіанти загибелі клітин). ФДТ також призводить до порушення харчування та загибелі пухлини за рахунок пошкодження її мікросудин [33].

Однак, розроблені на сьогодні препарати і методики ФДТ мають значні недоліки, серед яких зазначимо можливості лікування неглибоко локалізованих пухлин, необхідність використання високих доз фотосенсибілізаторів, їх токсичність, труднощі селективного накопичення в уражених середовищах тощо.

Багатьох із вказаних недоліків можна уникнути, використовуючи магнеточутливі НК, що містять компоненти для ФДТ та здатні виконувати функції адресної доставки до органів або клітин-цілей, накопичення і депонування в них, в тому числі в комбінаціях з препаратами інших механізмів дії, а також діагностики в режимі реального часу [31].

В наш час проводяться інтенсивні дослідження з метою розробки новітніх магнетних сорбційних матеріалів та інноваційних техно-

логій їх створення та використання.

Так, у сучасній традиційній онкотерапії при застосуваннях хеміотерапевтичних засобів виникають особливо гострі токсикоалергічні реакції організму. Тому пошук шляхів адсорбційної детоксикації організму після онкотерапії також є актуальним завданням. Воно може бути вирішене, зокрема, шляхом створення високо-ефективних біосумісних нанокондитивних магнеточутливих матеріалів сорбційного механізму дії медичного та біологічного призначення для післятерапевтичного відновлення здоров'я пацієнтів шляхом вилучення токсичних лікарських препаратів та їх метаболітів з організму навіть за низьких концентрацій. Магнеточутливі нанокондитиви можуть використовуватись як імуносорбенти, для деконтамінації вірусів, імуноаналізи, сепарації клітин і т.п. [31].

До актуальних в галузях технічних та екологічних застосувань відносяться розділення, концентрування та збір рідкісних і дорогісних металів, видалення та утилізації токсичних домішок, радіоактивних нуклідів тощо. Для вирішення зазначених завдань можуть бути перспективними магнеточутливі адсорбенти і методи магнетної сепарації.

Важливими залишаються розробки та удосконалення метод магнетної діагностики наносистем, наприклад, знаходження розподілу за розмірами наночастинок в ансамблях, розмірних параметрів нанокондитивів складної оболонкової будови, за експериментальними вимірюваннями кривої магнетування. Його успішне вирішення може розвинути можливості сучасної магнетної гранулометрії та відкрити шлях до оптимізації елементів наноархітектури, що складають багатокомпонентну оболонкову структуру НК, побудовану на суперпарамагнетних нанорозмірних носіях, в тому числі, у складі магнетних рідин. Тому, виходячи з викладеного можна стверджувати, що актуальними є дослідження можливості застосування підходів, використаних в [34, 35], які ґрунтуються на Ляндевеновій теорії парамагнетизму, до опису нанокондитивів з суперпарамагнетними ядрами і складними оболонковими структурами різної хемічної природи та магнетних рідин на їх основі, перспективних для застосування в онкології.

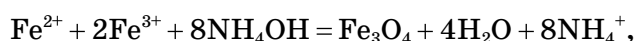
Зазначимо, що наведені вище напрями досліджень та підходи до наукових розробок в минулому десятилітті виконувалися та реалізовані в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України [36–42]. Їх результати, зокрема, стали основою створення нової вітчизняної магнеточутливої форми онкологічного лікарського засобу «Фероплат», яка перебуває на стадії практичного впровадження і вперше експериментально обґрунтована в Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України. Крім того, розроблено ряд перспективних для практичного впровадження поліфункціональних магнеточутливих носіїв та

нанокомполитів із заданими властивостями для адресної доставки лікарських засобів різних механізмів дії, магнетокерованих адсорбентів широкого функціонального призначення (для деконтамінації вірусів із плазми крові людини, посттерапевтичного відновлення хворих після хеміотерапії, збору дорогоцінних і рідкісних елементів з технологічних розчинів); середовищ, покриттів і поверхонь із заданими електрофізичними параметрами в актуальних діяпазонах електромагнетного спектра.

Метою даної роботи є огляд досліджень, виконаних в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, присвячених вивченню магнетних властивостей поліфункціональних нанокомполитів для технічних, екологічних та медичних застосувань, виготовлених на основі нанорозмірних однодоменних суперпарамагнетних наночастинок різної хемічної природи, та розвиток концепції створення магнеточутливих нанокомполитів з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями медико-біологічних нанороботів.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Нанорозмірний магнетит одержували методом хемічної конденсації, запропонованою Елмором згідно з реакцією:



в основі якої є швидке осадження солей дво- і тривалентного Феруму концентрованим водним розчином аміаку.

Рентгенофазову аналізу (РФА) наноструктур виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 (випромінення CuK_α з ніклевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом–Брентано). Середній розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найінтенсивнішої лінії згідно з Шерреровим рівнянням.

Для вивчення морфології поверхні і розподілу НЧ за розмірами використовували їх дисперсії у воді. Розміри та форму НЧ визначали методами електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп (РЕМ) JEM100CX-II, просвітлювальний електронний мікроскоп (ПЕМ) Transmission Electron Microscope (ТЕМ) JEOL 2010 та JEM-2100F (Японія)).

Атомну силову мікроскопію (АСМ) виконували за допомогою приладу NanoScope-300 (Digital Instruments, США).

Петлі гістерези магнетного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнетометра фонерівського типу за кімнатної температури. Опис приладу і методика вимірювання наведено в [43]. Розмагнетовані НК частинки (НКЧ) для виключення магнетної диполь-дипольної взаємодії розподіляли в матриці парафіну з об'ємною концентрацією $\cong 0,05$. Для порівняння вико-

ристовували матеріали з відомим значенням питомої намагнетованості насити (σ_s): тестований зразок ніклю і НЧ Fe_3O_4 (98%) виробництва фірми Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (USA). Похибка вимірювання σ_s по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2,5%.

Питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) зразків визначали методом термодесорбції азоту на приладі KELVIN 1042 фірми COSTECH Instruments. Середній розмір НЧ і НК частинок оцінювали за формулою $D_{\text{ВЕТ}} = 6/(\rho S_{\text{ВЕТ}})$, де ρ — густина матеріалу НЧ, $S_{\text{ВЕТ}}$ — значення питомої площі поверхні, розрахованої за теорію полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (ВЕТ). При розрахунках вважали, що посадочна площа молекули азоту за температури у 77,4 К становить $0,162 \text{ нм}^2$.

Дослідження стану поверхні нанодисперсних зразків здійснювали методами ІЧ-спектроскопії (Фур'є-спектрометр «Perkin Elmer», модель 1720X) і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) за допомогою електронного спектрометра ЕС-2402 з енергоаналізатором РНОIBOS-100-SPECS ($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6 \text{ еВ}$, $P = 200 \text{ Вт}$, $p = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$), йонною гарматою IQE-11/35 і джерелом повільних електронів FG-15/40 для компенсації зарядки поверхні діелектриків.

Вимірювання оптичної густини (D) та спектрів поглинання здійснено методами спектрофотометричної аналізи (Spectrometer Lambda 35 UV/Vis Perkin Elmer Instruments).

Для розрахунку концентрації гідроксильних груп на поверхні наноструктур використовували методу диференційної термічної аналізи (ДТА) в поєднанні з диференційною термогравіметричною аналізою (ДТГА). Реєстрацію термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500D фірми МОМ (Угорщина) в інтервалі температур 20–1000°C за швидкості нагрівання у 10 град/хв.

3. ТЕОРЕТИЧНІ ПІДХОДИ ДО ОПИСУ МАГНЕТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ

3.1. Магнетні властивості ядер НК

Із теорії мікромагнетизму [44–46] слідує, що є, принаймні, три характерні розміри, які визначають поведінку магнетних моментів всередині частинки. Перший — це радіус однодоменности, нижче якого при відсутності зовнішнього поля стан з однорідною намагнетованістю має вільну енергію меншу, ніж будь-який інший стан з яким би то не було неоднорідним розподілом намагнетованості. Другий — це радіус абсолютної однодоменности (R_0), нижче якого стан однорідної намагнетованості не може бути зруйнований зовнішнім магнетним полем в процесі перемагнетування частинки. За

умови слабкої кристалографічної анізотропії ($K \ll M_s^2$, де K — константа кристалографічної анізотропії, M_s — намагнетованість насити) абсолютно однодоменими будуть частинки з радіусом:

$$R < R_0 = \frac{D_0}{2} = \frac{0,95}{J_s} \left[\frac{10cA}{a_0 N_R} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

де R_0 , D_0 — радіус і діаметер абсолютно однодоменої частинки відповідно, N_R — розмагнетувальний фактор однодоменого еліпсоїда уздовж малої осі (для кулі $N_R = 4\pi/3$, для сильно витягнутого еліпсоїда $N_R = 2\pi$), a_0 — параметер ґратниці, $c = 0,5, 1, 2$ — для простої кубічної, ОЦК- і ГЦК-ґратниць відповідно, A — обмінна енергія (при розрахунках вважали $A = k_B\theta_f/5$), θ_f — феромагнетна точка Кюрі.

Третім характерним розміром є максимальний радіус, за якого частинка знаходиться у суперпарамагнетному стані (R_b). Цей параметр залежить від температури системи. Якщо частинка має розміри менші, ніж цей радіус, то визначальний вплив на напрямок її повного магнетного моменту спричиняють теплові флюктуації.

Характерний час теплових флюктуацій (τ_N) магнетного моменту однодоменої частинки з односною анізотропією за умови $KV/(k_B T) \geq 1$ визначається Неєлевою формулою [47]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}} V}{k_B T}\right), \quad (2)$$

де $\tau_0 = \text{const} = 10^{-9} - 10^{-13}$ с — у першому наближенні характерний час Ларморової прецесії магнетного моменту частинки у зовнішньому полі, K_{eff} — ефективна константа анізотропії, V — об'єм частинки, k_B — Больцманнова стала, T — температура.

З огляду на експоненційний характер залежності τ_N від V/T , було введено поняття температури блокування T_b , при якій виконується умова $\tau_m = \tau_N$ (τ_m — час мірвання магнетної характеристики):

$$T_b = \frac{K_{\text{eff}} V}{k_B \ln(\tau_m / \tau_0)} \quad (3)$$

і об'єму блокування V_b для суперпарамагнетного стану [48]:

$$V_b = \frac{k_B T \ln(\tau_m / \tau_0)}{K_{\text{eff}}}. \quad (4)$$

При $\tau_0 = 10^{-9}$ с $\tau_m = 100$ с з рівняння (4) знаходимо значення критичного діаметра переходу до суперпарамагнетного стану:

$$D_b = 2R_b = \left(\frac{6 k_B T}{\pi K_{\text{eff}}} 25,3 \right)^{1/3}. \quad (5)$$

В таблиці 1 наведено магнетні параметри та розраховані значення діаметрів абсолютно однодомених частинок заліза, ніклю, кобальту та магнетиту, які можуть бути використані як магнеточутливі ядра НК, та їхні критичні (блоковані) діаметри переходу до суперпарамагнетного стану за кімнатної температури при $\tau_0 = 10^{-9}$ с і $\tau_m = 100$ с.

Наприклад, частинка ніклю у формі сильно витягнутого ($b \geq 10a$) еліпсоїда обертання у полі, прикладеному уздовж малої осі (a), буде абсолютно однодоменною за умови, що її екваторіяльний діаметер менший за 49,5 нм. Сферична частинка ніклю є абсолютно однодоменною при $D < 60,7$ нм і суперпарамагнетною за умов $D < 24,3$ нм і $K_{\text{eff}} = 2|K_1|$ (зі зменшенням розмірів значення ефективної константи анізотропії, як правило, збільшується за рахунок, у тому числі, зростання поверхневої анізотропії).

З аналізу даних табл. 1 можна зробити висновок, що магнетні властивості однодомених ядер наноконкомпозитів істотно залежать від ефективної константи кристалографічної анізотропії та розмагнетувального фактора.

Літературні дані та наші власні дослідження свідчать, що суперпарамагнетні НЧ, які використовують у якості ядер для створення НК, мають приповерхневий «розмагнетований» шар, який істотно впливає на їх магнетні характеристики, зокрема, зменшує їх намагнетованість наситу. Задача визначення товщини вказаного шару

ТАБЛИЦЯ 1. Діаметри абсолютно однодомених частинок та критичні діаметри переходу до суперпарамагнетного стану деяких феро- і феримагнетиків різної форми при $T = 300$ К.

TABLE 1. Diameters of absolutely single-domain particles and critical diameters of transition into superparamagnetic state for some ferro- and ferrimagnetics of various shapes at $T = 300$ K.

Елемент, сполука	J_s^1 , Гс	θ_f , К	K_1^2 , 10^5 ерг·см $^{-3}$	$ K_{ }/J_s^2$	A , 10^{-14} , ерг	c	a^3 , нм	D_0 (розраховано за формулою (1)), нм	D_b (розраховано за формулою (5) при $K_{\text{eff}} = 2 K_1 $), нм
Fe	1714	1043	4,6	0,15	2,88	(ОЦК)	0,2866	17,2 ($N_R = 4\pi/3$) ⁵⁾ 14,1 ⁴⁾ ($N_R = 2\pi$) ⁶⁾	11,6
Co	1422	1604	41	2,02	4,42		$a = 0,2505$ $c = 0,4089$	— —	5,6
Ni	484,1	631	-0,5	0,21	1,74	2 (ГЦК)	0,3524	60,7 49,5	24,3
Fe ₃ O ₄	477,5	858	-1,0	0,43	2,36	2 (ГЦК)	0,8397	46,5 37,9	19,3

¹⁾ — намагнетованість наситу, ²⁾ — перша константа кристалографічної анізотропії, ³⁾ — постійна гратниця, ⁴⁾ — екваторіяльний діаметер, ⁵⁾ — куля, ⁶⁾ — сильно витягнутий еліпсоїд.

має принципове значення для узгодження експериментальних даних з Лянжевеновою теорією парамагнетизму, яка, в свою чергу, обґрунтовує методу магнетної ґранулометрії, яка спирається на взаємозв'язок магнетних і структурних властивостей наночастинки. Обґрунтування можливості визначення товщини «розмагнетованого» шару викладено нижче.

3.2. Взаємозв'язок магнетних та структурних властивостей НК

Якщо ефектами анізотропії можна знехтувати ($k_B T \gg KV$), орієнтація вектора намагнетованості окремих частинок випадковим чином змінюється під дією теплових флюктуацій. При цьому зникають ознаки феро- і феримагнетизму. Петля гістерези вироджується в одиночну криву, тобто коерцитивна сила стає рівною нулю, як і залишкова намагнетованість. В цьому випадку залежність намагнетованості від поля описується Лянжевеновою формулою:

$$M = M_s L \left(\frac{M_s V H}{k_B T} \right). \quad (6)$$

У разі розподілу частинок за розмірами, який визначається функцією $p(V)dV$ та при відсутності диполь-дипольної взаємодії між частинками, повна намагнетованість ансамблю із сумарним об'ємом частинок V_0 залежить від поля наступним чином:

$$M = M_s V_0 \int_0^{\infty} L \left(\frac{M_s V H}{k_B T} \right) p(V) dV. \quad (7)$$

Бін і Лівінґстон ввели поняття суперпарамагнетизму і запропонували модель дискретних орієнтацій, в якому вектор μ знаходиться основний час в енергетичному мінімумі, перехід в інший мінімум відбувається практично миттєво, а τ_N апроксимується виразом:

$$\tau_N = \tau_0 \exp(\Delta E / (k_B T)), \quad (8)$$

в якому при одноосьовій анізотропії $\Delta E = KV$, де K — константа анізотропії.

Браун молодший, вважаючи вектор μ безперервно рухомим під дією випадкових сил, розв'язав кінетичне рівняння типу Фоккера–Планка, в якому рівняння Ландау–Ліфшиця грало роль динамічного співвідношення, що визначало регулярну зміну вектора μ , і одержав асимптотичну формулу:

$$\tau_N = \tau_0 \sigma^{-1/2} \exp \sigma, \quad (9)$$

де $\sigma = KV/(k_B T) \geq 2$, а час загасання Ларморової прецесії

$$\tau_0 = M_s / (2\alpha\gamma K) \quad (10)$$

залежить від безрозмірного параметра загасання $\alpha = 10^{-2}$, який був визначений за шириною лінії природнього (тобто при $H = 0$) резонансного поглинання колоїдної суспензії ніклю у діетилфталаті, $\gamma \cong 1,757 \cdot 10^7 \text{ E}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ — гіромагнетне відношення для електрона (фактор спектроскопічного розщеплення $g = 2$).

Аароні поширив Браунів результат на випадок кубічної анізотропії. Слід сказати, що енергію природної кристалографічної анізотропії кубічного кристалу можна представити у вигляді нескінченного ряду $E_{an} = K_0 + K_1(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2) + K_2 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \dots$, де K_0 , K_1 , K_2 — константи кристалографічної магнетної анізотропії, які визначаються експериментально, α_x , α_y , α_z — напрямні косинуси вектора намагнетованости по відношенню до координатних осей, що збігаються з основними кристалографічними напрямками кубічної ґратниці кристалу. При $K_1 > 0$ и $|K_2| < |K_1|9/4$ легкими напрямками магнетування є $[100]$ (ребра куба), важкими — $[111]$ (діагоналі куба); при $K_1 < 0$ та $|K_2| < |K_1|9/4$ легкими є напрямки $[111]$, важкими — $[100]$.

Поняття суперпарамагнетизму, яке ввели Бін і Ливінґстон, стосувалося мікроскопічних магнетних частинок у твердій немагнетній матриці, розміри яких задовольняли умові $KV/(k_B T) < 1$, тобто умові вільного руху магнетного моменту (μ) в тілі частинки. В магнетних рідинах (МР) рух μ може здійснюватися разом з тілом частинки. Колоїдна частинка поряд з поступальним здійснює хаотичний обертальний рух. Характер обертання частинки в рідині визначається Броуновим часом обертальної дифузії [49]:

$$\tau_B = 3V_1 \eta / (k_B T), \quad (11)$$

де $V_1 = \pi/[6(d + 2\delta)^3]$, δ — товщина оболонки, η — в'язкість рідини.

При $\tau_N \ll \tau_B$ магнетний момент частинки релаксує за Неєловим механізмом (внутрішній суперпарамагнетизм), при $\tau_N \gg \tau_B$ — за Броуновим механізмом (зовнішній суперпарамагнетизм). Обидва механізми допускають релаксацію до рівноважного стану і приводять до однакової спостережуваної суперпарамагнетної поведінки частинки за Лянжевеновим законом.

Досягти задовільного суміщення експериментальної кривої магнетування з Лянжевеновою кривою вдається шляхом зменшення діаметра кожної частинки ансамблю на величину $2h_1$:

$$M = M_s V_0 \int_0^\infty p(V) L \left[\frac{M_s (d - 2h_1)^3 H}{6k_B T} \right] dV, \quad (12)$$

де $L(x) = \text{cth}x - 1/x$ — Лянжевеніова функція, V_0 — сумарний об'єм частинок ансамблю, $p(V)$ — густина логнормального розподілу НЧ за об'ємами.

Статистичну аналізу ПЕМ-зображень здійснювали за допомогою функції густини ймовірності логнормального розподілу об'ємів (v) ядер:

$$p(v, \sigma_{\ln v}, M(\ln v)) = \frac{1}{v\sigma_{\ln v}\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{\sigma_{\ln v}} \ln \frac{v}{M(\ln v)}\right]^2\right\}, \quad (13)$$

або їх діаметрів (d) [55]:

$$p(d, \sigma_{\ln d}, M(\ln d)) = \frac{1}{d\sigma_{\ln d}\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\ln d - M(\ln d)}{2\sigma_{\ln d}^2}\right\}. \quad (14)$$

Відмітимо, що для математичних очікувань діаметра та логаритму діаметра справедливе співвідношення [50]: $M(d) = \exp[M(\ln d) + (\sigma_{\ln d})^2/2]$. Стандартне відхилення $s = \sqrt{(n-1)^{-1} \sum_{i=1}^n (D_i - D_0)^2}$ відноситься до середнього квадратичного відхилення (СКВ), як $s/\sigma = [n/(n-1)]^{1/2}$, де $n/(n-1)$ — Бесселева поправка. При об'ємі вибірки $n > 55$ різниця між оцінками s і σ складає значення, менше 1% величини σ .

Авторами цілого ряду робіт, в тому числі, наприклад, роботи [51], були одержані і досліджені монодисперсні ансамблі НЧ магнетиту. На основі аналізу даних цих робіт у [43] було одержано емпіричну залежність намагнетованості наситу від діаметра НЧ магнетиту в області 4–42 нм:

$$M_s(d) = a - b \left[1 + \exp([d - c]/f)\right]^{-1}, \quad (15)$$

де $a = 430$ Гс, $b = 488$ Гс, $c = 6,5$ нм, $f = 3,0$ нм.

Одержана залежність уможливило здійснити суміщення теоретичної та експериментальної кривих $M(H)$ за допомогою параметрів розподілу $M(\ln V)$ і $\sigma_{\ln V}$ без введення «розмагнетованого» шару (тобто при $h_1 = 0$) за формулою:

$$M = M_s V \int_0^\infty p(V) L\left[\frac{M_s(d) V H}{k_B T}\right] dV, \quad (16)$$

де $M_s(d)$ розраховується за формулою (15).

На рисунку 1 наведено модель реальних частинок НК структури типу ядро–оболонка з багат шаровою оболонкою, що використову-

ються для одержання нових форм магнеточутливих онкологічних лікарських засобів (наприклад, магнетит/гідроксиапатит/доксорубіцин/олеат натрію/поліетиленгліколь). Сферичне ядро наноконструкції, тобто наночастинки (НЧ) магнетика (М), має діаметр $d = d_s + 2h_1$, де d_s — діаметр області НЧ магнетика з намагнетованістю насити, характерною для об'ємного матеріалу, а h_1 — товщина приповерхневого «розмагнетованого» шару магнетика. Далі від центру розташовані шари модифікатора поверхні магнетика (МД), іммобілізованого лікарського препарату (ЛП) і стабілізатора для функціонування в середовищі біологічної рідини (СТ), які мають товщини h_2, h_3, h_4 відповідно.

Користуючись моделлю (рис. 1), за результатами експериментальних вимірювань та розрахунків параметрів ансамблю наночастинок магнетика і сухих залишків магнетної рідини відповідного складу, визначали розміри шарів оболонки наноструктури М/МД/ЛП/СТ.

Густина НКЧ i -го інтервалу ρ_i^{1234} розраховували за формулами:

$$\rho_i^{12} = \alpha_2 \rho_1 + (1 - \alpha_2) \rho_2, \quad (17)$$

$$\rho_i^{123} = \alpha_3 \rho_i^{12} + (1 - \alpha_3) \rho_3, \quad (18)$$

$$\rho_i^{1234} = \alpha_4 \rho_i^{123} + (1 - \alpha_4) \rho_4, \quad (19)$$

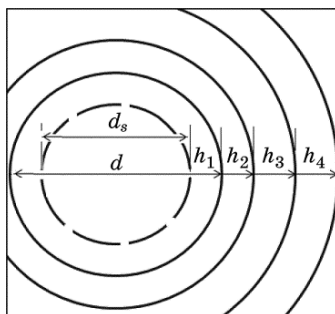


Рис. 1. Модель частинки НК з багатшаровою оболонкою: $d = d_s + 2h_1$ — діаметр сферичної НЧ магнетика, d_s — діаметр області НЧ магнетика з намагнетованістю насити, характерною для об'ємного матеріалу, h_1 — товщина приповерхневого «розмагнетованого» шару магнетика, h_2, h_3, h_4 — товщини шарів модифікатора, лікарського препарату та стабілізатора відповідно.

Fig. 1. Model of NC particle with the multilayer shell: $d = d_s + 2h_1$ is the diameter of a spherical magnetic nanoparticle (NP), d_s is the diameter of the area of magnetic NP with saturation magnetization as in a bulk material, h_1 is the thickness of surface 'demagnetized' layer of the magnetic, h_2, h_3, h_4 are the thickness of the layers of modifier, drug and stabilizer, respectively.

$$\text{де } \alpha_2 = (d_i / (d_i + 2h_2))^3, \quad \alpha_3 = \left(\frac{d_i + 2h_2}{d_i + 2h_2 + 2h_3} \right)^3 = \left(1 + 2d_i^{-1}h_3\alpha_2^{-\frac{1}{3}} \right)^{-3},$$

$$\alpha_4 = \left(\frac{d_i + 2h_2 + 2h_3}{d_i + 2h_2 + 2h_3 + 2h_4} \right)^3 = \left(1 + 2d_i^{-1}h_3\alpha_2^{-\frac{1}{3}}\alpha_3^{-\frac{1}{3}} \right)^{-3}, \quad \rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4 \text{ — гус-}$$

тини компонентів М, МД, ЛП і СТ відповідно, а ρ_i^{12} , ρ_i^{123} , ρ_i^{1234} — густини НК частинки i -го інтервалу розмірів складу М/МД, М/МД/ЛП і М/МД/ЛП/СТ відповідно.

При розрахунках вважали, що товщини шарів МД, ЛП, СТ були величинами постійними і не залежали від діаметра НЧ магнетика; розподіл за розмірами вихідних НЧ магнетика і в сухих залишках був ідентичним.

Об'єми НЧ магнетика розподілені у більшості випадків [52] логнормально. Середня густина ансамблю логнормально розподілених за об'ємами НЧ магнетика становить:

$$\rho_{\text{mean}} = \frac{\sum_{i=1}^k p_i \rho_i^{1234} d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4)^3}{\sum_{i=1}^k p_i d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4)^3}, \quad (20)$$

де p_i — густина ймовірності, розрахована за формулою (14), k — кількість інтервалів варіаційного ряду діаметрів.

Масову концентрацію магнетика в ансамблі НКЧ структури М/МД/ЛП/СТ розраховували за формулою:

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{calc}} = \frac{\rho_1 \sum_{i=1}^k p_i d_i^3}{\sum_{i=1}^k p_i \rho_i^{1234} d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4 - h_1)^3}, \quad (21)$$

питому площу поверхні ансамблю НКЧ — за формулою:

$$S_{\text{sp}}^{\text{calc}} = 6 \frac{\sum_{i=1}^k p_i d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4)^2}{\sum_{i=1}^k \rho_i^{1234} d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4)^3}. \quad (22)$$

Експериментальне значення масової концентрації магнетика в ансамблі НК структури М/МД/ЛП/СТ становить:

$$m_M^{\text{exp}} = \frac{\sigma_s^{\text{СЗМ/МД/ЛП/СТ}}}{\sigma_s^{\text{М}}} (\pm 2,5\%), \quad (23)$$

де $\sigma_s^{\text{СЗМ/МД/ЛП/СТ}}$ та σ_s^M — питомі намагнетованості наситу сухого залишку МР з дисперсним наповнювачем М/МД/ЛП/СТ і НЧ магнетика відповідно.

Криву магнетування ансамблю диполь–диполь-невзаємодійних частинок НК з розподілом $p(V)$ ядер за об'ємом представимо у вигляді:

$$M = \varphi_p V^{-1} \int_0^\infty p(V) \left[M_s v_c L \left(\frac{M_s v_c H}{k_B T} \right) + \chi v_{sh} H \right] dV, \quad (24)$$

де $V = v_c + v_{sh}$, $d_c = d - 2h_1$, $v_c = (d - 2h_1)^3 / 6$, $p(v_c, M(\ln v_c), \sigma_{\ln v_c})$ — густина логнормального розподілу ядер НК за об'ємами, $M(\ln v_c)$, $\sigma_{\ln v_c}$ — математичне очікування і стандартне відхилення $\ln v_c$, φ_p — об'ємна концентрація магнетика в МР, визначена за густиною МР, ρ_c , v_c , σ_s — густина, об'єм, питома намагнетованість наситу ядра відповідно, χ — магнетна сприйнятливність оболонки.

4. МАГНЕТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ НОСІЇВ — ЯДЕР НАНОКОМПОЗИТІВ: ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ

4.1. Типи носіїв та їх функції

Схему хемічного конструювання багаторівневої ієрархічної наноархітектури магнеточутливих наноконкомпозитів із функціями нанороботів, згідно зі сформульованою концепцією [13, 18], на сьогодні експериментально відпрацьовано за всіма основними технологічними етапами, реалізовано та всебічно перевірено на функціональність на прикладі медико-біологічних застосувань.

В якості першого рівня ієрархічної наноструктури, — вихідного матеріалу для хемічного конструювання поліфункціональних наноконкомпозитів, — обрано монодомений магнетит з розміром частинок у 8–50 нм. Відомо, що магнетит має біогенну природу і задовільно виводиться з організму. У цій схемі він може виконувати функції: магнеточутливого носія лікарських засобів; перетворювача енергії високочастотного магнетного поля зовнішнього джерела на теплову енергію з метою створення гіпертермічних зон та «автоматичного» вимикача теплового процесу; наночастинки з реакційноздатною поверхнею, що дає змогу реалізувати подальший дизайн заданої ієрархічної наноархітектури поліфункціонального наноконкомпозиту; джерела магнетного поля, яке може бути використане для терапевтичних впливів на клітинному та молекулярному рівнях, засіб контрастування в МРТ-діагностиці тощо.

Як бачимо, носій в структурі наноконкомпозиту має багато важливих функцій, тому від його вибору та оптимізації, в значній мірі,

залежить успіх побудови багаторівневої ієрархічної наноархітектури, що має задані властивості.

Виходячи з викладеного можна стверджувати, що завдання синтезу магнеточутливих носіїв для поліфункціональних наноконкомпозитів є актуальним та потребує всебічного наукового обґрунтування. Тому нами розроблено методики синтезу різних типів перспективних нанорозмірних магнеточутливих носіїв, зокрема в суперпарамагнетному стані, та вивчено їхні властивості. Зокрема, досліджено системи на основі металів Fe [53], Co [54, 55], Ni [54–58], феритів [9], наприклад, Fe_3O_4 [59], MnFe_2O_4 [60], NiFe_2O_4 [61], CoFe_2O_4 [62], GdFe_2O_4 [63], твердих розчинів в системах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [58], $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [61], $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [62], $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [64] тощо. Змінюючи їх тип і варіюючи хемічний склад можна задовольнити багатьом вимогам, що висувуються при створенні поліфункціональних наноконкомпозитів з наперед заданим комплексом властивостей.

Слід зазначити, що завдання виготовлення поліфункціональних НК для конкретно визначеного призначення потребує старанного вибору вихідного носія та його оптимізації за розмірами, фізико-хемічними властивостями, реакційною здатністю поверхні тощо. На цей час серед відомих типів носіїв широкого застосування набув нанорозмірний магнетит, способи виготовлення й унікальні властивості якого добре вивчені та задовольняють багатьом вимогам. Тому в подальшому ми більш детально зупинимося на розгляді магнетиту як перспективного матеріалу для синтезу носіїв і створення на їх основі поліфункціональних магнеточутливих НК.

Зазначимо також, що викладені нижче підходи мають, крім наукового, методичне значення і можуть бути використані при створенні та дослідженні властивостей носіїв інших типів.

4.2. Властивості магнетиту

Магнетит кристалізується в структурі оберненої шпінелі, яку можна розглядати як кубічну майже щільну упаковку йонів Оксигену радіусом $r(\text{O}^{2-}) \cong 1,36 \text{ \AA}$. Всі йони Fe^{2+} і половина йонів Fe^{3+} знаходяться в октаедричних пустотах В (мають сусідами шість атомів Оксигену), друга половина йонів Fe^{3+} — в тетраедричних пустотах А (в оточенні чотирьох атомів Оксигену). Нижче феромагнетної точки Кюри $\theta_f \cong 585^\circ\text{C}$, магнетні моменти йонів Fe^{3+} , які знаходяться у вузлах магнетних підґратниць А і В, спрямовані антипаралельно. Напрямки магнетних моментів в елементарній комірці магнетиту можна представити у такому вигляді: $(\text{Fe}^{3+\rightarrow})[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+\leftarrow}]\text{VO}_2$. Магнетний момент «молекули» Fe_3O_4 при $T \rightarrow 0 \text{ K}$ становить $\cong 4,1\mu_B$. Постійна ґратниці (a) Fe_3O_4 становить $8,393\text{--}8,396 \text{ \AA}$, густина магнетиту (ρ) за рентгенівськими даними складає $\cong 5,238 \text{ г/см}^3$, щільність заповнення простору аніонами $\cong 74\%$, кисневий параметер $u =$

$= 0,379 \pm 0,001$ ($u = 3/8 = 0,375$ відповідає ідеальній кубічній упаковці). Радіуси вписаних сфер у тетра- й октаедричні пустоти можна розрахувати за значеннями a , u , $r(\text{O}^{2-})$. Елементарна комірka складається з восьми «молекул» Fe_3O_4 , містить 32 пустоти типу B і 64 — типу A . При температурі $T_v \cong 119$ К в магнетиті відбувається Вервеїв перехід — структурний фазовий перехід першого роду, що супроводжується збільшенням на два порядки електроопору, аномалією питомої теплоємності та зміною поблизу точки переходу ($\cong 130$ К) знаку константи магнетної кристалографічної анізотропії. За температур вищих від T_v йони Fe^{3+} і Fe^{2+} випадково розподілені в пустотах B . Однак при охолодженні магнетиту нижче T_v валентності катіонів упорядковуються (у шаховому порядку), симетрія ґратниці знижується до триклинної (ґратниця стискається на $\cong 0,03\%$ в напрямку c , на $\cong 0,07\%$ — в напрямку a і видовжується на $\cong 0,06\%$ в напрямку b).

Монокристал магнетиту за температури 300 К характеризується $\sigma_s \cong 92$ Гс·см³/г, яка наближається до величини $\cong 98$ Гс·см³/г при $T \rightarrow 0$ К. Практично завжди, згідно з експериментальними даними, спостерігається зменшення значення σ_s частинок магнетиту по мірі зменшення їх діаметра. Наприклад, у прикладеному полі $H \cong 10$ кЕ σ НЧ Fe_3O_4 з $d_0 = 4,8$ нм, стабілізованих діетиленгліколем ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$), розподілених в матриці з парафіну (5% ваг.), становить $\cong 50$ Гс·см³·г⁻¹, $\sigma(H = 50$ кЕ) $\cong 58$ Гс·см³·г⁻¹ при $T = 300$ К і $\sigma(H = 10$ кЕ) $\cong 71$ Гс·см³·г⁻¹, $\sigma(H = 50$ кЕ) $\cong 75$ Гс·см³·г⁻¹ при $T = 5$ К [65]. В роботі [51] показано, що НЧ Fe_3O_4 з $d < 50$ нм за температури 300 К є абсолютно однодоменими (намагнетованість НЧ при будь-яких значеннях і напрямках магнетного поля залишається однорідною по всьому об'єму), а також проведено аналізу літератури й одержано підгінну криву питомої намагнетованості наситу монодисперсій магнетиту, справедливу в області 4 нм $\leq d_0 \leq 40$ нм:

$$\sigma_s = \rho^{-1} \{a - b [1 + \exp([d_0 - c]/f)]^{-1}\}, \quad (25)$$

де $\rho = 5,238$ г/см³, $a = 430$ Гс, $b = 488$ Гс, $c = 6,5$ нм, $f = 3,0$ нм.

Час релаксації τ магнетного моменту μ однодоменної частинки з одноосною анізотропією вперше одержав Л. Неель:

$$\frac{1}{\tau_N} = f_0 \exp \left[\left(\frac{-V J_s H_k}{2k_B T} \right) \left(1 - \frac{H}{H_k} \right)^2 \right], \quad (26)$$

де f_0 — частотний фактор ($f_0 \cong 10^9$ Гц), V — об'єм частинки, J_s — намагнетованість наситу, H_k — внутрішня коерцитивна сила, $k_B = 1,38062 \cdot 10^{-16}$ ерг/град — Больцманнова стала, T — температура.

Монокристал Fe_3O_4 при 293 К має $K_1 = -1,07 \cdot 10^5$ і $K_2 = -0,28 \cdot 10^5$ ерг/см³; отже, в ньому легкими є напрямки [111], важкими —

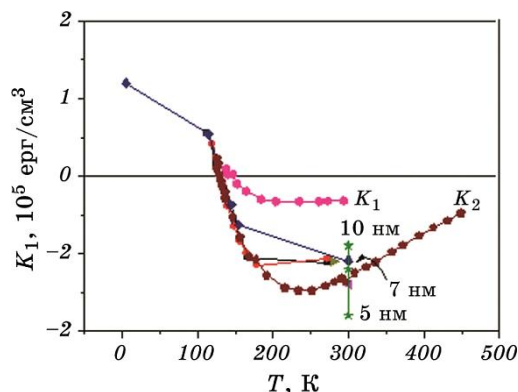


Рис. 2. Температурні залежності констант K_1 , K_2 масивного монокристалу магнетиту і значення K_1 наночастинок різного розміру за різних температур згідно даних [66].

Fig. 2. Temperature dependences of K_1 , K_2 constants for a massive magnetite monocrystal and K_1 value for nanoparticles of different sizes at various temperatures according to data [61].

[100]. При охолодженні кристалу нижче T_V анізотропія стає одноосною з легким напрямком [001]. Якщо ефективну енергію анізотропії невзаємодійної однодоменної частинки представити у вигляді $E_{an} = K_v V + K_s S$, де K_v , K_s — відповідно, одноосна об'ємна та поверхнева анізотропії, V , S — відповідно, об'єм і площа поверхні частинки, тоді для сферичної частинки діаметром d матимемо: $K = K_v + 6K_s/d$. Автори [65] досліджували ансамблі частинок магнетиту з d_0 (за даними ПЕМ) 5,1 нм ($\sigma_d = 0,42$ нм), 7,0 нм ($\sigma_d = 0,58$ нм) і 10,5 нм ($\sigma_d = 0,60$ нм) в полімерних оболонках і визначили значення їх K (рис. 2) за рівнянням для одноосної анізотропії: $M(H) = M_s(T)[1 - k_B T / (M_s(T) V H) - 4K^2 / (15M_s(T)^2 H^2)] + \chi_0 H$, де χ_0 — магнетна сприйнятливність при високих полях. На рисунку 2 представлено температурні залежності констант кристалографічної магнетної анізотропії K_1 і K_2 масивного монокристалу магнетиту та значення K_1 для наночастинок різного розміру при різних температурах за даними [66].

На рисунку 3 зображено залежність діаметра блокованої частинки магнетиту ($K = 1,4 \cdot 10^5$ ерг/см³) при $T = 300$ К від логаритму τ_m , обчислена за формулою (4), на вставці — полігон відносних частот діаметрів наночастинок магнетиту синтезованого нами ансамблю за температури 20°C (M20).

За даними експериментальних досліджень [35], частинки ансамблю M20 діаметром $4,5 \text{ нм} \leq d \leq 20,0$ нм при $\tau_m \geq 10$ с знаходяться в суперпарамагнетному стані. Однією з причин існування коерцитивної сили $H_c \cong 65$ Е, характерної для невзаємодійних і таких, що не

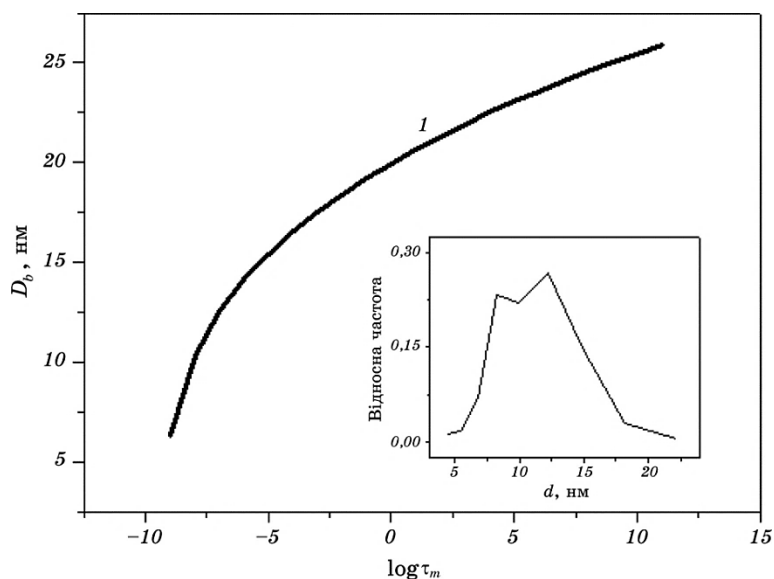


Рис. 3. Залежність діаметра блокованої частинки магнетиту ($K = 1,4 \cdot 10^5$ ерг/см³) при $T = 300$ К і $\tau_m = 10$ с від логаритму часу міряння. На вставці: полігон відносних частот діаметрів частинок ансамблю М20.

Fig. 3. Dependence of diameter of a blocked magnetite particle ($K = 1.4 \cdot 10^5$ ерг/см³) at $T = 300$ К and $\tau_m = 10$ s on the logarithm of measuring time. On insertion: polygon of relative frequencies for diameters of the particles of M20 ensemble.

мають обертальних і поступальних ступенів вільності, НЧ ансамблю М20, ймовірно, є наявність ($\cong 2\%$ від загального числа) частинок діаметром $20,0 \leq d \leq 22,0$ нм. Слід зазначити, що вони займають $\cong 16\%$ сумарного об'єму частинок ансамблю.

4.2.1. Вплив температури реакційного розчину на статистичні характеристики ансамблів НЧ магнетиту

З метою встановлення оптимальних умов синтезу нанорозмірного магнетиту важливо з'ясувати вплив температури реакційного розчину на розподіли параметрів його наночастинок в одержаних ансамблях. Досліджували ансамблі НЧ магнетиту, одержані відповідно до Елморової реакції, за молярного співвідношення іонів $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$.

В роботі [67] Елморову реакцію при зазначеному співвідношенні катіонів проводили за кімнатної температури при різних фіксованих значеннях молярної концентрації іонів Fe^{2+} від 0,05 до 0,25 М і одержували НЧ Fe_3O_4 з середнім значенням діаметра (d_0) від $10,0 \pm$

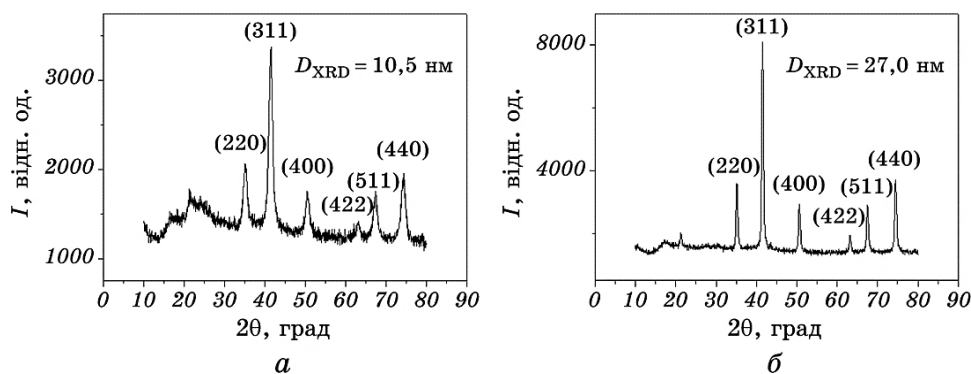


Рис. 4. Дифрактограми зразка М20 (а) і зразка для порівняння Fe_3O_4 (98%) (б).

Fig. 4. Diffractograms for specimen M20 (a) and Fe_3O_4 (98%) specimen for comparison (b).

$\pm 2,8$ нм до $14,6 \pm 3,2$ нм. Авторами [51] при фіксованих температурах реакційного розчину 20 і 50°C за молярної концентрації йонів Fe^{2+} , рівної 0,1 М, синтезовано ансамблі наночастинок магнетиту М20 і М50 зі значеннями d_0 10,8 і 9,8 нм відповідно.

На рисунку 4, а наведено дифрактограму зразка М20, на рис. 4, б — зразка для порівняння Fe_3O_4 (98%), а також значення D_{XRD} . Середній розмір D_{XRD} кристалітів визначали по ширині відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з Шерреровим рівнянням. Дифракційні максимуми відповідають кристалічній фазі магнетиту (JCPDS file, No. 19-0629).

У більшості випадків суміщення теоретичної та експериментальної кривих $M(H)$ здійснювали шляхом варіювання значень $M(\ln\nu)$, σ_{inv} і товщини «розмагнетованого» шару h_1 , який, зазвичай, приблизно дорівнював сталій ґратниці. Аналіза виду розподілу НЧ може слугувати засобом для перевірки гіпотез щодо характеру росту кристалів в процесі хемічної конденсації. Формування НЧ у більшості випадків йде шляхом двох процесів: послідовного або (і) паралельного росту. При випадковому характері взаємодій між НЧ, вірогідно, послідовному росту відповідає нормальний (Гаусів) розподіл НЧ за розмірами, в той час як паралельному — логнормальний.

Згідно з емпіричними функціями ймовірності, розподіл за діаметрами ансамблю М20 є близьким до логнормального (тобто маємо нормально розподілені логаритми діаметрів частинок), а для М50 розподіл є майже нормальним.

На рисунку 5, а наведено ПЕМ-зображення ансамблю НЧ М20. На вставках рис. 5, а зображено: верхня — гістограма розподілу ча-

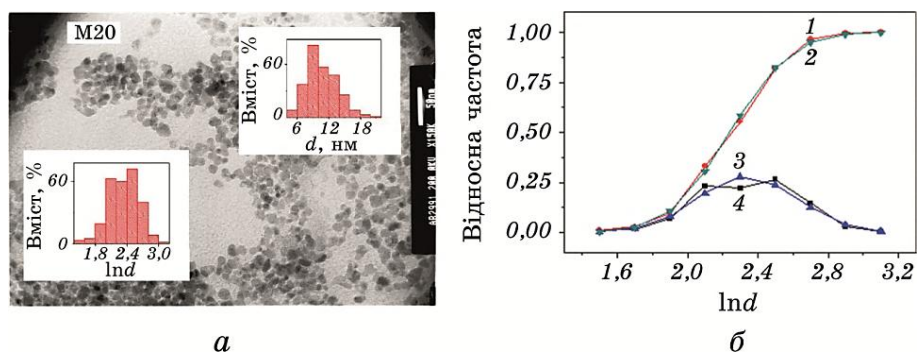


Рис. 5. ПЕМ-зображення ансамблю M20 (а), де на вставках наведено гістограми розподілу частинок ансамблю M20: верхній — за діаметрами, нижній — за логаритмом діаметрів; б — нормальна функція ймовірності (крива 1), емпірична функція ймовірності (крива 2), густина ймовірності (крива 3), полігон відносних частот логаритмів діаметрів (крива 4) ансамблю M20.

Fig. 5. TEM image of M20 ensemble (a) with insertions containing histograms of particle distribution in M20 ensemble: upper — on diameters, lower — on logarithm of diameters; б — normal probability function (curve 1), empiric probability function (curve 2), probability density (curve 3), polygon of relative frequencies for logarithm of diameters (curve 4) of M20 ensemble.

стинок ансамблю M20 за діаметрами, нижня — за логаритмами діаметрів. Об'єм вибірки складає 271.

На рисунку 5, б зображено нормальну функцію ймовірності (1), емпіричну функцію ймовірності (2), функцію густини ймовірності (3) та полігон відносних частот логаритмів діаметрів частинок ансамблю M20.

У таблиці 2 наведено статистичні параметри ансамблів M20 (рис. 6, а) і M50 (рис. 6, б), взятих з ПЕМ-зображень відповідних зразків: N — об'єм вибірки, d_0 і $(\ln d)_0$ — середні арифметичні значення діаметра та логаритму діаметра, σ_d і $\sigma_{\ln d}$ — СКВ діаметра і логаритму діаметра відповідно.

Наведені дані свідчать, що збільшення температури реакційного розчину при Елморовій реакції з 20 до 50°C приводить до зменшен-

ТАБЛИЦЯ 2. Статистичні параметри ансамблів НЧ M20 і M50.

TABLE 2. Statistic parameters for M20 and M50 NP ensembles.

Ансамбль (зразок)	n	d_0 , нм	σ_d , нм	$\ln d_0$	$\sigma_{\ln d}$
M20	271	10,78	2,93	2,34	0,28
M50	256	9,76	2,91	2,23	0,30

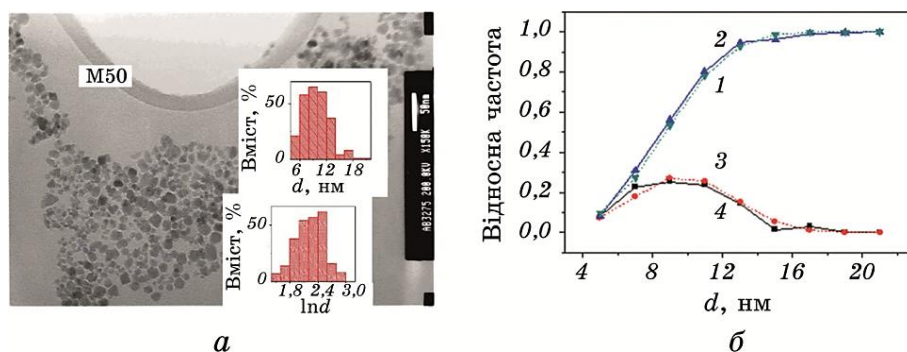


Рис. 6. ПЕМ-зображення ансамблю М50 (а), де на вставках наведено гістограми розподілу частинок ансамблю М50: верхній — за діаметрами, нижній — за логаритмом діаметрів; б — крива 1 — нормальна функція ймовірності, крива 2 — емпірична функція ймовірності, крива 3 — густина ймовірності, крива 4 — полігон відносних частот логаритмів діаметрів ансамблю М50.

Fig. 6. TEM image of M50 ensemble (a) with insertions containing histograms of particle distribution in M50 ensemble: upper — on diameters, lower—on logarithm of diameters; б—curve 1 is normal probability function, curve 2—empiric probability function, curve 3—probability density, curve 4—polygon of relative frequencies for logarithm of diameters of M50 ensemble.

ня середнього розміру синтезованих НЧ і зміни виду їх розподілу за розмірами з логнормального до нормального, що, вірогідно, є результатом зміни характеру росту кристалів в процесі хемічної конденсації.

Варто зазначити, що використання «кріохемічної» технології синтезу нанорозмірного магнетиту (температура синтезу $< -40^{\circ}\text{C}$) уможливило одержати ансамблі частинок з середнім розміром > 30 нм та зменшити їх розкид за розмірами [68].

Аналіза розподілів за розмірами наночастинок магнетиту може слугувати засобом для перевірки гіпотез про характер їх росту в процесі хемічної конденсації. Частинки ансамблю М20 розподілені практично логнормально. Наночастинки магнетиту за температури 300 K з $d < 50$ нм є абсолютно однодоменими: намагнетованість будь-якої частинки при будь-яких значеннях і напрямках магнетного поля залишається однорідною по всьому її об'єму. Характерний час теплових флюктуацій (τ_N) магнетного моменту однодоменої частинки з односною анізотропією за умови $KV/(k_B T) \geq 1$ визначали за Неелевою формулою (2). Значення τ_N швидко зростає зі збільшенням об'єму частинки. Наприклад, при $\tau_0 = 10^{-9}$ с, $K_{\text{ан}} = 1,4 \cdot 10^5$ ерг/см³ і $T = 300\text{ K}$ τ_N становить $4,4 \cdot 10^{-9}$, $2,0 \cdot 10^{-3}$ і $10,0$ с для частинок діаметрами 9,4, 20,0 і 23,4 нм відповідно.

Коефіцієнти анізотропії характеризують енергію, необхідну для

повороту магнетного моменту кристалу магнетиту від «легкого» напрямку [111] до «важкого» [100]. Монокристал Fe_3O_4 при 293 К має першу константу анізотропії $K_1 = -1,07 \cdot 10^5$ ерг/см³. Ефективну енергію анізотропії невзаємодійних однодомених частинок можна представити у вигляді $E_{\text{ан}} = K_v V + K_s S$, де K_v, K_s — відповідно, одноосна об'ємна та поверхнева анізотропії, V, S — відповідно, об'єм і площа поверхні частинки. Тоді для сферичної частинки діаметра d константа анізотропії $K_{\text{ан}} = K_v + 6K_s/d$. Автори [65] дослідили ансамблі частинок магнетиту середніх розмірів від 5,1 нм ($\sigma_d = 0,42$ нм) до 10,5 нм ($\sigma_d = 0,60$ нм) у полімерних оболонках. В області розмірів частинок 5–13 нм експериментально зі значень температури блокування T_b було знайдено величину $K_{\text{ан}} = K_{\text{ан}}(d) = (0,02 + 6p/d) \cdot 10^5$ ерг/см³, де $p = 1,5 \cdot 10^{-7}$ см. Температура T_b відповідає умові $t_{\text{вим}} = \tau_N$, де $t_{\text{вим}}$ — тривалість процесу мірвання намагнетованості. Якщо $t_{\text{вим}} = 100$ с і $\tau_0 = 10^{-9}$ с, то з формули (4) одержуємо $K_{\text{ан}} V / (k_B T_b) = \ln 10^{11} \cong 25,3$ и $T_b \cong K_{\text{ан}} V / (25,3 k_B)$. Наприклад, T_b НЧМ з $D_m = 10,5$ нм, $\sigma_d = 0,60$ нм) в оболонці з Na-карбоксиметилцелюлози з 13,4% мас. в зразку становить $\cong 154$ К; вище цієї температури характеристика перемагнетування зразків вироджується в плавну криву при повній відсутності гістерези.

Рівність характерних часів $\tau_N = \tau_B$ визначає критичний розмір (d^*) суперпарамагнетного стану частинки, зваженої в рідині в'язкостю η . Для НКЧ з $K_{\text{ан}} = 1,4 \cdot 10^5$ ерг/см³ і товщиною оболонки 1–2 нм в МР з $\eta = 0,07$ г·с⁻¹·см⁻¹ $d^* \cong 18$ нм при температурі у 300 К (рис. 7).

Для частинок заліза ($K_1 \cong 4,8 \cdot 10^5$ ерг/см³) і гексагонального кобальту ($K_1 \cong 4,5 \cdot 10^6$ ерг/см³) d^* дорівнює 8,5 і 4,0 нм відповідно при $T \cong 300$ К і $\eta = 0,01$ г·с⁻¹·см⁻¹. У магнетних рідинах, що містять частинки з $d > d^*$ (з $\tau_N > \tau_B$), рівноважна орієнтація магнетних моментів встановлюється переважно завдяки Броуновому обертанню частинок, тобто час релаксації $\sim \tau_B$ (виключаючи випадок сильних полів).

На рисунку 8 представлено полігони частот $\ln \tau_N$ и $\ln \tau_B$ частинок ансамблю М20 в МР ($\eta = 0,07$ Г·с⁻¹·см⁻¹) за різних значень $K_{\text{ан}}$ і δ .

Слід зауважити, що внутрішній стан твердої частинки можна вважати рівноважним при виконанні умов $\tau_N \gg \tau_B \gg \tau_0$, так як часу τ_B достатньо для загасання прецесії магнетного моменту і не достатньо для «розморожування» Неєлевого флюктуаційного механізму.

4.2.2. Визначення розподілу за розмірами і товщини «розмагнетованого» шару за формою кривих магнетування ансамблів НЧ Fe_3O_4

Визначення розподілу за розмірами і товщини «розмагнетованого» шару НЧ ансамблів за формою кривих магнетування може бути реалізовано за умови виключення їх диполь-дипольної взаємодії, наприклад, використанням при вимірюваннях рідких середовищ або немагнетних діелектричних матриць.

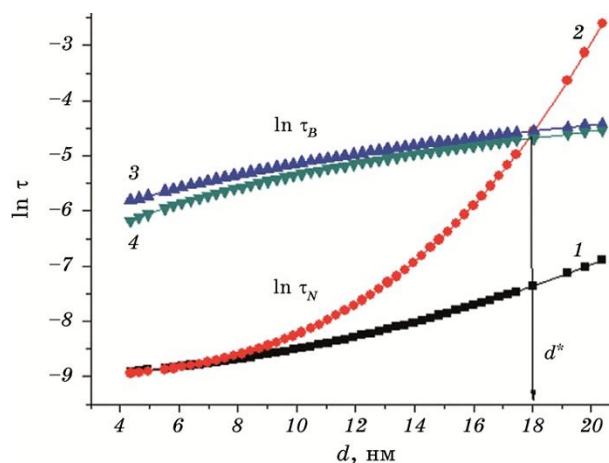


Рис. 7. Залежності логаритму Неєлевого ($K_{an} = K_{an}(d)$ (1), $K_{an} = 1,4 \cdot 10^5$ ерг/см³ (2)) і Броунного ($\delta = 2$ нм (3), $\delta = 1$ нм (4)) часів релаксації магнетного моменту від діаметра частинки; d^* — критичний діаметр частинки у МР, який задовольняє умові $\tau_N > \tau_B$.

Fig. 7. Dependences of the logarithm of Neel's ($K_{an} = K_{an}(d)$ (1), $K_{an} = 1.4 \cdot 10^5$ erg/cm³ (2)) and Brownian ($\delta = 2$ nm (3), $\delta = 1$ nm (4)) times of magnetic moment relaxation on diameter of a particle; d^* is a critical diameter of a particle in magnetic liquid (ML), which satisfies the condition $\tau_N > \tau_B$.

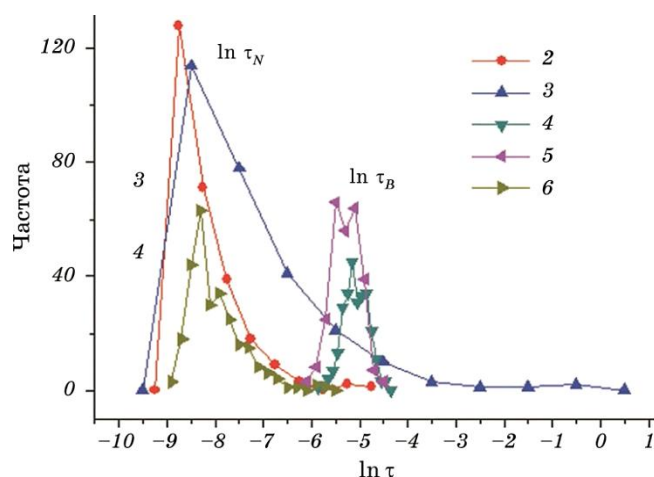


Рис. 8. Полігони частот $\ln \tau_N$ при значеннях $K_{an} = K_{an}(d)$ (6), а також рівних $1,4 \cdot 10^5$ (2), $1,9 \cdot 10^5$ (3) ерг/см³, та $\ln \tau_B$ при значеннях $\delta = 1$ (5), 2 (4) нм частинок ансамблю М20 в стані колоїдної рідини (300 К).

Fig. 8. Polygons of frequencies $\ln \tau_N$ at values $K_{an} = K_{an}(d)$ (6) and equal to $1.4 \cdot 10^5$ (2), $1.9 \cdot 10^5$ (3) erg/cm³ and $\ln \tau_B$ at values $\delta = 1$ (5), 2 (4) nm for M20 ensemble particles in the state of colloidal liquid (300 K).

При дослідженні статичних магнетних характеристик (час вимірювання складав $\tau_m \cong 100$ с) ансамблі НЧ Fe_3O_4 або сухі залишки (СЗ) їх магнетних рідин розподіляли з об'ємною концентрацією $\cong 0,05$ в парафіновій матриці для запобігання диполь-дипольної взаємодії. Питома намагнетованість наситу σ_s типових ансамблів НЧ Fe_3O_4 М20 при $T \cong 300$ К становила $62,6 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ ($\pm 2,5\%$) (рис. 9).

При використанні рідких середовищ зразки для досліджень на основі ансамблів НЧ створюють у вигляді розбавлених магнетних рідин — стійких суспензій, стабільність яких досягається за допомогою поверхнево-активних речовин (олеату натрію (Ol.Na), поліетиленгліколю (ПЕГ) тощо). Для досліджень зразків біомедичного призначення магнетні рідини найчастіше виготовляють з використанням у якості дисперсної фази води чи то фізіологічного розчину.

У роботі [34] підтверджено, що для полідисперсної МР на основі магнетиту узгодження експериментальної та теоретичної кривих магнетування можливе при припущенні наявності у частинок Fe_3O_4 складної магнетної структури, а саме, слабomagнетного приповерхневого шару товщиною $h_1 \cong 0,83$ нм (стала ґратниці магнетиту при 300 К складає $0,824$ нм). Виникнення вказаного шару пов'язується із хемічною взаємодією частинки з стабілізуючою поверхнево-активною речовиною. У [34, 35] встановлено, що розрахунки кривої магнетування МР на основі однодоменого Fe_3O_4 в рамках Лянжевенової теорії парамагнетизму задовільно узгоджуються з експериментальними результатами при припущенні, що намагнетованість наситу частинок магнетиту залежить від їх розмірів, а по експериментально виміряних розподілах наночастинок в ансамблі можна розрахувати криву магнетування МР на їх основі.

При зменшенні розмірів магнетних частинок, по-перше, зростає внесок поверхневих атомів, які мають менше координаційне число. Магнетні моменти поверхневих атомів дезорієнтуються [69] і пере-

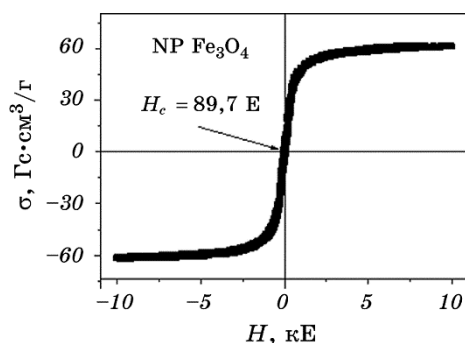


Рис. 9. Петля гістерези ансамблю НЧ Fe_3O_4 .

Fig. 9. Hysteresis loop for ensemble of Fe_3O_4 NP.

стають давати внесок в сумарний магнетний момент частинки. По-друге, поверхневі атоми адсорбують молекули з газової фази, при цьому d -орбіталі металу беруть участь в зв'язуванні адсорбату та виключаються з обмінної взаємодії. В результаті поверхневі атоми після адсорбції на них молекул також перестають давати внесок у сумарну намагнетованість частинки.

Для аналізу кривої магнетування МР, що містить суперпарамагнетні наночастинки, застосовано відоме рівняння [52]:

$$\frac{M(H)}{\varphi_p M_s} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i (d_i - 2h_1)^3 L\left(\frac{M_s H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (d_i - 2h_1)^3\right)}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^3}, \quad (27)$$

де $M(H)$ — намагнетованість МР у магнетному полі напруженістю H , M_s — намагнетованість наситу об'ємного магнетиту, φ_p — об'ємна концентрація твердої фази в МР, визначена за густиною МР, d_i , n_i — середній діаметер і кількість НЧ Fe_3O_4 в i -му інтервалі варіаційного ряду діаметрів, k — кількість інтервалів, h_1 — товщина «розмагнетованого» шару магнетиту, L — Лянжевеніа функція.

Відомо [52], що діаметри НЧ магнетиту, одержаного методом хемічної конденсації за кімнатної температури, розподілені за логнормальним законом. У дослідженій області розмірів ($d = 3\text{--}23$ нм) частинки однодоменого магнетиту за кімнатної температури в МР знаходяться в суперпарамагнетному стані. Магнетний момент НЧ Fe_3O_4 спонтанно переорієнтовується уздовж легких осей магнетування під впливом теплової енергії, а процес встановлення теплової рівноваги характеризується часом Неєлової релаксації магнетного моменту частинки і часом Броунової обертальної дифузії колоїдної частинки. Ансамбль частинок, що знаходяться в суперпарамагнетному стані, має безгістерезну криву перемагнетування і, отже, нульові значення коерцитивної сили (H_c) і залишкової намагнетованості (M_r). Зазначимо, що наведені особливості магнетування в основному спостерігаються експериментально і для зразків всіх типів МР, наповнених наноккомпозитами зі структурою ядро–оболонка різної складності, синтезованих нами на основі суперпарамагнетних ядер різної хемічної природи (ансамблі НЧ магнетиту та інших феритів, ніклю тощо), а також їх сухих залишків.

Досліджували водні магнетні рідини MR_1 , MR_1' та магнетні рідини на основі фізіологічного розчину (ФР): $\text{MR}_1(\text{ФР})$ – $\text{MR}_2(\text{ФР})$, а також їх сухі залишки (склад наведено в табл. 3).

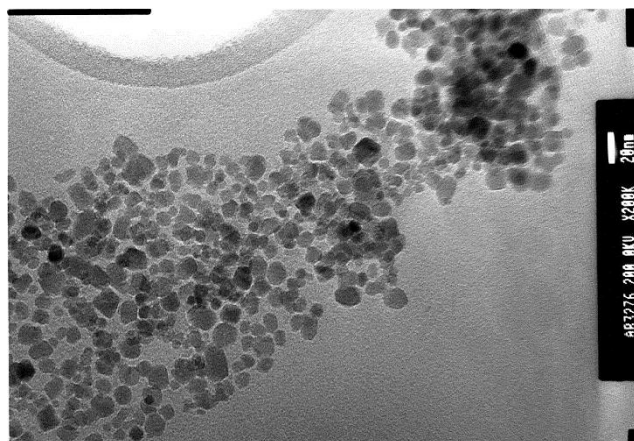
Суміщення експериментальних і теоретичних, розрахованих за формулою (27), петель гістерези зразків MR_1 , MR_1' , $\text{MR}_1(\text{ФР})$, $\text{MR}_1'(\text{ФР})$ відбувається при $h_1 \cong 0,83$ нм. Тобто зміна температури реакційного розчину в Елморівій реакції в межах $20\text{--}50^\circ\text{C}$ приводить до

ТАБЛИЦЯ 3. Магнетні рідини на основі води та фізіологічного розчину.**TABLE 3.** Magnetic liquids based on water and physiologic solution.

Зразок	Склад МР	Зразок	Склад МР
МР ₁	М20/Оl.Na@ПЕГ + Н ₂ О	МР ₁ (ФР)	М20/Оl.Na@ПЕГ + ФР
МР ₁ '	М50/Оl.Na@ПЭГ + Н ₂ О	МР ₁ '(ФР)	М50/Оl.Na@ПЭГ + ФР

зміни середнього розміру і виду розподілу вихідних НЧ за розмірами, але не впливає на товщину приповерхневого «розмагнетованого шару» НЧ магнетиту.

На рисунку 10 наведено ПЕМ-зображення частинок НК Fe₃O₄/Ol.Na, одержаних із ансамблю М20. Статистичне оброблення ПЕМ-зображення здійснювали за допомогою програми Get Data Graph Digitizer 2.24. Середнє значення діаметра $d_0 = (\sum_i n_i d_i) / N$ (і стандартного відхилення (s) діаметра) НЧ Fe₃O₄ для вибірки об'ємом $N = 271$ складало 10,77 нм ($s = 3,083$ нм), для логаритму діаметра — 2,33 ($s_{\ln d} = 0,298$), для логаритму об'єму — 6,37 ($s_{\ln V} = 0,894$). Нагадаємо, що стандартне відхилення відноситься до середньоквадратичного відхилення (СКВ — σ), як $[N/(N-1)]^{1/2}$ ($N/(N-1)$ — поправка Бесселя). При $N > 55$ практично немає різниці ($< 1\%$) між оцінками s і σ . Для математичного очікування діаметра частинки Fe₃O₄ $M(d)$ і логаритму діаметра $M(\ln d)$ справедливе співвідношення: $M(d) = \exp[M(\ln d) + (\sigma_{\ln d})^2 / 2]$ [50]. Розраховане за формулою (6) значення товщини «розмагнетованого» приповерхневого шару h_1 НЧ Fe₃O₄

**Рис. 10.** ПЕМ-зображення ансамблю частинок НК Fe₃O₄/Ol.Na (М20, $T \cong \cong 300$ К).**Fig. 10.** TEM image of ensemble of Fe₃O₄/Ol.Na NC particles (M20, $T \cong \cong 300$ K).

становить $\cong 0,83$ нм, що задовільно узгоджується з літературними даними [52].

Статистичне оброблення ПЕМ-зображень висушеної МР уможливило знайти математичне очікування логаритму об'єму $M(\ln V)$, СКВ логаритму об'єму ($\sigma_{\ln V}$) і густину вірогідності об'ємів ядер НЧ Fe_3O_4 (за формулою (13)).

На рисунку 11 наведено експериментальний і розрахований за формулою (14) розподіл за діаметрами ансамблю НЧ Fe_3O_4 , зображеного на рис. 7. Співставлення цих розподілів свідчить про подібність їх виду (логнормальні) та задовільний збіг середніх значень і стандартних відхилів розподілів.

Задовільне суміщення експериментальних і теоретичних, розрахованих за формулою (27), кривих магнетування MP_1 і $\text{MP}_1(\Phi\text{P})$ досягалося при логнормально розподілених НЧ магнетиту, MP_1' і $\text{MP}_1'(\Phi\text{P})$ — при нормально розподілених НЧ магнетиту. Експериментально встановлено, що магнетні рідини на основі води і фізіологічного розчину MP_1 і $\text{MP}_1(\Phi\text{P})$ та MP_1' і $\text{MP}_1'(\Phi\text{P})$ в межах похибки експерименту характеризувалися однаковими петлями гістерези відповідно.

Розрахункові часи Неслевої релаксації магнетного моменту НЧ Fe_3O_4 діаметрів 3–23 нм і Броунової обертальної дифузії частинок НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na}$ у МР на основі води або ΦP при товщині оболонки

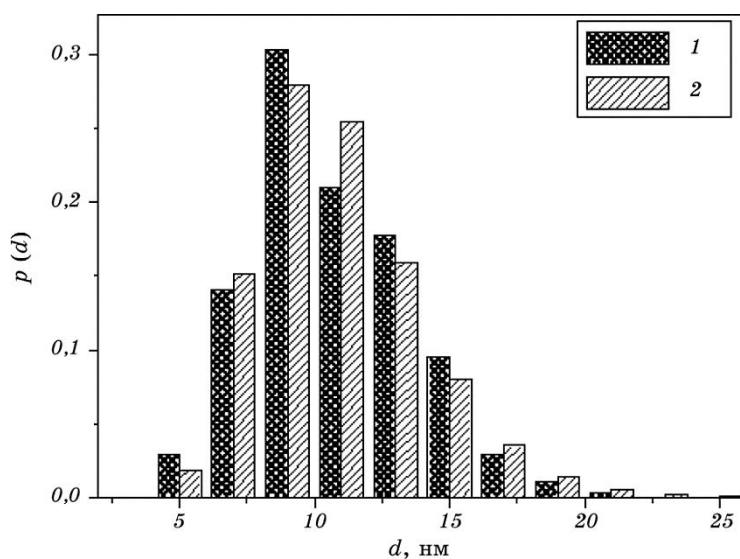


Рис. 11. Розподіл за діаметрами НЧ Fe_3O_4 : 1 — НК експериментальний, 2 — розрахований за формулою (14); M20, $T \cong 300$ К.

Fig. 11. Diameter distribution for Fe_3O_4 NP: 1—experimental, 2—calculated by formula (14); M20, $T \cong 300$ K.

ОІ.На $\cong 4$ нм складають 10^{-9} – 10^2 с і $2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ с відповідно.

На основі розмірних залежностей Неелевого часу релаксації магнетного моменту ядер і Броунових часів обертальної дифузії частинок магнетних рідин визначено значення критичного розміру ядер ($17,2 \text{ нм} \leq d^* \leq 18,2 \text{ нм}$), при переході через який в сторону збільшення змінюється переважний механізм релаксації магнетного моменту з Неелевого на Броунів.

Наведені результати досліджень добре узгоджуються з літературними даними. Успішне вирішення вищенаведеної задачі досягнуто нами шляхом використання методи магнетної гранулометрії, заснованої на зіставленні експериментальної кривої магнетування з Лянжевеновою кривою при заданих законах розподілу частинок за розмірами та їх магнетних параметрів, зокрема, намагнетованости наситу частинок і товщини «розмагнетованого шару».

Аналіза одержаних даних нашоує на ідею використання ансамблю суперпарамагнетних носіїв у якості зонда для визначення параметрів та контролю наноструктур складної оболонкової будови на їх основі, зокрема, у складі магнетних рідин [34, 35].

Нижче наведено результати досліджень, спрямованих на реалізацію ідеї використання ансамблю суперпарамагнетних носіїв у якості зонда для визначення розмірних параметрів наноструктур типу ядро–оболонка. Успішне вирішення вказаної задачі удосконалює і розвиває методу магнетної гранулометрії й обґрунтовує застосування її до багаторівневих наноконкомпозитів зі складною ієрархічною оболонковою наноархітектурою.

5. МАГНЕТНІ ВЛАСТИВОСТІ НК: ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ

5.1. Будова, функції та застосування наноконкомпозитів зі структурою ядро–оболонка

Згідно зі схемою хемічного конструювання НК з функціями нанороботів [18], їх функціоналізація здійснюється шляхом створення багаторівневої ієрархічної наноархітектури (рис. 1), яка може мати досить складну будову та виконувати широкий обсяг функцій. Як зазначалося в п. 4.1, перший рівень наноархітектури складає нанорозмірний суперпарамагнетний однодомений носій (ядро НК), який характеризується наявністю приповерхневого слабомагнетного шару з товщиною, співвимірною з параметром кристалічної ґратниці.

На другому рівні ієрархічної будови НК забезпечується стабілізація нанорозмірного носія модифікуванням його поверхні, наприклад, γ -амінопропілсилоксаном (γ -АПС), димеркаптосукциновою кислотою (ДМСК), діетилентриамінпентаоцтовою кислотою

(ДТПК), гідроксиапатитом (ГА), кремнеземом (SiO_2), оксидом титану (TiO_2), оксидом алюмінію (Al_2O_3), поліакриламідом (ПАА), поліетиленгліколем (ПЕГ), вуглецевим покриттям тощо. Шар модифікатора становить 1–4 нм (в залежності від хемічного складу), зберігає високу питому поверхню наночастинки та уможливорює здійснення необхідної хемічної функціоналізації, наприклад, гідроксильними, карбоксильними, тіольними або аміногрупами.

У випадку створення НК медико-біологічного призначення використовують біосумісні та біоактивні матеріали, що характеризуються відсутністю (або низькими рівнями) токсичності, мутагенності, задовільними біодеградацією та виведенням з організму.

Біофункціоналізація наноконструкції відбувається, умовно кажучи, на третьому рівні (1–3 нм) шляхом іммобілізації хеміо- (дисплатин, доксорубіцин), імуно- (антитіла), радіотерапевтичних (борта гадолініймісні нейтронозахопні агенти), діагностичних (T_1 -, T_2 -контрастивні агенти, наночастинки шляхетних металів) препаратів, а також сенсорів, що розпізнають специфічні мікробіологічні об'єкти. Слід зазначити, що, наприклад, наночастинки благородних металів через наявність плазмонного резонансу можуть виконувати функції як сенсорів (оптичні мітки), так і терапевтичних агентів (термальна і фотодинамічна терапія).

Функції завершального, четвертого ієрархічного рівня НК (1–5 нм) можуть бути пов'язані з капсулюванням наноконструкцій для збереження їх властивостей, пролонгування дії лікарських засобів тощо. Наноконструкції медико-біологічного призначення здійснюють декстраном, желатином, полівініловим спиртом (ПВС), полівінілпіролідом (ПВП).

Зазначимо, що наведений поділ поліфункціонального НК на ієрархічні рівні та їх наповнення має досить умовний характер.

Важливо також зазначити, що методи та умови синтезу багаторівневої оболонкової наноархітектури на всіх технологічних етапах формування НК вибирали такими, що практично не змінюють магнетні властивості ядра.

5.1.1. Наноконструкції з функціями медико-біологічних нанороботів

З метою створення новітніх магнеточутливих онкологічних лікарських засобів, здатних розпізнавати специфічні клітини й виконувати комплекс хеміо-, імуно-, гіпертермічних терапевтичних та МРТ-діагностичних функцій, синтезовано зразки НК, які містили іммобілізований цитостатик, моноклональні антитіла (моделі нанороботів), а саме: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}/\text{CD95}/\text{ЦП}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}/\text{CD95}/\text{ЦП}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{CD95}/\text{ЦП}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{CD95}/\text{ДР}$ тощо.

Експериментально відпрацьовано та підтверджено всі основні функціональні можливості НК із властивостями нанороботів [37].

На їх основі створено моделі новітніх вітчизняних онкологічних лікарських засобів та здійснені необхідні фізико-хімічні та біологічні (*in vitro, in vivo*) дослідження [70–73].

Синтезовані наноструктури у складі магнетної рідини використано при створенні нової форми онкологічного лікарського засобу «Фероплат», вперше експериментально обґрунтованої в Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України, яка перебуває на стадії впровадження у виробництво. Ідея вказаної нової форми полягає в стратегії подолання резистентності злоякісних пухлин до цисплатину шляхом фармакологічної корекції обміну ендогенного заліза, що забезпечується застосуванням залізовмісного наноконкомпозиту та цисплатину [70, 74].

5.1.2. Магнеточутливі наноконкомпозити для нейтронозахопної терапії

Розробка наукових підходів до вирішення проблеми впровадження магнетокерованих поліфункціональних наноконкомпозитів у нейтронозахопну терапію (НЗТ) є, безперечно, доцільним та актуальним завданням, оскільки вони можуть стати основою для створення нових типів малотоксичних селективних лікарських засобів із додатковими функціями магнетокерованої спрямованої доставки до органів або клітин-цілей і депонування, гіпертермії та комбінованої T_1 -, T_2 -МРТ-діягностики у режимі реального часу [18, 63, 75–82].

У працях [63, 75–82] розроблено методики синтези та досліджено властивості нових типів наноконкомпозитів на основі монодоменого магнетиту, зокрема:

1) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}/\text{ДТПК}/\text{Gd}$ — ковалентною іммобілізацією на поверхні Fe_3O_4 діетилентриамінпентаоцтової кислоти (ДТПК) у комплексах з йонами Gd^{3+} ;

2) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}/\text{Gd}$ — модифікуванням поверхні магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою, до карбоксильних і сульфогідрильних функціональних груп якої приєднано йони Gd^{3+} ;

3) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}/\text{карборан}$ — модифікуванням поверхні магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою з подальшою функціоналізацією орто-тіокарбораном за реакцією тіол-дисульфідного обміну;

4) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GdBO}_3$ — модифікуванням поверхні магнетиту боратом гадолінію GdBO_3 , що утворюється в результаті взаємодії йонів Gd^{3+} із гідратованими аніонами Бору $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^-$, з подальшою гідролізою до GdBO_3 ; наноконкомпозити цього типу одночасно містять Бор і Гадоліній, можуть поєднувати функції неорганічного скінтілятора й нейтронозахопного агента.

Наноконкомпозити синтезовано з компонентів, що характеризуються задовільною біосумісністю. Їх будову і властивості вивчено комплексом фізико-хімічних метод.

5.1.3. Наноккомпозити для фотодинамічної терапії

Синтезовано наноккомпозити типу ядро–оболонка, що містять магнетит із модифікованою димеркаптосукциновою кислотою поверхнею й індоціанінові барвники та досліджено їхні флуоресцентні властивості [83, 84]. Як розчинник використовували ацетонітрил, каталізатором реакції взаємодії барвника та поверхні НК Fe_3O_4 /ДМСК слугував діізопропіламін.

За даними фізико-хімічних досліджень синтезованих наноккомпозитів можна зробити висновок про перспективність їх практичного застосування для спрямованої доставки терапевтичних та діягностичних лікарських засобів, агентів гіпертермічної терапії та фотосенсибілізаторів для ФДТ, здатних до флуоресценції у близькій ІЧ-області спектру.

5.1.4. Наноккомпозити для магнеточутливих адсорбційних матеріалів

Наноккомпозити для біомагнетних імуноадсорбентів. Проведено дослідження з метою вирішення такого актуального завдання сучасної медицини, як створення біомагнетних сорбентів, здатних видаляти вірусні частинки з біологічних рідин, зокрема з плазми та сироватки крові людини [85–87]. Роботи виконано спільно з фахівцями Інституту гематології та трансфузіології НАМН України. Біомагнетний сорбент одержували з нанодисперсного магнетиту, модифікованого золь–гель-методом силіка- γ -амінопропілсилоксаном. У результаті виконаної роботи одержано зразки імуномагнетних сорбентів на основі силіка- γ -амінопропілсилоксану та специфічних до вірусів гепатитів В і С Ig-лігандів. Показано, що специфічний щодо вірусу гепатиту В імуномагнетний сорбент здатний видаляти повноцінний інфекційний вірус із продуктів донорської крові людини.

Наноккомпозити для посттерапевтичного відновлення пацієнтів. Зразки магнетиту і НК з поверхнями різної хімічної природи (Fe_3O_4 /ГА, Fe_3O_4 / γ -АПС, Fe_3O_4 /ДМСК, Fe_3O_4 /ПАА, Fe_3O_4 / SiO_2 , Fe_3O_4 / TiO_2 , Fe_3O_4 / Al_2O_3) були використані для досліджень адсорбції ЦП та ДР [34, 44, 88]. Увагу було зосереджено, головним чином, на з'ясуванні можливості їх використання у якості медичних адсорбентів, здатних до адсорбційної детоксикації організму після онкотерапії.

Задовільні магнетні властивості й адсорбційні параметри досліджених в даній роботі НК по відношенню до ЦП, можливість використання в рідких середовищах, в тому числі, біологічних, свідчать про перспективність їх застосування в якості адсорбентів медико-біологічного (детоксикація організму) призначення. Дослідження *in vitro*, *in vivo* синтезованих наноструктур на основі однодоменного

магнетиту підтвердили їх високу біосумісність, відсутність мутагенности та можливість практичного використання в медико-біологічних цілях. На їх основі були виготовлені дослідні зразки магнетокерованих лікарських засобів, що містять цитотоксичний препарат цисплатин для онкологічних випробувань.

Вивченням процесів адсорбції ДР на поверхні НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ з розчину у фізіологічній рідині та біосумісності встановлено їх перспективність для подальших досліджень в цілях використання для посттерапевтичного відновлення пацієнтів після терапії доксорубіцином.

Нанокompозити для адсорбентів медичного, технічного, технологічного та екологічного призначення. На сучасному етапі проблеми медицини, техніки, промислових технологій, біотехнології, екології стимулюють пошук і впровадження у виробництво нових сорбентів і сорбційних процесів [60, 89–93]. Зразки магнетиту і магнеточутливих НК з поверхнями різної хемічної природи ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$) були використані для досліджень та показана їх перспективність для адсорбції йонів Феруму, Плюмбуму, Купруму, Кадмію, Цинку, Гадолінію, Аргентуму, Ауруму тощо.

Нижче, на прикладах перспективних для практичного використання типових поліфункціональних НК різного функціонального призначення, наведено дані стосовно магнетних властивостей багаторівневих наноструктур типу ядро–оболонка.

5.2. Нанокompозити $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}/\text{OI.Na}/\text{ПЕГ}$. Застосування моделю ядро–багат шарова оболонка для розрахунків розмірних параметрів

При виготовленні магнеточутливих поліфункціональних НК значний інтерес дослідників викликають наноструктури магнетит (Fe_3O_4)/гідроксиапатит (ГА) типу ядро–оболонка, які характеризуються унікальним комплексом фізичних, хемічних та біологічних властивостей, можливістю створення на їх основі магнетних рідин (МР), що містять онкологічні лікарські засоби різного функціонального призначення, зокрема, цитотоксичний препарат доксорубіцин $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_{11}$ (ДР) [21–23, 35] — протипухлинний антибіотик антрациклінового ряду, який широко використовується в сучасній онкотерапії.

Механізм функціонування ДР полягає у взаємодії з ДНК, утворенні вільних радикалів і прямому впливі на мембрани клітин з пригніченням синтезу нуклеїнових кислот. Препарат характеризується вираженою антипроліферативною дією. У зв'язку з використанням ДР для створення нових магнеточутливих форм онкологічних лікарських засобів (адресної доставки та локальної терапії),

актуальними завданнями є дослідження особливостей процесів його адсорбційної іммобілізації на поверхні наноконкомпозитів та вивільнення у ФР при збереженні біологічної активності. ФР застосовується, зокрема, для створення магнетної рідини медичного призначення. Як свідчать результати випробувань, адсорбційна метода іммобілізації препарату ДР на поверхні магнеточутливих носіїв має переваги перед ковалентним, оскільки характеризується збереженням цитотоксичності [25].

В роботі [35] було досліджено адсорбцію доксорубіцину на поверхні наноструктур магнетит/гідроксиапатит, особливості синтези біоактивних НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}$ типу ядро–оболонка і МР на їх основі, вивчено магнетні властивості НК і МР, проаналізовано результати з використанням Лянжевенової теорії парамагнетизму та визначено розмірні параметри багатокомпонентної оболонкової структури НК.

Вихідними для синтезу наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ були НЧ однодоменного магнетиту М20 з розмірами у 3–23 нм та еліпсоїдною формою. Середній розмір НЧ d_0 залежав від умов синтезу, розподілом за розмірами можна було керувати технологічно. Питома поверхня синтезованого магнетиту, залежно від середнього розміру частинок, становила $S_{\text{п}} = 90\text{--}180 \text{ м}^2/\text{г}$ [16], в цій роботі використовували зразки, для яких $S_{\text{п}} \cong 110 \text{ м}^2/\text{г}$.

Синтезу покриття гідроксиапатиту на поверхні високодисперсного магнетиту здійснювали золь–гель-методом згідно з реакцією: $10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20\text{NH}_4\text{NO}_3$ [16].

Рентгенофазова аналіза зразків (рис. 12) підтвердила наявність фаз магнетиту (Fe_3O_4 , JCPDS № 19-629), якому відповідають найбільш інтенсивні рефлекси на дифрактограмі, і гідроксиапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, JCPDS № 74-0566), рефлекси якого спостерігаються при кутах $2\Theta = 30,2, 33,7, 37,1, 37,6, 38,4, 39,8, 46,6, 54,8$ град. Середній розмір кристалітів магнетиту і гідроксиапатиту становив 15 і 19–21 нм відповідно.

За даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для синтезованих зразків наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ відношення Ca/P становило 1,6–1,7. Це близько до оптимального стехіометричного значення для гідроксиапатиту ($\text{Ca}/\text{P} = 1,67$). Товщина шару гідроксиапатиту на поверхні НЧ магнетиту, оцінена за співвідношенням площі $\text{Fe}2p$ -/ $\text{Fe}3p$ -ліній та приростом маси наноконкомпозиту, становить $\cong 4$ нм [16]. Густина ГА становить 3,14–3,21 г/см³, кристалічна структура відноситься до Федорової групи симетрії $P63/m$ гексагонально-діпірамідального вигляду з параметрами ґратниці $a = 9,41 \text{ \AA}$, $c = 6,88 \text{ \AA}$.

Питому поверхню зразків визначали методом термодесорбції азоту на приладі KELVIN 1042 (COSTECH Instruments). Питома поверхня дослідних зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ становила $S_{\text{пит}} = 105 \text{ м}^2/\text{г}$ ($\pm 5\%$).

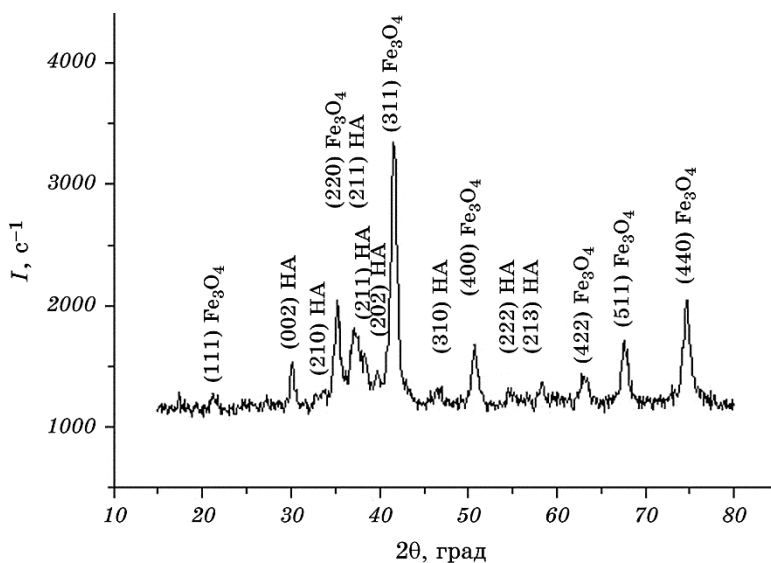


Рис. 12. Рентгенівська дифрактограма НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$.

Fig. 12. X-ray diffractogram for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA NC}$.

5.2.1. Синтеза магнетних рідин

Для досліджень синтезовано зразки трьох типів магнетних рідин на основі фізіологічного розчину (MP_{1-3}) складу: MP_1 — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na@PEG} + \text{ФР}$, MP_2 — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА/Ol.Na@PEG} + \text{ФР}$, MP_3 — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА/ДР/Ol.Na@PEG} + \text{ФР}$. Наночастинки Fe_3O_4 , частинки НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА/ДР}$ стабілізували олеатом натрію (Ol.Na , $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-\text{O}-\text{Na}$) за температури 80°C в динамічному режимі протягом 1 год. і поліетиленгліколем (ПЕГ-2000).

Відомо, що ПЕГ перешкоджає адсорбційним взаємодіям компонентів рідини з білками [94], що є важливим при медичних застосуваннях магнетних рідин.

Наважки олеату натрію m для стабілізації поверхні НЧ і НК у складі MP розраховували з врахуванням концентрації гідроксильних груп на поверхні магнетиту та гідроксиапатиту. Розрахунок проводили за формулою: $m = VMg$, де V — концентрація гідроксильних груп (2,2 ммоль/г на поверхні вихідного нанорозмірного магнетиту та 1,8 ммоль/г на поверхні нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, визначено за даними термогравіметричної аналізи за допомогою дериватографа Q-1500), M — молярна маса олеату натрію (304 г/моль), g — наважка Fe_3O_4 або НК. Додаткове модифікування ПЕГ-2000 здійснювали в динамічному режимі з використанням шейкера, кількість полімеру складала 10–15% від маси наважки НЧ

Fe_3O_4 , або наноккомпозиту.

Подвійний стабілізуючий шар НК (Ol.Na@ПЕГ) вважали суцільним товщиною $y \cong 3$ нм в середовищі води і ФР та $\cong 1$ нм — в сухих залишках (СЗ₁₋₃) [35].

5.2.2. Магнетні та структурні параметри наноккомпозитів

На рисунку 13, а зображено петлю гістерези MP_3 , що містить НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}/\text{Ol.Na@ПЕГ}$. Незначна коерцитивна сила $2 \pm 0,5$ Е (рис. 13, нижня вставка) обумовлена, вірогідно, частинками, зафіксованими на стінках вимірювальної комірки, або наявністю незначного числа агрегатів, об'єднаних диполь-дипольною взаємодією.

Магнетні моменти колоїдних частинок при статичних вимірюваннях ($t_m \cong 100$ с) встигають зорієнтуватися в напрямку прикладеного поля, якщо не за Неелевим механізмом, то за Броуновим.

На верхній вставці рис. 13, а наведено розподіл за діаметрами НЧ Fe_3O_4 , одержаний експериментально статистичним обробленням (програма Get Data Graph Digitizer 2.24) ПЕМ-зображень вихідного магнетиту (1), та логнормальний розподіл за діаметрами (2), розрахований для цього ж ансамблю за допомогою функції густини ймовірності (формула (14)).

Зразки НЧ Fe_3O_4 і СЗ₃ рідини MP_3 , розподілені в парафіні, характеризуються $H_c \cong 89,7$ Е і $90,0$ Е відповідно (рис. 13, б). Наявність коерцитивної сили в досліджених зразках у матрицях парафіну обумовлена, можливо, незначною кількістю НЧ Fe_3O_4 з діаметром >22 нм.

Користуючись моделю (рис. 1), за результатами експериментальних вимірювань та розрахунків параметрів ансамблю наночастинок магнетиту і сухих залишків магнетної рідини відповідного складу, визначали розміри шарів оболонки наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}/\text{Ol.Na@ПЕГ}$.

В роботі [34] було показано, що для ансамблів наночастинок типу ядро–оболонка, за умови знаходження ядер в суперпарамагнетному стані, формула (27) практично однозначно зв'язує розподіл за розмірами НЧ Fe_3O_4 в ансамблі з формою гістерезної кривої. Враховуючи, що в умовах магнетного насичення Лянжевенова функція $L(x) \rightarrow 1$ і в СЗ об'ємна концентрація твердої фази $\cong 1$, формулу (27) можна представити у вигляді

$$\frac{M_s^{NCPM}}{M_s^{NPM}} = \frac{\langle \rho_{NCPM} \rangle \sigma_s^{NCPM} \int_0^{\infty} V_{NCPM} f(V_{NCPM}) dV}{\langle \rho_{NPM} \rangle \sigma_s^{NPM} \int_0^{\infty} V_{NPM} f(V_{NPM}) dV}, \quad (28)$$

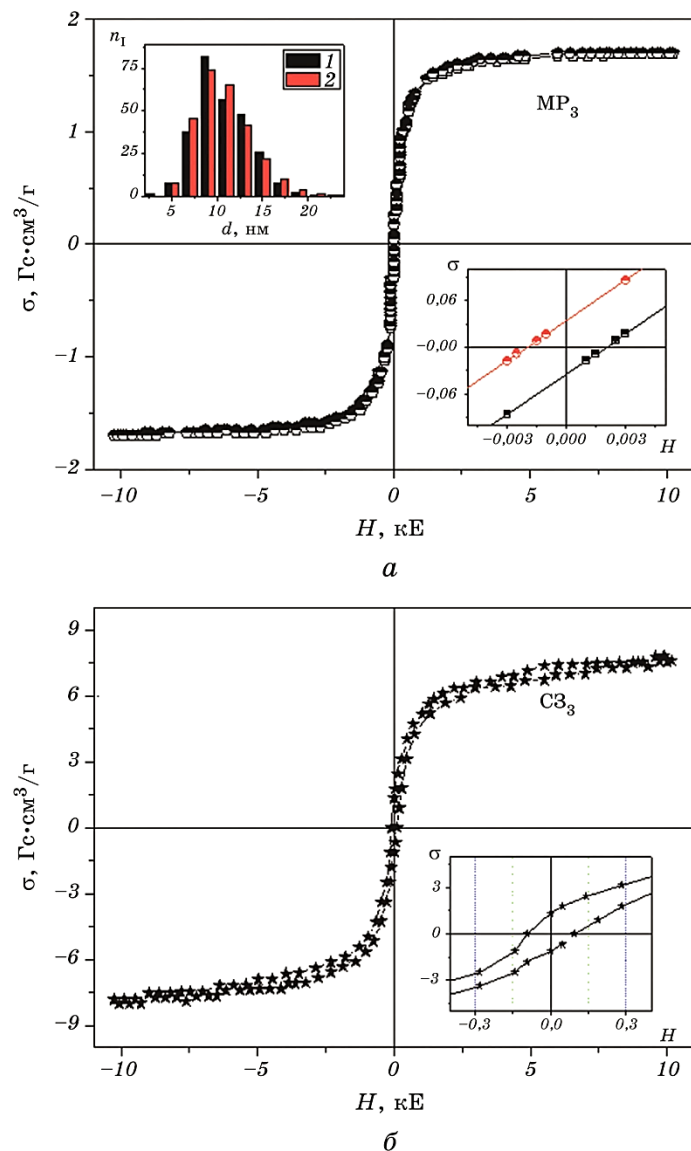


Рис. 13. Петлі гістерези: *a* — ML_3 (на вставках: верхній — 1 і 2 — гістограми експериментального і логнормального (2,33, 0,298) розподілу НЧ Fe_3O_4 за діаметрами відповідно; нижній — початкова ділянка петлі гістерези ML_3); *б* — $СЗ_3$ у матриці парафіну (на вставці — початкова ділянка петлі $СЗ_3$).

Fig. 13. Hysteresis loops: *a*— ML_3 (insertions: upper—1 and 2—histograms of experimental and lognormal (2.33, 0.298) diameter distribution for Fe_3O_4 NP, respectively; lower—initial fragment of the hysteresis loop for ML_3); *б*—dry residue (DR_3) in paraffin matrix (insertion—initial part of the loop for DR_3).

де M_s^{NCPM} і M_s^{NPM} — намагнетованості наситу ансамблів частинок НК ($NCPM$) і Fe_3O_4 (NPM), $\langle \rho_{NCPM} \rangle$ і $\langle \rho_{NPM} \rangle$ — середні густини ансамблів частинок НК і Fe_3O_4 , σ_s^{NCPM} і σ_s^{NPM} — питомі намагнетованості наситу ансамблів частинок НК і Fe_3O_4 , $f(V_{NCPM})$ і $f(V_{NPM})$ — функції густини ймовірності для об'ємів ансамблів частинок наноконкомпозиту і магнетиту, V_{NCPM} і V_{NPM} — об'єми частинок НК і Fe_3O_4 відповідно.

Визначення товщини шару комбінованого стабілізатора (Ol.Na@ПЕГ). Синтезовані зразки вихідного Fe_3O_4 і MP_1 складу $Fe_3O_4/Ol.Na@ПЕГ + \Phi P$ висушували при кімнатній температурі. Масову частку магнетиту в сухому залишку MP_1 (CZ_1) експериментально визначали як $\alpha_{Fe_3O_4}^{exp} = \sigma_s^{CZ_1} / \sigma_s^{HCHM}$ ($\pm 5\%$), та розраховували за формулою

$$\alpha_{Fe_3O_4}^{calc} = v_{Fe_3O_4} \rho_{Fe_3O_4} / \langle \rho_{NCPM} \rangle, \quad (29)$$

де $v_{Fe_3O_4} = \sum_i n_i d_i^3 / (\sum_i n_i [d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4)]^3)$ — об'ємна частка магнетиту в зразку, $\langle \rho_{NCPM} \rangle$ — середня густина ансамблю частинок НК, яку знаходили за формулою (20).

Густину наноконкомпозитних частинок i -го інтервалу ρ_{NCPMi} у складі CZ_{1-3} визначали за формулами (17)–(19). Для розрахунків використовували значення $\rho_1 \cong 5,19$ г/см³ [95], $\rho_2 \cong 2,71$ г/см³ [66], $\rho_3 \cong 1,00$ г/см³, $\rho_4 \cong 1,13$ г/см³ [66]. Вважали, що розподіл за розмірами НЧ Fe_3O_4 вихідного ансамблю і в його сухих залишках був ідентичним.

Питому площу поверхні ансамблю частинок НК визначали за формулою (22).

Згідно з моделем (рис. 1), в частинці CZ_1 заповнена тільки оболонка h_4 ($h_2, h_3 = 0$). Результати експериментальних вимірювань та розрахунків параметрів ансамблю НЧ Fe_3O_4 і CZ_1 наведено в табл. 4.

Як видно з табл. 4, товщина оболонки комбінованого стабілізатора $Ol.Na@ПЕГ$ у складі сухого залишку магнетної рідини $Fe_3O_4/Ol.Na@ПЕГ + \Phi P$ становить $(3,4 \pm 0,1)$ нм.

Визначення товщини шару ГА. Для визначення товщини шару ГА синтезували ансамбль НЧ Fe_3O_4 і MP_2 складу $Fe_3O_4/ГА/Ol.Na@ПЕГ + \Phi P$. Зразки висушували при кімнатній температурі, одержували сухий залишок CZ_2 , досліджували параметри зразків за описаною вище методикою. Одержані результати наведено в табл. 5.

Як видно з табл. 5, знайдене значення товщини шару гідроксиапатиту h_2 в структурі $Fe_3O_4/ГА/Ol.Na@ПЕГ$ становить $3,5 \pm 0,1$ нм, що, на наш погляд, задовільно узгоджується з величиною $\cong 4$ нм, визначеною незалежною методикою при дослідженнях наноконкомпозитів $Fe_3O_4/ГА$ методом фотоелектронної спектроскопії [16]. Одержані дані можуть свідчити про достовірність результатів визначення параметрів оболонок в складній наноархітектурі поліфункціональних магнеточутливих наноконкомпозитів.

ТАБЛИЦЯ 4. Результати експериментальних вимірювань та розрахунків параметрів ансамблю НЧ Fe_3O_4 і СЗ_1 .**TABLE 4.** Results of experimental measurements and calculations of parameters for ensemble of Fe_3O_4 and DR_1 NP.

Експериментальні значення					Розраховані значення			
Зразок	d_0 , нм	σ_s , Гс·см ³ /Г	$\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{exp}}$	S_{sp}^{exp} , М ² /Г	h_4 , нм	$\langle \rho_{\text{NCPM}} \rangle$, Г/см ³	$\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{calc}}$	S_{sp}^{calc} , М ² /Г
Fe_3O_4	10,8	62,6 ($\pm 2,5\%$)	1,00 ($\pm 5\%$)	107,0 ($\pm 5\%$)	0	5,19 ($\pm 1\%$)	1,00	107,0
СЗ_1	10,8	36,6 ($\pm 2,5\%$)	0,58 ($\pm 5\%$)	161,0 ($\pm 5\%$)	3,4 ($\pm 3\%$)	2,07 ($\pm 1\%$)	0,58	161,0

Примітка. Значення $\langle \rho_{\text{NCPM}} \rangle$ розраховували за формулами (17)–(20), $\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{calc}}$ — за формулою (29). Знаходили значення h_4 , при якому $\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{calc}} = \alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{exp}}$. За одержаним h_4 і формулами (17)–(19), (22) визначали S_{sp}^{calc} .

ТАБЛИЦЯ 5. Результати експериментальних вимірювань та розрахунків параметрів ансамблю НЧ Fe_3O_4 і СЗ_2 .**TABLE 5.** Results of experimental measurements and calculations of parameters for ensemble of Fe_3O_4 and DR_2 NP.

Експериментальні значення					Розраховані значення				
Зразок	d_0 , нм	σ_s , Гс·см ³ /Г	$\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{exp}}$	S_{sp}^{exp} , М ² /Г	h_2 , нм	h_4 , нм	$\langle \rho_{\text{NCPM}} \rangle$, Г/см ³	$\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{calc}}$	S_{sp}^{calc} , М ² /Г
Fe_3O_4	10,8	62,6 ($\pm 2,5\%$)	1,00 ($\pm 5\%$)	107,0 ($\pm 5\%$)	0	0	5,19 ($\pm 1\%$)	1,00	107,0
СЗ_2	10,8	13,2 ($\pm 2,5\%$)	0,21 ($\pm 5\%$)	114,0 ($\pm 5\%$)	3,5 ($\pm 3\%$)	3,4 ($\pm 3\%$)	2,07 ($\pm 1\%$)	0,20	114,6

Визначення товщини шару ДР. Синтезували ансамбль наночастинок магнетиту та магнетну рідину MR_3 складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}/\text{OI.Na}/\text{ПЕГ} + \text{ФР}$, зразки висушували при кімнатній температурі. Висушені зразки Fe_3O_4 і сухий залишок СЗ_3 досліджували, як і в попередніх випадках. Результати досліджень наведено в табл. 6.

Як свідчать дані табл. 6, знайдене значення товщини шару медичного препарату доксорубіцин h_3 в структурі $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}/\text{OI.Na}/\text{ПЕГ}$ становить $2,0 \pm 0,1$ нм.

5.3. Оптимізація НК за питомою площею поверхні. Критерій максимальної площі питомої поверхні НК ядро–оболонка

Питому площу поверхні частинки ядро–оболонка можна предста-

ТАБЛИЦЯ 6. Результати експериментальних вимірювань та розрахунків параметрів ансамблю наночастинок магнетиту і сухих залишків магнетної рідини МР₃.

TABLE 6. Results of experimental measurements and calculations of parameters for ensemble of magnetite nanoparticles and dry residues of magnetic liquid ML₃.

Експериментальні значення					Розраховані значення					
Зразок	d_0 , нм	σ_s , Гс·см ³ /Г	$\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{exp}}$	S_{sp}^{exp} , м ² /Г	h_2 , нм	h_3 , нм	h_4 , нм	$\langle \rho_{\text{NCPM}} \rangle$, Г/см ³	$\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{calc}}$	S_{sp}^{calc} , м ² /Г
Fe ₃ O ₄	10,8	62,6 (± 2,5%)	1,00 (± 5%)	107 (± 3%)	0	0	0	5,19 (± 1%)	1,00	107,0
СЗ ₃	10,8	9,9 (± 2,5%)	0,16 (± 5%)	120 (± 3%)	3,5 (± 3%)	2,0 (± 3%)	3,4 (± 3%)	1,74 (± 1%)	0,15	120,1

вити у вигляді

$$S_{\text{пит}} = 6 \left(\rho_{\text{об}} \left[\left(\frac{d_{\text{я}}}{d_{\text{я}} + 2h} \right)^3 \beta + 1 \right] (d_{\text{я}} + 2h) \right)^{-1}, \quad (22')$$

де $d_{\text{я}}$, $\rho_{\text{об}}$, h — діаметер ядра, густина і товщина оболонки, $\beta = (\rho_{\text{я}} - \rho_{\text{об}})/\rho_{\text{об}}$, $\rho_{\text{я}}$ — густина ядра.

На рисунку 14 наведено залежності максимального значення $S_{\text{пит}}^{\text{макс}}(h_{\text{кр}})$, розраховані за рівнянням (5) (крива 1), значення $S_{\text{пит}}(h)$ — за (22') для $d_{\text{я}} = 3, 5, 7, 9, 11, 13$ нм (криві 2–7 відповідно), при $\rho_{\text{об}} = 1$ г/см³, $\beta = 4$. На вставці наведено залежність $S_{\text{пит}}^{\text{макс}}(h_{\text{кр}})$, розраховану за рівнянням (5) (крива 1); пряма — залежність $d_{\text{я}}(h_{\text{кр}})$, одержана за формулою (3) для $\beta = 4$.

Видно, що питома поверхня частинки ядро–оболонка при постійних β , $d_{\text{я}}$ і $\rho_{\text{об}}$ немонотонно залежить від h (рис. 14, криві 2–7).

Значення критичної товщини оболонки ($h_{\text{кр}}$), при якій має місце максимум $S_{\text{пит}}$, знайдемо, прирівнюючи нулю похідну $S_{\text{пит}}$ по h :

$$\frac{dS_{\text{пит}}}{dh} = 0. \quad (30)$$

Коренем рівняння (30) є

$$h_{\text{кр}} = \frac{d_{\text{я}}}{2} \sqrt[3]{2\beta} - 1. \quad (31)$$

Підставивши вираз $h_{\text{кр}}$ в (22'), знайдемо критерій максимальної питомої поверхні частинки ядро–оболонка при постійних β , $d_{\text{я}}$ і $\rho_{\text{об}}$:

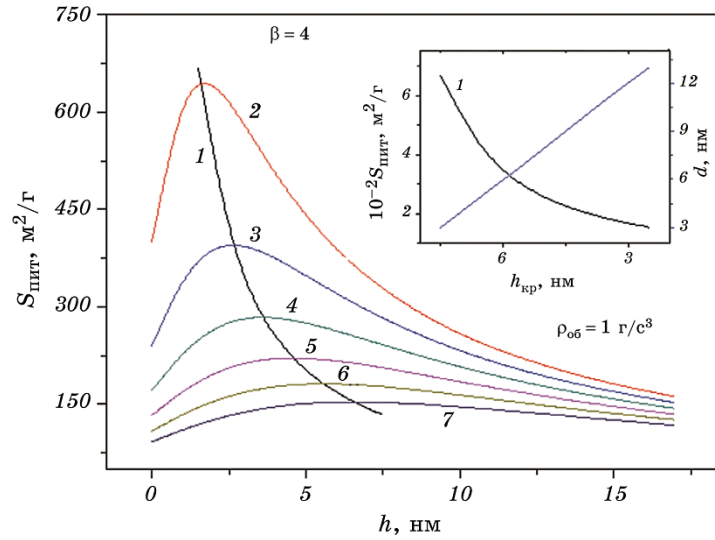


Рис. 14. Залежності $S_{\text{пит}}^{\text{макс}}(h_{\text{кр}})$, розраховані: за рівнянням (5) (крива 1), $S_{\text{пит}}(h)$ — за (22') для $d_{\text{я}} = 3, 5, 7, 9, 11, 13$ нм (криві 2–7 відповідно) при $\rho_{\text{об}} = 1$ г/см³, $\beta = 4$. На вставці: залежність $S_{\text{пит}}^{\text{макс}}(h_{\text{кр}})$, розрахована за рівнянням (5) (крива 1), пряма — залежність $d_{\text{я}}(h_{\text{кр}})$, одержана за формулою (3) для $\beta = 4$.

Fig. 14. Dependences of $S_{\text{пит}}^{\text{макс}}(h_{\text{кр}})$ calculated by: Eq. (5) (curve 1), $S_{\text{пит}}(h)$ — Eq. (22') for $d_{\text{я}} = 3, 5, 7, 9, 11, 13$ nm (curves 2–7, respectively), at $\rho_{\text{об}} = 1$ g/cm³, $\beta = 4$. Insertion: dependence of $S_{\text{пит}}^{\text{макс}}(h_{\text{кр}})$ calculated by equation (5) (curve 1), straight line—dependence of $d_{\text{я}}(h_{\text{кр}})$ obtained by formula (3) for $\beta = 4$.

$$S_{\text{пит}}^{\text{макс}} = 4/(d_{\text{я}}\rho_{\text{об}}\sqrt[3]{2\beta}), \quad (32)$$

або

$$S_{\text{пит}}^{\text{макс}} = \frac{2}{h_{\text{кр}}\rho_{\text{об}}} \left(1 - \frac{1}{\sqrt[3]{2\beta}} \right). \quad (33)$$

5.3.1. Залежність питомої поверхні від товщини оболонки при постійних $\rho_{\text{я}}$ і $d_{\text{я}}$

Питома площа поверхні частинки ядро–оболонка при постійних $\rho_{\text{я}}$ і $d_{\text{я}}$ також немонотонно залежить від товщини оболонки. На рисунку 15 наведено залежність $S_{\text{пит}}^{\text{макс}}(h)$ (крива 1) максимальних значень питомої площі поверхні від товщини оболонки та залежності $S_{\text{пит}}$ (криві 2–9) при $d_{\text{я}} = 10,8$ нм, $\rho_{\text{я}} = 5,2$ г/см³ і $\rho_{\text{об}} = 19,0, 10,4, 5,2, 2,6, 1,7, 1,0, 0,5, 0,3$ г/см³ відповідно.

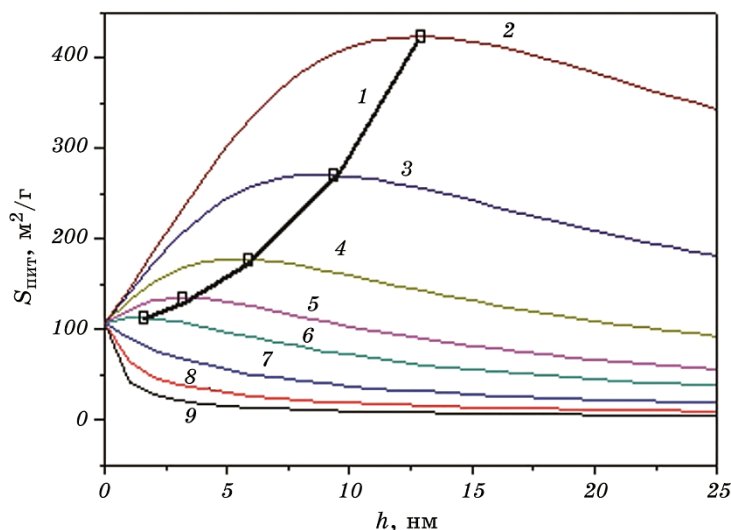


Рис. 15. Залежність $S_{\text{питт}}^{\text{макс}}$ від h (крива 1) та питомої площі поверхні від товщини оболонки при $d_{\text{я}} = 10,8 \text{ нм}$, $\rho_{\text{я}} = 5,2 \text{ г/см}^3$ — криві 2–9, $\rho_{\text{об}} = 19,0, 10,4, 5,2, 2,6, 1,7, 1,0, 0,5, 0,3 \text{ г/см}^3$ відповідно.

Fig. 15. Dependence of $S_{\text{питт}}^{\text{макс}}$ on h (curve 1), specific surface area on shell thickness at $d_{\text{я}} = 10.8 \text{ нм}$, $\rho_{\text{я}} = 5.2 \text{ г/см}^3$ —curves 2–9, $\rho_{\text{об}} = 19.0, 10.4, 5.2, 2.6, 1.7, 1.0, 0.5, 0.3 \text{ г/см}^3$, respectively.

Розрахунки залежності питомої площі поверхні частинки типу ядро–оболонка від товщини оболонки (h) за формулою $S_{\text{питт}} = 6/(\rho d)$, де $\rho = \lambda(\rho_{\text{я}} - \rho_{\text{об}}) + \rho_{\text{об}}$, $\lambda = [d/(d + 2h)]^3$, показують, що при значенні діаметра ядра $d_1 = 10,8 \text{ нм}$ та його густині $\rho_1 = 5,2 \text{ г/см}^3$ для різних фіксованих значень густини оболонки (ρ_2) існують максимуми $S_{\text{питт}}$ (рис. 13), які з'єднує ламана 1. Наприклад, при $\rho_{\text{я}} = 5,2 \text{ г/см}^3$ і $d_{\text{я}} = 10,8 \text{ нм}$, $\rho_{\text{об}} = 0,3 \text{ г/см}^3$ і $h = 12,6 \text{ нм}$ $S_{\text{питт}} \approx 425 \text{ м}^2/\text{г}$.

У випадку складної багаторівневої наноархітектури оболонки, наприклад, яка складається із модифікатора (ГА) та стабілізатора ($h_{\text{OL.Na@ПЕГ}}$), згідно з розрахунками за формулами (8)–(13), (20) при фіксованих значеннях товщин шарів модифікатора та лікарського препарату, наприклад, $h_{\text{ГА}} = 4 \text{ нм}$ і $h_{\text{ДР}} = 3 \text{ нм}$, для величин $\langle S_{\text{питт}} \rangle$ НК спостерігається максимум $\approx 125 \text{ м}^2/\text{г}$ при $h_{\text{OL.Na@ПЕГ}} \approx 3,2 \text{ нм}$ (рис. 16, крива 1), а значення $\langle \sigma_s \rangle$ НК по ансамблю М20 монотонно зменшуються зі збільшенням товщини шару стабілізатора (рис. 16, крива 2).

Також при фіксованих значеннях товщини шарів модифікатора та стабілізатора, наприклад, $h_{\text{ГА}} = 4 \text{ нм}$ і $h_{\text{OL.Na@ПЕГ}} \approx 1 \text{ нм}$, по ансамблю М20 для $\langle S_{\text{питт}} \rangle$ НК спостерігається максимум $\approx 125 \text{ м}^2/\text{г}$ при $h_{\text{ДР}} \approx 5,5 \text{ нм}$ (рис. 17, крива 1), а $\langle \sigma_s \rangle$ монотонно зменшуються зі збільшенням товщини шару лікарського препарату (рис. 17, крива 2).

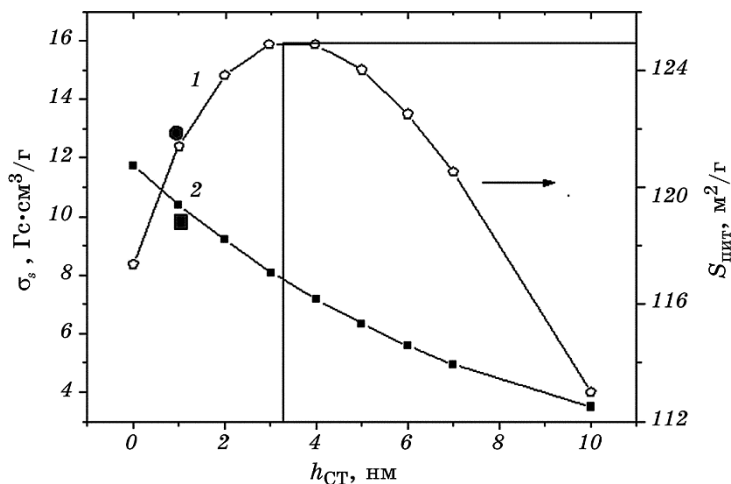


Рис. 16. Залежності середніх значень питомих поверхні (1) та намагнетованості наситу (2) від товщини шару стабілізатора. Прямокутники та кружки — експериментальні значення σ_s , $S_{пит}$ сухих залишків MP_3 .

Fig. 16. Dependences of average values of specific surface area (1) and saturation magnetization (2) on thickness of stabilizer layer. Rectangles and circles show the experimental values σ_s , $S_{пит}$ for dry residues of ML_3 .

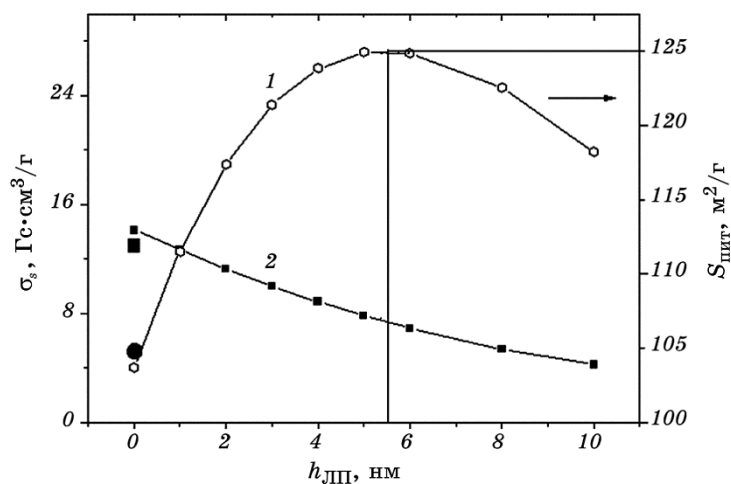


Рис. 17. Залежності середніх значень питомих поверхні (1) та намагнетованості наситу (2) від товщини шару лікарського препарату. Прямокутники та кружки — експериментальні значення σ_s , $S_{пит}$ сухих залишків MP_2 .

Fig. 17. Dependences of average values of specific surface area (1) and saturation magnetization (2) on thickness of drug layer. Rectangles and circles show the experimental values σ_s , $S_{пит}$ for dry residues of ML_2 .

Отже, наведені дані свідчать про можливість створення багаторівневих наноструктур при збереженні високої питомої поверхні оболонок. Одержані підходи та результати доцільно враховувати при оптимізації складових оболонкових структур та оптимізації їх функціональних можливостей, зокрема, при розрахунках кількості лікарського препарату в багаторівневих НК типу ядро–оболонка.

5.4. Нанокласти на основі цисплатину

Цисплатин (ЦП) — протипухлинний препарат, що містить платину, серійно випускається промисловістю у вигляді розчину. Діюча речовина — сіль Пейроне, комплексна сполука цис-діамінодіхлорплатина (цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂]). Механізм протипухлинної дії похідних платини пов'язаний зі здатністю до біфункціонального алкілювання ланцюгів ДНК, що на клітинному рівні викликає порушення реплікації і транскрипції та призводить до затримки клітинного циклу і, в подальшому, апоптозу клітин. ЦП погано проникає через гематоенцефалічний бар'єр, швидко перетворюється без участі ферментів у неактивні метаболіти. Зв'язування з білками (у вигляді метаболітів) становить 90%. У початковій фазі період напіввиведення лікарського препарату з крові $\tau_{1/2}$ складає 20–49 хв., в кінцевій фазі при нормальній видільній функції нирок 58–73 год., при анурії — 240 год. Виводиться нирками 27–43% за 5 діб; платину можна виявити в тканинах протягом 4 місяців після введення [24].

Синтезу НК Fe₃O₄/ГА/ЦП здійснювали методом адсорбційної іммобілізації цитотоксичного препарату на поверхні ГА [34].

Розчини цис-діамінодіхлорплатини готували в діапазоні концентрацій Pt²⁺ від 10 до 200 мг/л. До 0,1 г адсорбенту додавали 0,03 л приготовленого розчину цис-діамінодіхлорплатини. Адсорбцію здійснювали в динамічному режимі протягом 3 годин з використанням шейкера при рН = 7,1 і кімнатній температурі.

Кількість адсорбованої речовини на поверхні НК і зразків порівняння (вихідний магнетит) визначали вимірюванням концентрації Pt²⁺-йонів аліквотних контактних розчинів (5 мл) до і після адсорбції ЦП. Вимірювання проводили за допомогою однопроменевого двоканалного атомно-адсорбційного спектрофотометра С-115 М1 з полум'яним атомізатором, дейтерієвим коректором фону і цифровою реєстрацією. Використовували лампу з порожнинною катодою на платину (аналітична лінія — 265,9 нм); паливно-окисна система — ацетилен–повітря.

Величину адсорбції A (мг/г) розраховували за формулою

$$A = [(C_0 - C_1)V]/g,$$

де A — величина адсорбції Pt²⁺ [мг/г], C_0 — концентрація вихідного

розчину Pt^{2+} [$mg/m^3 \cdot 10^3$], C_1 — концентрація розчину після адсорбції Pt^{2+} [$mg/m^3 \cdot 10^3$], V — об'єм розчину [$mg/m^3 \cdot 10^{-3}$], g — наважка НК $Fe_3O_4/ГА$ [г].

Стабільність розчинів цитостатика досліджували, вимірюючи його активність на поживне середовище кожні 10, 20, 30 діб. Встановлено, що активність розчину цисплатину залишається незмінною протягом одного місяця.

Одержані результати (рис. 18) свідчили про залежність адсорбційної місткості досліджених зразків від хемічної природи їх поверхні. З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації ЦП приводить до адсорбційного насичення поверхні. Така форма ізотерм може бути описана Ленгмюровим рівнянням, яке справедливе для адсорбентів з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами.

Перш за все, слід відзначити досить значну адсорбційну активність по відношенню до комплексів ЦП нанорозмірного магнетиту. Так, при 298 К для Fe_3O_4 адсорбційна ємність $A_{max} = 80,1$ мг/г (рис. 18, крива 1), а коефіцієнт вилучення $R = 66,2\%$.

Модифікування магнетиту ГА зменшує адсорбційну активність по відношенню до ЦП (рис. 18, крива 2): $A_{max} = 54$ мг/г, ступінь вилучення $R = 64,8\%$. Можливо, це відбувається внаслідок зменшення кількості гідроксильних груп на поверхні наноконкомпозиту $Fe_3O_4/ГА$ (2,2 ммоль/г) в порівнянні з поверхнею вихідного магнетиту (2,4 ммоль/г). Час настання адсорбційної рівноваги для поверхні НК $Fe_3O_4/ГА$ знаходиться в межах 10 хвилин.

Для дослідження десорбції ЦП у модельне середовище (фізіологічний розчин) зразки з певною кількістю адсорбованої речовини заливали ФР (40 мл) і через певний час відбирали по 5 мл для вимі-

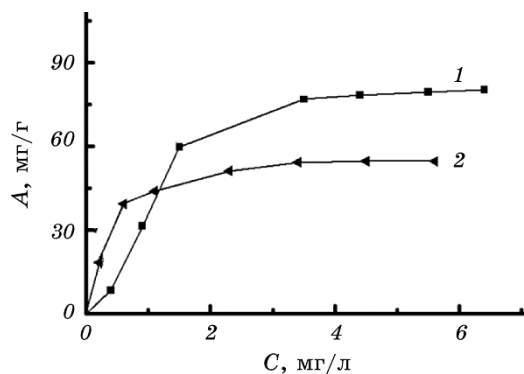


Рис. 18. Ізотерми адсорбції ЦП на поверхні магнетиту (1) і НК $Fe_3O_4/ГА$ (2).

Fig. 18. Isotherms of cisplatin (CP) adsorption onto surfaces of magnetite (1) and Fe_3O_4/HA NC (2).

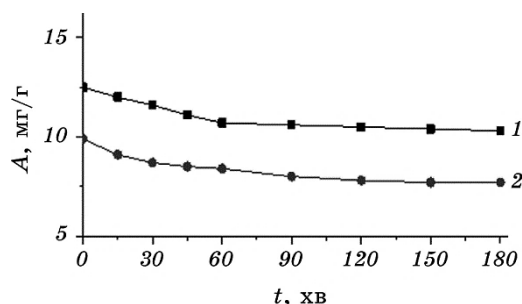


Рис. 19. Залежності десорбції ЦП від часу з поверхонь Fe_3O_4 (1) та НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ (2) при $T = 298$ К.

Fig. 19. Time dependences of CP desorption from surfaces of Fe_3O_4 (1) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ NC (2) at $T = 298$ K.

рування концентрації цитостатика. Експериментальні залежності десорбції (A_D , мг/г) вказують (рис. 19) на те, що вивільнення ЦП зменшується з часом.

Методом магнетометра з вібрувальним зразком (283 Гц; $t_{\text{вим}} \cong 100$ с) за температури 290 К було виміряно параметри петель гістерези модифікованих олеатом натрію наночастинок магнетиту, а також відповідних наноконкомпозитів, які містили ГА, олеат натрію, цисплатин (0,5 мг) та їхні водні суспензії — магнетні рідини (табл. 7,

ТАБЛИЦЯ 7. Густина ρ , питома намагнетованість наситу σ_s , масова частка $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/m_{\text{комп}}$ магнетиту в структурі, намагнетованість наситу M_s , коерцитивна сила H_c , питома залишкова намагнетованість наноконкомпозитів M_r/M_s .

TABLE 7. Density ρ , specific saturation magnetization σ_s , mass portion $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/m_{\text{комп}}$ of magnetite in the structure, saturation magnetization M_s , coercive force H_c , specific residual magnetization of nanocomposites M_r/M_s .

Номер зразка	Наноструктура	ρ , г/см ³	σ_s , Гс·см ³ /г	$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/m_{\text{комп}}$	M_s , Гс	H_c , Е	M_r/M_s
1	Fe_3O_4	5,24	69,31 (68,8 ± 2,0)	—	362,9 (360,5)	46,0	0,16
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na} + \text{H}_2\text{O}$ (MP)	1,127	7,3 ± 0,2	0,106 ± 0,006	8,2	0,0	0,00
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na}$	2,290	25,0 ± 0,8	0,363 ± 0,018	57,1	69,0	0,08
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na} + \text{H}_2\text{O}$ (MP)	1,130	5,5 ± 0,2	0,080 ± 0,005	6,2	22,0	0,02
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na}/\text{ЦП}$	3,320	29,8 ± 0,9	0,433 ± 0,026	98,9	56,0	0,11

рис. 20).

Експериментально встановлено, що наявність шарів ГА на поверхні магнетиту практично не впливала на магнетні властивості вихідного магнетиту в ядрі наноконкомпозиту.

Досліджено цитотоксичну активність НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ЦП}$ з кон'югованим моноклональним мишачим антитілом CD-95 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ЦП}/\text{CD95}$) на клітинах карциноми молочної залози людини лінії MCF-7 [73]. У якості контрольних зразків використано чисте поживне середовище, цисплатин з $C = 2,5$ мкг/мл, що відповідає четвертинній дозі ІС, та моноклональне антитіло CD-95 з $C = 0,2$ мкг/мл. На контрольних зразках вихідного магнетиту й НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ підтверджено їх біосумісність з даною клітинною лінією.

Для порівняння досліджено цитотоксичну активність наноконкомпозитів з окремо адсорбованими цисплатином $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ЦП}$ і моно-

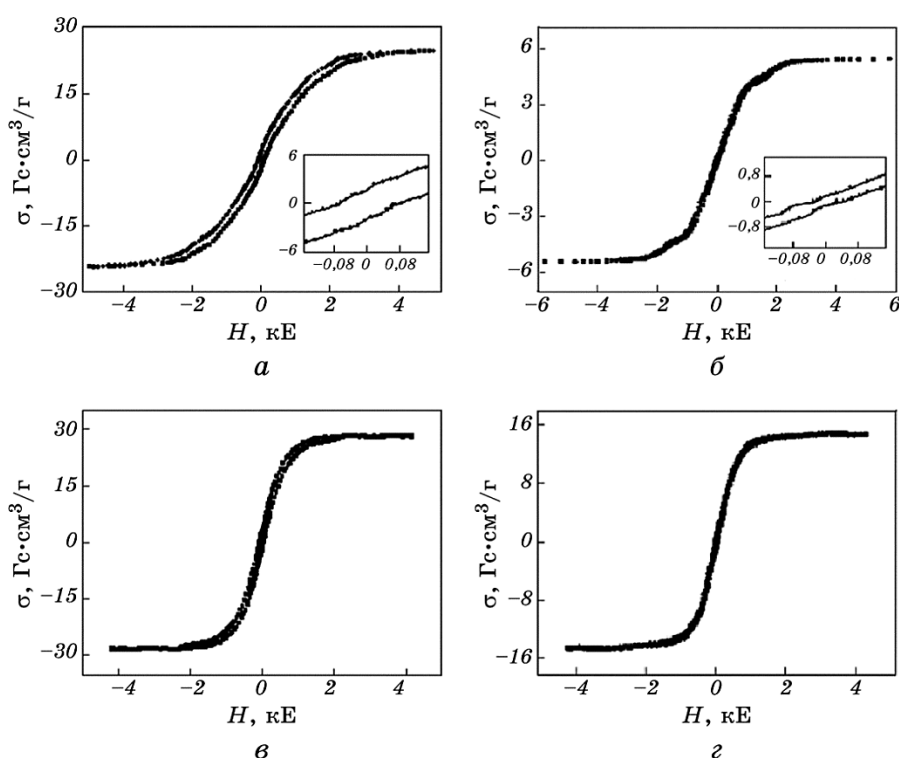


Рис. 20. Петлі гістерези (на вставках — початкові ділянки) модифікованих наноконкомпозитів складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na}$ (а) і $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{Ol.Na}/\text{ЦП}$ (в) та, відповідно, їхніх магнетних рідин (б і г).

Fig. 20. Hysteresis loops (insertions present initial parts) for the modified nanocomposites with formulas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na}$ (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}/\text{Ol.Na}/\text{CP}$ (в), and for their magnetic liquids (б and г), respectively.

ТАБЛИЦЯ 8. Вплив магнеточутливих наноконкомпозитів з адсорбованим цисплатином, кон'югованих моноклональними антитілами, на життєздатність клітин лінії MCF-7.

TABLE 8. Influence of magnetosensitive nanocomposites with adsorbed cisplatin, conjugated with monoclonal antibodies, on viability of cell line MCF-7.

Контроль порівняння	Загиблі клітини, %			
	Дія контрольних зразків	Fe ₃ O ₄ /ГА/ЦП	Fe ₃ O ₄ /ГА/CD-95	Fe ₃ O ₄ /ГА/ЦП/CD-95
Цисплатин C = 2,5 мкг/мл	25	48		
Антитіло CD-95 C = 0,2 мкг/мл	10		27	
ЦП + CD 95	38			57

клональним антитілом Fe₃O₄/ГА/CD-95. В якості контрольних зразків знову використано чисте поживне середовище, цисплатин з C = 2,5 мкг/мл, що відповідає четвертинній дозі ІС, та моноклональне антитіло CD-95 з C = 0,2 мкг/мл. Також на контрольних зразках вихідного магнетиту і НК Fe₃O₄/ГА підтверджено їх біосумісність з даною клітинною лінією.

Результати досліджень цитотоксичного впливу магнеточутливого наноконкомпозиту Fe₃O₄/ГА/ЦП/CD-95 наведено в табл. 8.

Експериментальні дані свідчать, що вплив магнетокерованих поліфункціональних наноконкомпозитів (моделів нанороботів), до складу яких входить протипухлинний препарат і моноклональні антитіла CD-95, на онкоклетини MCF-7 відзначається високою ефективністю та синергізмом.

Виявлений синергійний ефект можна пояснити наступним чином. По-перше, реалізована цільова доставка комплексу цитостатик–моноклональне антитіло до пухлинних клітин завдяки наявності на їх поверхні відповідних рецепторів. Ефективному цитотоксичному впливу цисплатину сприяє травматична дія наноконкомпозиту на клітинну мембрану, істотно покращуючи проникнення лікарських засобів через мембранний бар'єр. Біфункціональні продукти взаємодії, так звані ДНК-аддукти, блокують реплікацію, транскрипцію і, як наслідок, клітинну проліферацію.

Таким чином, наведені результати експериментальних досліджень свідчать, що застосування поліфункціональних магнеточутливих наноконкомпозитів принципово дозволяє реалізувати розпізнавання специфічних клітин та досягти цитотоксичного ефекту препарату при нижчих концентраціях лікарських препаратів, створити умови для зменшення токсико-алергічного впливу лікарських

хеміотерапевтичних засобів на організм в цілому.

5.5. Наноккомпозити нікель–вуглець

НЧ металів, капсульовані у вуглецеву оболонку, викликають значний інтерес дослідників у зв'язку з перспективами їх використання при створенні нових матеріалів для надвисокочастотної техніки, медицини, сорбційних технологій тощо [69, 96–102]. Так, наявність провідних і магнетних компонентів у структурі НК Ni@C надає можливості більш ефективного узгодження поверхонь з відкритим простором та поглинання електромагнетного випромінення. Інертне вуглецеве покриття частинок сприяє можливості їх медичних застосувань при створенні біосумісних і нетоксичних засобів діагностики та терапії новоутворень [103]. Поєднання магнетних властивостей Ni та характерної хемії поверхні вуглецевої оболонки обумовлює інтерес дослідників до створення на їх основі нових магнеточутливих сорбційних матеріалів. Висока каталітична активність метал-вуглецевих НК, ймовірно, обумовлена структурним і електронним станом вуглецевої оболонки і металевого ядра [104, 105], є стимулом для їх застосування в хемічній каталізі.

Як свідчать літературні дані, постійна увага дослідників звертається на розвиток способів синтезу НЧ 3d-металів, покритих вуглецем (методи електричної дуги, розкладання карбонілів, самозаймистої синтези тощо) [101, 106–115].

В [45] для синтезу НК Ni@C розроблено перспективний для практичного використання спосіб, заснований на піролізі полімер-сольових систем на основі фенолформальдегіду і ацетату ніклю. Синтезовані НК Ni₂₇@C, Ni₄₆@C характеризувались структурою типу ядро (нікель)–оболонка (вуглець) з вмістом ніклю 27% мас. і 46% мас. відповідно. Питома поверхня композитів Ni₂₇@C і Ni₄₆@C становила 279 і 155 м²/г, середні розміри наночастинок Ni \cong 5 і 8 нм відповідно.

5.5.1. Розрахунок розподілу за розмірами ядер з Ni, товщини «розмагнетованого» поверхневого шару, розподілу за розмірами НК частинок Ni₄₆@C та середньої товщини оболонки

За формою кривих магнетування визначено розподіл за розмірами НЧ ніклю в ансамблі, а також товщину поверхневого шару НЧ Ni з неколінеарними, відносно об'ємних, магнетними моментами. З використанням методики, викладеної у розд. 4.2, за експериментальними даними міряння питомої намагнетованості насити розраховано вміст НЧ Ni в композиті. Використовуючи результати експериментальних мірянь питомої поверхні ансамблів наноккомпозитів і

підходів, викладених у розд. 4.3, знайдено закономірність зміни товщини оболонки вуглецю, залежно від діаметра НЧ Ni та її густини.

На рисунку 21 показані петлі гістерези для зразків Ni46@C, Ni27@C, а також теоретична залежність $\sigma(H)$, одержана за формулою (30) для НЧ Ni46 з логнормальним (формула (14)) розподілом за розмірами з параметрами: $M(\ln d) = 2,1$, $\sigma_{\ln d} = 0,35$. Тоді $M(d) = \exp[M(\ln d) + (\sigma_{\ln d})^2/2] = 8,2$ нм [50]. Для аналізу кривих магнетування застосовували рівняння:

$$\frac{\sigma(H)}{\sigma_s} = \frac{\sum_{i=1}^k p_i (d_i - 2h_1)^3 L\left(\frac{M_s H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (d_i - 2h_1)^3\right)}{\sum_{i=1}^k p_i (d_i + h_2)^3}, \quad (30)$$

де $\sigma(H)$, σ_s — питома намагнетованість у прикладеному полі напруженістю H і питома намагнетованість наситу ансамблю НК частинок відповідно, M_s — намагнетованість наситу масивного кристалу нікелю, d_i — діаметер НЧ Ni по центру i -го інтервалу варіаційного ряду діаметрів, p_i — густина ймовірності зустріти НЧ Ni діаметром

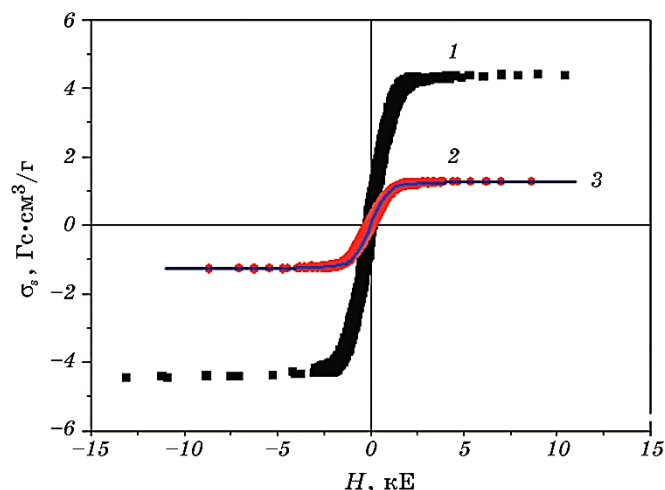


Рис. 21. Петлі гістерези: експериментальні для зразків Ni46@C (1) та Ni27@C (2) відповідно; 3 — розрахована за формулою (21) для зразка Ni46@C з логнормальним (17) розподілом за розмірами з параметрами $M(\ln D) = 2,1$, $\sigma_{\ln D} = 0,35$.

Fig. 21. Hysteresis loops: 1, 2—experimental curves for specimens Ni27@C and Ni46@C, respectively; 3—calculated by formula (21) for specimen Ni46@C with lognormal (17) size distribution with parameters $M(\ln D) = 2.1$, $\sigma_{\ln D} = 0.35$.

ТАБЛИЦЯ 9. Магнетні характеристики НЧ композитів.

TABLE 9. Magnetic characteristics of NP composites.

Зразок	H_c , Е	σ (10 кЕ), Гс·см ³ /Г	σ_s , Гс·см ³ /Г
Ni27@C	171 ($\pm 1,0\%$)	4,39 ($\pm 2,5\%$)	4,52 ($\pm 2,5\%$)
Ni46@C	145 ($\pm 1,0\%$)	1,23 ($\pm 2,5\%$)	1,27 ($\pm 2,5\%$)

d_i , k — кількість інтервалів, h_1 — товщина поверхнього шару НЧ ніклю з дезорієнтованими магнетними моментами (згідно з моделлю НК частинки, рис. 1), h_2 — товщина модифікатора, L — Лянжевенівська функція.

В роботі [34] було показано, що для ансамблів наночастинок магнетиту типу ядро-оболонка, за умови знаходження ядер в суперпарамагнетному стані, формула (30) практично однозначно зв'язує розподіл за розмірами з формою гістерезисної кривої.

В таблиці 9 наведено магнетні характеристики композиційних НЧ, одержані за допомогою вібраційного магнетометра. За розрахунками частинки Ni з $d < 24,3$ нм за кімнатної температури знаходяться у суперпарамагнетному стані. Намагнетованість насиченого ніклю при 20°C $M_s^{\text{bulk}} = 484,1$ Гс, товщину поверхнього шару НЧ ніклю з неколінеарними магнетними моментами h_1 вва-

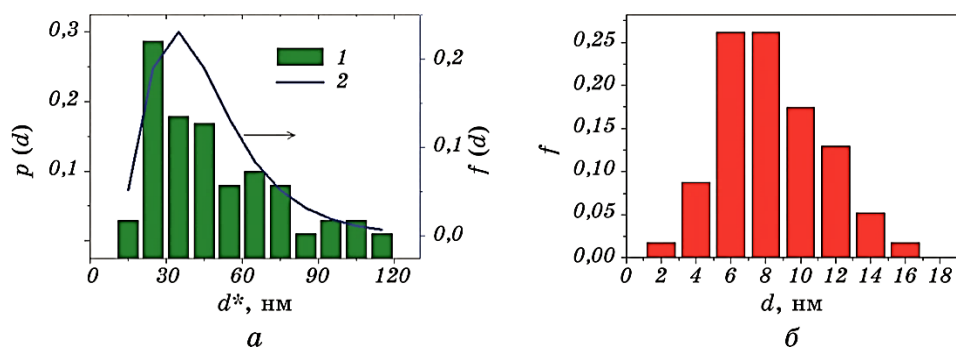


Рис. 22. *a* — гістограма експериментального (1) і полігон частот теоретичного (2) розподілів за розмірами частинок ансамблю НК Ni46@C типу ядро-оболонка; *b* — густина ймовірності логнормального (2,11, 0,35) розподілу ядер Ni46, який задовольняє теоретичну (формула (30), рис. 21, крива 3) польову залежність $\sigma(H)$.

Fig. 22. *a*—histogram of experimental (1) and polygon of frequencies of theoretical (2) size distributions for particles of NC ensemble Ni46@C of core-shell type; *b*—probability density of lognormal (2.11, 0.35) distribution of Ni46 cores, which satisfies the theoretical (formula (30), Fig. 21, curve 3) field dependence $\sigma(H)$.

ТАБЛИЦЯ 10. Статистичні параметри ансамблів НКЧ, НЧ ніклю і вуглецевої оболонки.

TABLE 10. Statistic parameters for ensembles of NCP, NP of nickel and carbon shell.

Зразок	N	D_0^{NCP} , нм	D_0 , нм	δ_0 , нм	$(\ln D^{NCP})_0$	$\sigma_{\ln D}^{NCP}$
Ni27@C	146	19,31	5,44	6,935	2,96	0,19
Ni46@C	101	40,37	7,75	16,31	3,73	0,47

N — об'єм вибірки, D_0^{NCP} , D_0 , δ_0 , $(\ln D^{NCP})_0$, $\sigma_{\ln D}^{NCP}$ — середні значення діаметра НКЧ, діаметра НЧ ніклю, товщини вуглецевої оболонки, логаритм діаметра НКЧ, СКВ логаритму діаметра НКЧ відповідно.

ТАБЛИЦЯ 11. Розраховані статистичні параметри ансамблів НЧ Ni, значення середньої товщини вуглецевої оболонки ансамблів НКЧ та експериментальні дані питомої площі поверхні НКЧ зразків.

TABLE 11. The calculated statistic parameters for ensembles of Ni NP, the value of average thickness of carbon shell of NCP ensembles and the experimental data of specific surface area of NCP specimens.

Ансамбль	N	D_0 , нм	σ_D , нм	$(\ln D)_0$	$\sigma_{\ln D}$	δ_0 , нм	S_{sp} , м ² /Г
Ni27@C	146	5,44	1,17	1,69	0,20	6,58	279
Ni46@C	101	7,75	2,58	2,11	0,35	16,24	155 (± 1%)

жали рівною значенню постійної ґратниці ніклю ($a_0 = 0,3520$ нм). Суміщення кривих свідчить про збіг експериментальних і заданих параметрів.

На рисунку 22, а зображено гістограму експериментального (1) і полігон частот теоретичного (2) (розрахованого за формулою (14)) розподілів за розмірами частинок ансамблю НК Ni46@C.

Експериментальні характеристики ансамблів частинок НК, одержані шляхом статистичного оброблення ПЕМ-зображень зразків Ni27@C, Ni46@C, наведено в табл. 10.

Розраховані статистичні параметри НЧ Ni46 наведено в табл. 11. Гістограму обчисленого розподілу за розмірами НЧ Ni46 з параметрами $M(\ln D) = 2,11$, $\sigma_{\ln D} = 0,35$ представлено на рис. 22, б.

5.5.2. Залежності питомої намагнетованості наситу і питомої площі поверхні ансамблю НК частинок від середньої товщини вуглецевої оболонки

Дослідження магнетних характеристик, зокрема намагнетованості наситу (M_s), монодисперсних ансамблів НЧ Ni діаметром 12, 22,

100 нм і масивного ніклю за температур 10–300 К показало, що при зменшенні розміру частинок до 12 нм величина M_s зменшується майже в два рази у порівнянні з масивним ніклем. Питома намагнетованість наситу ($\sigma_s = M_s/\rho$) масивного кристалу ніклю при 20°C становить 54,39 Гс·см³/г. Коерцитивна сила (H_c) ансамблю частинок ніклю з середнім діаметром $d_0 \cong 20$ нм, розподілених у матриці парафіну з об'ємною долею $c_v = 0,06$, становить $\cong 90$ Е (7,2 кА/м). Критичний розмір однодомности (D_{cr}) частинок Ni при 300 К складає $\cong 62$ нм, $H_c \cong 300$ Е. Згідно з оглядом [47], критичний діаметер переходу до однодомного стану наночастинок Ni при $T = 300$ К становить 85 нм, критичний діаметер переходу до суперпарамагнетного стану — 30 нм. Зменшення намагнетованости наночастинок порівняно з масивним матеріалом, яке спостерігається в більшості експериментів, пояснюють, зазвичай, дезорієнтацією магнетних моментів [116, 117]. Вважається, що однодомна частинка є намагнетованою в об'ємі однорідно та колінеарно, окрім поверхневого шару товщиною ϵ , магнетні моменти атомів якого не є колінеарними об'ємним.

Аналіза літературних експериментальних даних [45] уможливило знайти аналітичний вираз теоретичного наближення залежності питомої намагнетованости наситу НЧ Ni від її діаметра (рис. 23):

$$\sigma_s(d) = -40,3 \exp(-d/24,2) + 54,6. \quad (32)$$

Намагнетованість речовини в однорідному магнетному полі (поз-

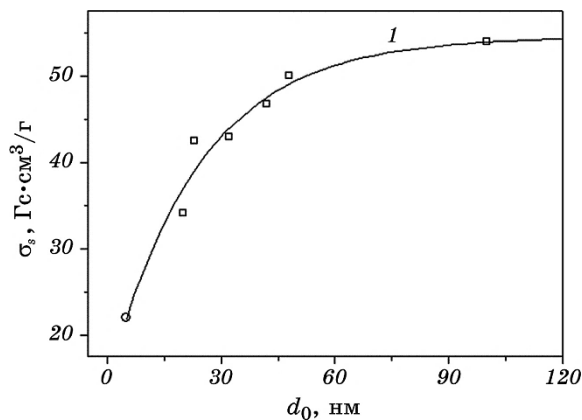


Рис. 23. Залежність питомої намагнетованости наситу від середнього діаметра частинок ніклю в ансамблях (1); (□), (○) — експериментальні точки.

Fig. 23. Dependence of specific saturation magnetization on the average diameter of nickel particles in ensembles (1); (□), (○)—experimental points.

начається літерою J для матеріалів з однією магнетною підґратницею і літерою M для матеріалів з більшим числом підґратниць) визначається, як відношення магнетного моменту (μ) малого об'єму (ΔV) до цього об'єму: $M = \mu/\Delta V$. Питома намагнетованість (σ) визначається, як $\sigma = M/\rho$, де ρ — густина матеріалу. Середню питому намагнетованість наситу ансамблю частинок НК, які не взаємодіють, за умови нехтування діямагнетизмом вуглецевої оболонки (питома магнетна сприйнятливість графіту за $T = 289$ К складає $-3,0 \cdot 10^{-6}$ см³/Г) товщиною h_2 , запишемо у вигляді:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_s^{NCP} \rangle &= \frac{\langle M_s^{NCP} \rangle}{\langle \rho_{NCP} \rangle} = \frac{\mu_{NCP}}{V_{NCP} \langle \rho_{NCP} \rangle} = \frac{\mu_{NPNi}}{V_{NCP} \langle \rho_{NCP} \rangle} = \\ &= \frac{1}{V_{NCP} \langle \rho_{NCP} \rangle} \sum_{i=1}^k p_i V_i M_{s_i} = \frac{\rho_{NPNi}}{\langle \rho_{NCP} \rangle} \frac{\sum_{i=1}^k p_i d_i^3 \sigma_s(d_i)}{\sum_{i=1}^k p_i (d_i + 2h_2)^3}, \end{aligned} \quad (33)$$

де значення p_i знаходимо за формулою (14), значення $\sigma_s(d_i)$ — за формулою (32), середню густину ансамблю НК $\langle \rho_{NCP} \rangle$ — за формулою (35), яку одержували наступним чином.

Густину i -ої НК частинки представляли через густини НЧ Ni і вуглецевої оболонки:

$$\rho_i^{NCP} = \left(\frac{d_i}{d_i + 2h_2} \right)^3 (\rho_{NPNi} - \rho_{sh}) + \rho_{sh}. \quad (34)$$

Тоді середня густина ансамблю НК буде складати:

$$\langle \rho_{NCP} \rangle = (\rho_{NPNi} - \rho_{sh}) \sum_{i=1}^k p_i \left(1 + 2 \frac{h_2}{d_i} \right)^{-3} + \rho_{sh}. \quad (35)$$

Середнє значення питомої поверхні ансамблю НК розраховували за формулою:

$$\langle S_{sp}^{NCP} \rangle = 6 \frac{\sum_{i=1}^k p_i (d_i + 2h_2)^2}{\sum_{i=1}^k \rho_i^{NCP} (d_i + 2h_2)^3}, \quad (36)$$

де ρ_i^{NCP} розраховували за формулою (34).

Залежності питомої намагнетованості наситу (рис. 24) і питомої площі поверхні (рис. 25) ансамблів Ni46@C і Ni27@C від середньої товщини вуглецевої оболонки δ_c розраховано за формулами (33)–(36) при $\rho_{NPNi} = 8,9$ г/см³, $\rho_{sh} = 0,9$ г/см³ і середньому розмірі НЧ нік-

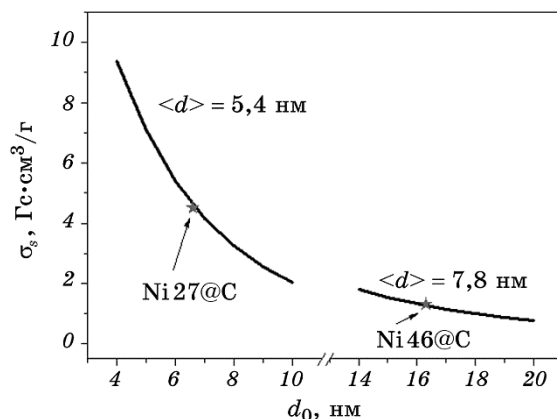


Рис. 24. Залежність питомої намагнетованості насичу ансамблів НЧ Ni27@C і Ni46@C від середньої товщини вуглецевої оболонки δ_0 . Зірочками зображено експериментальні точки.

Fig. 24. Dependence of specific saturation magnetization for ensembles of Ni27@C and Ni46@C NP on the average thickness of carbon shell δ_0 . Stars show the experimental points.

лю $\langle d \rangle = 5,4 \text{ nm}$ для ансамблю Ni27@C і $\langle d \rangle = 7,8 \text{ nm}$ для ансамблю Ni46@C. Експериментальні точки позначено зірочками (рис. 25).

Таким чином, використовуючи методу магнетної ґранулометрії

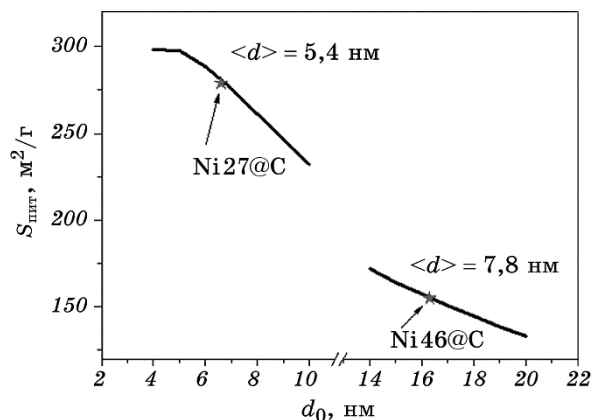


Рис. 25. Залежність питомої площі поверхні ансамблю НЧ Ni27@C і Ni46@C від середньої товщини вуглецевої оболонки δ_0 . Зірочками зображено експериментальні точки.

Fig. 25. Dependence of specific surface area for ensemble of Ni27@C and Ni46@C NP on the average thickness of carbon shell δ_0 . Stars show the experimental points.

показано, що НЧ Ni в композиті розподілені логнормально, товщина їх слабомагнетного приповерхневого шару (ε) сумірна з постійною кристалічної ґратниці Ni. За кімнатної температури НЧ Ni в композитах знаходяться у суперпарамагнетному стані. Залежність $\sigma_s(d)$ описується формулою (32). За розподілами за розмірами частинок НК і НЧ Ni знайдено середню товщину вуглецевої оболонки в ансамблях частинок НК. Знайдено залежності питомої намагнетованості насити і питомої площі поверхні ансамблів НК від середньої товщини вуглецевої оболонки. Встановлено, що експериментально виміряні значення питомої намагнетованості насити, питомої поверхні та середньої товщини вуглецевої оболонки при її густині $\cong 0,9 \text{ г/см}^3$ з точністю $\cong 2,5\%$ задовольняють встановленим закономірностям.

5.6. Наноккомпозити магнетит/діоксид кремнію

Одним з найбільш поширених магнеточутливих адсорбентів є матеріал складу магнетит/діоксид кремнію [18, 31, 87–90, 94, 118].

Синтезу НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ здійснювали методом модифікування поверхні магнетиту тетраетоксисиланом [89]. Формування шару SiO_2 з високим ступенем полімеризації на поверхні нанорозмірного одnodоменого магнетиту відбувалось в результаті утворення водневих зв'язків між силанольною групою модифікатора і гідроксильною групою поверхні магнетиту з подальшою полімолекулярною конденсацією силоксанового покриття Si–O–Si. Вміст шару SiO_2 складав 0,2 г на 1 г магнетиту. Питома поверхня НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ зменшувалась у порівнянні з вихідним магнетитом і становила $80 \text{ м}^2/\text{г}$, концентрація активних гідроксильних груп складала 0,4 ммоль/г. Синтезовані наноккомпозити можуть бути перспективними для створення магнетокерованих лікарських засобів та адсорбентів широкого функціонального призначення.

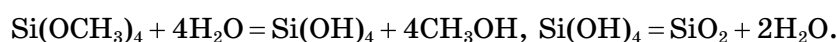
В [118] розроблено нову методику, яка базується на реакції перетворення тетраметоксисилану (ТМЕС) в SiO_2 , перспективна для синтезу адсорбентів технічного та екологічного призначення. Для її реалізації використано методи золь–гель-технології, як каталізатор гідролізу ТМЕС застосовано фторид амонію. Як основу для модифікування використано нанокристалічний магнетит. Виготовлення вищезазначених наноккомпозитів включає стадію синтезу магнетиту та безпосередньо шаруватих наноккомпозитів. Для його одержання використовували реакцію співосадження розчинів солей дво- і тривалентного Феруму.

Одержання наноккомпозитів включає такі основні стадії: попередня гідроліза ТМЕС в суміші метанолу і води, оброблення заданої наважки магнетиту продуктами попередньої гідролізу ТМЕС в присутності 0,025% розчину NH_4F і змішування в ультразвуковому ди-

спергаторі УЗДН-2, сушка в сушильній шафі 10 год. за температури 80°C, нагрівання в атмосфері аргону до 400–450°C та витримка за цієї температури впродовж 2 год. Вміст SiO₂ на поверхні 1 г магнетиту змінювали від 0 до 0,5 г, кількість каталізатору варіювали від 0,5 до 1,5 г, залежно від об'єму тетраметоксисилану в суміші.

Запропоноване термооброблення необхідне для здійснення процесів полімеризації ТМЕС, видалення побічних продуктів синтези, а також для наступного процесу руйнування покриття полімеру до (SiO₂)_n, де $n < 7$. Застосування атмосфери аргону при термообробленні запобігає окисненню магнетиту за $T > 400^\circ\text{C}$.

Відомо, що процеси гідролізи алкоксидів залежать від співвідношення вмісту розчинника і води, рН середовища, наявності каталізатора й інших чинників. За умов розробленої методики для розрахунку кількості продуктів весь процес гідролізи, поліконденсації і руйнування полімеру можна виразити рівняннями:



Однак ці рівняння не відображають проміжних етапів та продуктів синтези. В дійсності процеси гідролізи відбуваються значно складніше, з утворенням спочатку HOSi(CH₃)₃, а на подальших стадіях — димерів, багатомерів тощо.

Як вихідний, використано магнетит, питома поверхня якого становила $\cong 100 \text{ м}^2/\text{г}$. На основі даних рентгенофазової аналізи за допомогою Шеррерового рівняння розраховане значення середнього розміру кристалітів Fe₃O₄ становило 15 нм. Питома поверхня композитів з вмістом SiO₂ 0,15, 0,2 та 0,3 г на 1 г магнетиту, по відношенню до вихідного магнетиту, зростала і дорівнювала, відповідно, 105, 126, 164 м²/г, а при подальшому збільшенні маси шару SiO₂ зменшувалась і становила 136 м²/г при вмісті SiO₂ 0,5 г на 1 г Fe₃O₄.

Наявність Fe₃O₄ в композитах було підтверджено даними дифракції рентгенівського випромінювання за присутністю на дифрактограмах рефлексів при 21,5, 41,5, 0,5, 3,4, 67,5, 74 град з міжплщинними відстанями 4,97, 2,98, 2,56, 2,08, 1,69, 1,63, 1,49 Å, що відповідають кристалічній фазі магнетиту Fe₃O₄ (JCPDS No. 19-629) з кубічною сингонією.

Рефлексів, характерних для кристалічної ґратниці діоксиду кремнію, виявлено не було. Про присутність кремнійвмісного композиту в досліджених зразках свідчить зменшення інтенсивності рефлексів Fe₃O₄ на дифрактограмах зразків модифікованого магнетиту. Найбільш помітно воно для зразка з найбільшим вмістом SiO₂.

За допомогою методи ІЧ-Фур'є-спектроскопії ідентифіковано фазу SiO₂ на поверхні магнетиту. Аналіза одержаних результатів і даних електронної мікроскопії свідчить, що сухі зразки НК склада-

ються з внутрішнього магнетного ядра із зростків нанокристалітів та зовнішньої оболонки SiO_2 . Являло інтерес з'ясувати значення густини нанокристалічного магнетиту та як змінюється густина НК і поверхневого шару SiO_2 при збільшенні його вмісту в НК. Одержані дані уможливають визначити наступні закономірності.

Із зростанням маси поверхневого шару SiO_2 в нанокомпозитах від 0 до 0,5 г на 1 г магнетиту (0–33,3% від загальної маси) відбувається зменшення густини від 4,654(8) г/см³ (для магнетиту) до 2,207(8) г/см³. При цьому густина поверхневого шару SiO_2 спочатку зменшується від 2,961(1) г/см³ (9,1% SiO_2), досягає мінімального значення 1,898(5) при вмісті SiO_2 16,7%, а потім збільшується до 2,207(8) г/см³ (33,3% SiO_2). Нами виявлено, що при однакових умовах термооброблення при вмісті SiO_2 9,1–13,0% в НК утворюються найбільш щільні поверхневі шари SiO_2 .

Використовуючи значення маси покриття, його густини і питомої поверхні нанокмполітів, розраховано середню товщину шару SiO_2 . Остання при вмісті SiO_2 у 0,2 г (16,7%) в нанокмполіті складає $\approx 0,8$ нм. Ці результати добре узгоджуються з даними, одержаними методом рентгенівської електронної спектроскопії для аналогічних НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, виготовлених з використанням прекурсора ТЕОС.

Для створення магнетних НК важливо оцінити їхні магнетні характеристики, обрати оптимальний склад. Так, для розробки магнетокерованих адсорбентів потрібно забезпечити високу питому поверхню і адсорбційну здатність, а також бажано наблизити їх магнетні характеристики до характеристик вихідного магнетиту.

Аналіза експериментальних даних свідчить, що збільшення маси покриття SiO_2 від 0 до 33,3% від загальної маси НК приводить до зменшення значень питомої намагнетованості наситу (рис. 26) та немонотонної зміни коерцитивної сили (табл. 12). Зниження питомої намагнетованості наситу, в порівнянні з вихідним магнетитом, практично не спостерігається для зразка з вмістом SiO_2 9,1%, а при збільшенні концентрації немагнетного компонента в НК відбувається її різке зниження.

Для більш детального визначення впливу на питому намагнетованість наситу (σ_s) НК вмісту SiO_2 та об'єму магнетної фази (Fe_3O_4) побудовано відповідні залежності (рис. 27). Видно, що σ_s відносно об'єму магнетної фази змінюється нелінійно. В області вмісту SiO_2 $0 < C < 13,0\%$ (87,0% магнетиту) зниження загального об'єму Fe_3O_4 мало впливає на зниження питомої намагнетованості наситу НК. Подальше зниження об'єму Fe_3O_4 при $C < 83,3\%$ мас. в НК приводить до більш істотного пониження σ_s . Так, при вмісті магнетиту 66,7% питома намагнетованість НК складає 17,2 Гс·см³/г, тобто становить приблизно 34% від величини для вихідного магнетиту. При такому складі нанокмполіту на питому намагнетованість іс-

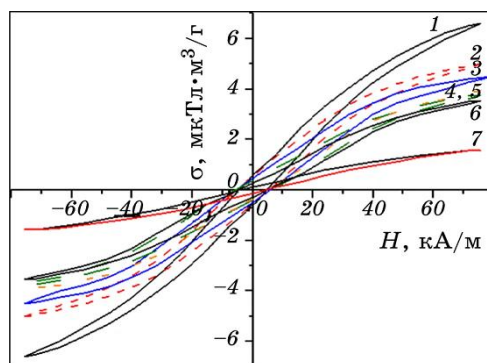


Рис. 26. Петлі гістерези зразків вихідного магнетиту (1) та НК на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію (2–7). Вміст SiO_2 в поверхневому шарі нанокompозиту на 1 г магнетиту: 2 — 0,1; 3 — 0,15; 4 — 0,2; 5 — 0,3; 6 — 0,4; 7 — 0,5 г.

Fig. 26. Hysteresis loops for the specimens of initial magnetite (1) and NC based on magnetite modified with silica (2–7). SiO_2 contents in surface layer of the nanocomposite to 1 g of magnetite: 2—0.1; 3—0.15; 4—0.2; 5—0.3; 6—0.4; 7—0.5 g.

точно може впливати не тільки об'єм магнетної фази та поверхнева анізотропія, але і віддаль між частинками магнетиту в нанокompозиті.

Дійсно, при вмісті магнетиту 66,7% в НК середня товщина розрахованого шару SiO_2 складає 2,3 нм, тобто в 4 рази більша, ніж при вмісті магнетиту 83,3% та SiO_2 16,7%. Окрім того, ймовірно, зменшується не тільки загальний об'єм Fe_3O_4 , але й розмір магнетного ядра НК та дефектність його поверхні, що призводить до зменшення намагнетованості.

Коерцитивна сила залежить від вмісту магнетного компонента, а також розміру НЧ, причому із зменшенням розміру частинок значення H_c спочатку збільшується, а потім спадає. При зменшенні об'ємної концентрації частинок в ансамблі значення H_c може збільшуватися або зменшуватися в залежності від умов та механізмів перемагнетування. Отже, немонотонну зміну значень H_c для дослі-

ТАБЛИЦЯ 12. Залежність коерцитивної сили НК складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ від масової концентрації Fe_3O_4 .

TABLE 12. Dependence of coercive force for NC with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composition on mass concentration of Fe_3O_4 .

Концентрація Fe_3O_4 , % мас.	100	90,9	87,0	83,3	76,9	71,4	66,7
Коерцитивна сила, кА/м	4,54	5,33	5,65	6,05	4,94	4,94	3,98

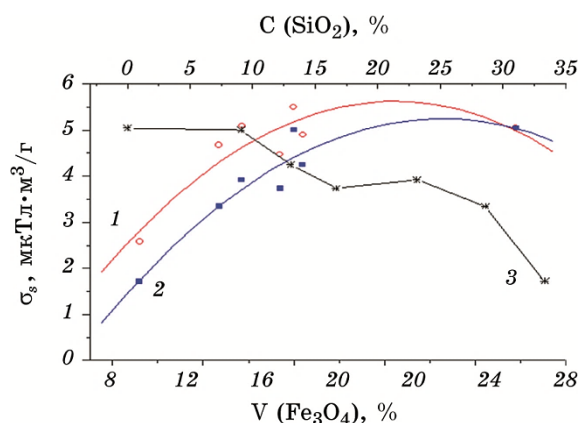


Рис. 27. Залежності розрахункових (1) та експериментальних (2) значень питомої намагнетованості насичу наноконкомпозитів від об'єму магнетної фази та експериментальних значень питомої намагнетованості від вмісту SiO₂ в покритті (3).

Fig. 27. Dependences of the calculated (1) and experimental (2) values of specific saturation magnetization for nanocomposites on the volume of magnetic phase, and experimental values of specific magnetization on SiO₂ contents in cover (3).

джених наноконкомпозитів можна пов'язати зі зміною розмірів частинок магнетного компонента та перебудовою їх магнетної структури при зниженні вмісту магнетної фази.

Магнеточутливі НК Fe₃O₄/SiO₂, одержані з використанням тетраметоксисилану, можуть бути перспективними для технічних, технологічних та екологічних застосувань.

5.7. Наноконкомпозити магнетит/оксид алюмінію

НК магнетит/оксид алюмінію синтезували модифікуванням поверхні НЧ магнетиту ізопропілатом алюмінію (C₃H₇O)₃Al рідиннофазним способом в ізопропіловому спирті [18, 31, 119]. Попередні дослідження елементного складу поверхні пірогенних наноконкомпозитів Al₂O₃/SiO₂ показали, що при концентрації Al₂O₃ до 3% майже весь алюміній знаходиться на поверхні наночастинок кремнезему. Це призводить до утворення на поверхні значної кількості кислих алюмосилоксанових містків Al–O(H)–Si, які визначають адсорбційні властивості поверхні. Ізопропілат алюмінію висушували перегонкою при температурі $\cong 138^{\circ}\text{C}$ і тиску $\cong 1,47 \cdot 10^3$ Па. Висушування ізопропілового спирту здійснювали шляхом попереднього видалення азеотропної води кип'ятінням з оберненим холодильником або перегонкою над вапном і наступною перегонкою над безво-

дним сульфатом кальцію. В результаті реакції поліконденсації поверхня магнетиту набувала амфотерного характеру за рахунок Al–O(H)-груп. Враховуючи те, що в результаті синтезу утворюється моношар гідроксиду алюмінію, можна припустити, що реакція поліконденсації відбувається за схемою:



До 5,000 г вискодисперсного магнетиту, попередньо висушеного при 120°C до постійної маси, додавали 0,050 л ізопропілового спирту і перемішували 15 хв. до утворення стійкої суспензії. Додавали 5,500 г $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ (трикратний надлишок), кип'ятили при перемішуванні протягом 6 год. і залишали в реакторі на одну добу. Осад промивали ізопропанолом до негативної реакції промивних вод на Al^{3+} (за 0,1% розчину алізаринового червоного) і висушували на повітрі. Масу $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$, необхідну для модифікування магнетиту, розраховували за формулою $m = 3gAM$, де m — маса $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ (g), A — кількість гідроксильних груп на поверхні магнетиту (моль), M — молекулярна маса $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$, g — наважка магнетиту (g), 3 — надлишок $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$.

Для визначення вмісту функціональних груп на поверхні магнетиту, що необхідно для розрахунку кількості прекурсору, використовували дані ДТА і ДТГА. З метою одержання фази Al_2O_3 і дослідження магнетних характеристик проміжних фаз зразки відпалю-

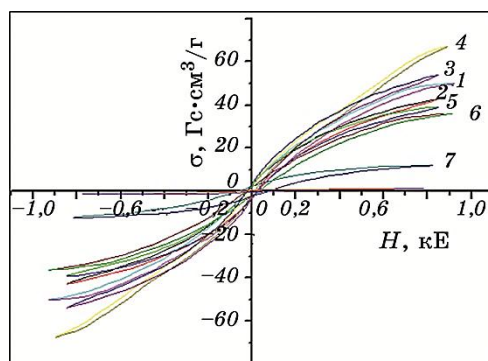


Рис. 28. Петлі гістерези зразків: 1 — вихідного магнетиту, 2 — магнетиту, модифікованого ізопропілатом Al, 3 — магнетиту, модифікованого ізопропілатом Al і відпаленого при температурі: 3 — 120, 4 — 220, 5 — 320, 6 — 420, 7 — 460, 8 — 520°C.

Fig. 28. Hysteresis loops for the specimens: 1—the initial magnetite, 2—magnetite modified with aluminium isopropylate, 3—magnetite modified with aluminium isopropylate and annealed at the temperature: 3—120, 4—220, 5—320, 6—420, 7—460, 8—520°C.

вали за температур 120, 220, 320, 420, 460 та 520°C.

На рисунку 28 наведено петлі гістерези вихідного магнетиту та магнетиту, модифікованого ізопропілатом Al, відпаленого при різних фіксованих температурах в інтервалі 20–550°C протягом двох годин.

На рисунку 29 наведено залежність питомої намагнетованості у прикладеному полі 1 кЕ (а) та коерцитивної сили (б) зразків магнетиту, модифікованих ізопропілатом алюмінію і відпалених за температур 120, 220, 320, 420, 460 та 520°C від температури термооброблення. Прямокутники на рисунках відповідають значенням H_c і $\sigma_s = 1$ кЕ зразка вихідного магнетиту. Видно, що вихідний магнетит має залишкову питому намагнетованість 2,3 Гс·см³/г (рис. 29, а) і коерцитивну силу $H_c = 26,5$ Е (рис. 29, б). Коерцитивна сила, ймовірно, обумовлена або незначною кількістю частинок діаметром $d > 21$ нм, або/та агрегатами частинок, об'єднаних диполь-дипольною взаємодією.

Для НЧ магнетиту, одержаних методом співосадження, середній розмір частинок магнетиту у зразку, беручи до уваги залежність $H_c(d)$ (вираз (15)), становить $\cong 14$ нм. Модифікування поверхні частинок ізопропілатом Al зменшує на 10% намагнетованість ($\mu/\Delta V$) наситу одержаних НК, що можна пояснити зменшенням концентрації магнетиту у НК завдяки присутності діамagnetних води та сполук Al_2O_3 і $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ з питомою магнетною сприйнятливістю $\chi(20^\circ C)$ величини $-0,72183 \cdot 10^{-6}$, $-0,098 \cdot 10^{-6}$ і $-0,337 \cdot 10^{-6}$ см³/г від-

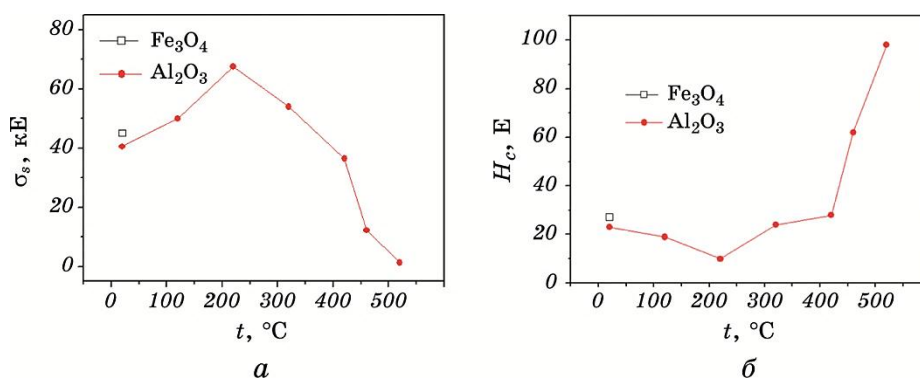


Рис. 29. Залежність питомої намагнетованості у полі $H = 1$ кЕ (а) і коерцитивної сили (б) зразків магнетиту, модифікованих ізопропілатом Al, від температури відпалювання та значення H_c і σ_s (прямокутники) для зразка вихідного магнетиту.

Fig. 29. Dependence of specific magnetization in the field $H = 1$ kOe (a) and coercive force (б) for the specimens of magnetite modified with aluminium isopropylate on the temperature of annealing, and the values of H_c and σ_s (the rectangle) for the specimen of initial magnetite.

повідно. Термогравіметричними дослідженнями нанокристалічного магнетиту показано, що за температур 100, 170 і 250°C зразки швидко втрачають масу: при температурі 100°C — за рахунок видалення фізично сорбованої води, при більш високих — внаслідок втрати води, утвореної при конденсації поверхневих гідроксилів атомами заліза.

Дійсно, термічне оброблення магнетиту, модифікованого ізопропілатом Al на повітрі при температурі 120°C приводить до підвищення σ_s , а після відпалювання при 220°C протягом двох годин — до максимального підвищення намагнетованості наситу зразка, яка становить 67 Гс·см³/г. Вищезгадані термооброблення, з іншого боку, сприяли зменшенню значень H_c зразків. Треба сказати, що антикореляційна поведінка H_c по відношенню до σ_s при всіх температурах відпалювання (рис. 29), можливо, пояснюється тим, що механізмом гістерези в малих однодомених частинках є необоротне когерентне обертання вектора намагнетованості (модель Стонера–Вольфарта), при якому $H_c \sim K_1/M_s$, де K_1 — перша константа кристалграфічної анізотропії. Зменшення $\sigma_s = M_s/\rho$ при термообробленні при 320°C можна пояснити перетворенням Fe₃O₄ в γ -Fe₂O₃, для якого намагнетованість наситу має менше значення, ніж для Fe₃O₄. Різке зменшення σ_s після відпалювання за температур 420, 460 і 520°C є результатом перетворення Fe₃O₄ і γ -Fe₂O₃ в слабкий ферромагнетик α -Fe₂O₃.

Встановлено, що при синтезі на поверхні нанорозмірних частинок магнетиту утворюється фаза гідроксиду алюмінію і після термічного оброблення матеріалу при 220°C спостерігається максимальна питома намагнетованість наситу зразків модифікованого магнетиту, а після відпалювання матеріалу при 460°C магнетит на $\cong 78\%$ об. перетворюється в α -Fe₂O₃, який локалізований в ядрі частинки, а в поверхневому шарі товщиною $\cong 1,7$ нм зберігається фаза магнетиту, яка забезпечує магнеточутливість. При термічному обробленні, починаючи з 120°C, фаза Al(OH)₃ поступово перетворюється в Al₂O₃, після відпалювання матеріалу при 460°C в приповерхневому шарі відбувається повне перетворення гідроксидної фази алюмінію в фазу Al₂O₃.

Питома поверхня синтезованих НК Fe₃O₄/Al₂O₃ зростала у порівнянні з вихідним магнетитом і становила 141 м²/г, концентрація активних гідроксильних груп складала 0,7 ммоль/г.

Синтезовані нанокомпозити можуть бути придатні для створення магнетокерованих лікарських засобів шлунково-кишкової терапії й адсорбентів широкого функціонального призначення [18, 31, 119].

6. ВИСНОВКИ

Наведено огляд робіт, присвячених вивченню магнетних властиво-

стей поліфункціональних наноконкомпозитів широкого функціонального призначення зі структурою типу ядро–оболонка для технічних, екологічних та медичних застосувань, виготовлених на основі нанорозмірних однодомених магнетних наночастинок різної хемічної природи. Дослідження спрямовані на розвиток концепції магнеточутливих наноконкомпозитів з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями нанороботів.

На прикладах актуальних для практичного використання наноструктур показано, що застосовуючи ансамбль суперпарамагнетних носіїв у якості зонда та Лянжевену теорію парамагнетизму, можна визначити розмірні параметри складної оболонкової будови багаторівневих наноконкомпозитів та здійснити їх оптимізацію за площею питомої поверхні оболонок.

Результати роботи можуть бути корисними при створенні новітніх магнеточутливих адсорбційних матеріалів; розробках та стандартизації нових форм магнетокерованих лікарських засобів адресної доставки, комбінованої локальної терапії та діагностики; контролі розмірних параметрів наноструктур в процесі їх виробництва.

Наведені в роботі наукові підходи та зразки синтезованих наноструктур і поліфункціональних наноконкомпозитів пройшли практичну апробацію при створенні нової вітчизняної магнеточутливої форми онкологічного лікарського засобу «Фероплат», яка вперше експериментально обґрунтована в Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України і перебуває на стадії клінічного впровадження; адсорбентів для деконтамінації вірусів із плазми крові людини, відновлення стану хворих, збору дорогоцінних та рідкісних елементів із технологічних розчинів; середовищ, покриттів та поверхонь із заданими електрофізичними параметрами в актуальних діапазонах електромагнетного спектра.

Автори висловлюють щире подяку всім співробітникам і колегам за творчу співпрацю.

Роботу виконано при ґрантовій підтримці цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» на 2015–2019 рр. (проект № 38/17-н) та Держаного фонду фундаментальних досліджень (конкурсний проект 31566).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. М. Івасишин, Є. Г. Лень, В. М. Надутов, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 1: 1 (2016).
2. Т. М. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalianov, and Yu. I. Prylutskyy, *Graphene: Mechanical Properties, Potential Applications and Electrochemical Performance* (Ed. B. T. Edwards) (Harpauge, N.Y., USA: Nova Science Pub-

- lishers, Inc.: 2014), Ch. 7, p. 219.
3. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Physica E*, **42**, No. 8: 2047 (2010).
 4. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Solid State Phenom.*, **150**: 43 (2009).
 5. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Defect and Diffusion Forum*, **273**: 525 (2008).
 6. Т. М. Radchenko, V. A. Tatarenko, and H. Zapolsky, *Solid State Phenom.*, **138**: 283 (2008).
 7. Т. М. Radchenko, V. A. Tatarenko, and S. M. Bokoch, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 12: 1699 (2006); arXiv:1406.0147.
 8. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, *Intermetallics*, **11**, Nos. 11–12: 1319 (2003).
 9. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, І. В. Дубровін, С. М. Махно, С. П. Туранська, *Успехи физики металлов*, **18**, № 1: 59 (2017).
 10. *Фізико-хімія наноматеріалів і супрамолекулярних структур. Т. 1* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Київ: Наукова думка: 2007).
 11. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2009).
 12. П. П. Горбик, В. В. Туров, *Наноматеріали і наноконполіти в медицині, біології, екології* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Київ: Наукова думка: 2011).
 13. П. П. Горбик, В. Ф. Чехун, А. П. Шпак, *Наноструктурні матеріали — отримання, властивості, застосування* (Мінськ: Беларуская навука: 2009), с. 131.
 14. L. Levy, Y. Sahoo, K. Kuyoung-Soo, J. E. Bergey, and P. Prasad, *Chem. Mater.*, **14**: 3715 (2002).
 15. П. П. Горбик, С. В. Горобець, М. П. Турелик, В. Ф. Чехун, А. П. Шпак, *Біофункціоналізація наноматеріалів і наноконполітів: Навч. посіб.* (Київ: Наукова думка: 2011).
 16. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukyanova, *Chem. Phys. Tech. Surf.*, **1**, No. 3: 360 (2010).
 17. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 145 (2012).
 18. П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, № 2: 323 (2013).
 19. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (Eds. D. P. Adorno and S. Pokutnyi) (New York: Nova Science Publishers: 2014), p. 161.
 20. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and Ie. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Amsterdam: Elsevier: 2016), p. 289.
 21. M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Horizons in World Physics* (Ed. A. Reimer) (New York: Nova Science Publishers: 2017), p. 1.
 22. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик, Н. В. Абрамов, С. П. Туранская, Е. В. Пилипчук, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лукьянова, А. П. Шпак, А. М. Кордубан, *Химия, физика и технология поверхности*, **2**, № 4: 433 (2011).
 23. П. Горбик, С. Покутний, *Современные проблемы физики и химии поверхно-*

- сти: Магниточувствительные наноконпозиты с функциями нанороботов и атомоподобные наноструктуры* (Palmarium Academic Publishing: 2013).
24. Н. А. Оборотова, *Антибиотики и химиотерапия*, **36**, № 10: 47 (1991).
 25. J. E. Herrmann, S. Wang, C. Zhang, R. G. Panchal, S. Bavari, C. R. Lyons, J. A. Lovchik, B. Golding, J. Shiloach, and S. Lu, *Vaccine*, **24**, Nos. 31–32: 5872 (2006).
 26. S. Mitra, G. Li, and G. R. Harsh, *Neurosurgery Clinics of North America*, **21**, No. 1: 67 (2010).
 27. В. И. Брегадзе, И. Б. Сиваев, *Природа*, № 4: 1 (2004).
 28. G. De Stasio, P. Casalbore, R. Pallini, B. Gilbert, F. Sanita, M. T. Ciotti, G. Rosi, A. Festinesi, L. M. Larocca, A. Rinelli, D. Perret, D. W. Moqk, P. Perfetti, M. P. Mehta, and D. Mercanti, *Cancer Res.*, **61**, No. 10: 4272 (2001).
 29. A. Detta and G. S. Cruickshank, *Cancer Res.*, **69**, No. 5: 2126 (2009).
 30. С. П. Туранская, М. П. Турелик, А. Л. Петрановская, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Киев: Наукова думка: 2010), вып. 2(17): 356.
 31. І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець, О. А. Іващенко, Н. В. Ульяновченко, *Наноматеріали медичного призначення* (Ред. В. В. Скороход) (Київ: Наукова думка: 2014).
 32. И. Б. Медведев, Е. И. Беликова, М. П. Сямичев, *Фотодинамическая терапия в офтальмологии* (Москва: 2006).
 33. М. Л. Гельфонд, *Практическая онкология*, **8**, № 4: 204 (2007).
 34. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyayak, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **5**: 275 (2015).
 35. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyayak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **6**: 223 (2016).
 36. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, Д. Г. Усов, Л. П. Сторожук, *Нанокансула з функціями наноробота*: Патент України № 86322. МПК: А61К 9/51, 33/26, 47/48. Опубл. 10.04.2009. Бюл. № 7.
 37. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, С. П. Туранська, О. А. Васильєва, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, А. П. Шпак, О. М. Кордубан, *Нанокансула з функціями наноробота*: Патент України № 99211. А61К 9/51, 47/02, 39/44, 45/06, 35/00. Опубл. 25.07.2012. Бюл. № 14.
 38. Б. Є. Патон, П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, М. В. Абрамов, О. А. Васильєва, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, *Магнітна протипухлинна рідина*: Патент України № 78473. H01F 1/28, A61K 47/02, C01G 49/08. Опубл. 25.03.2013. Бюл. № 6.
 39. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов, М. П. Турелик, Є. В. Пилипчук, О. А. Васильєва, *Магнітна рідина*: Патент України № 78448. H01F 1/28, C01G 49/08. Опубл. 25.03.2013. Бюл. № 6.
 40. Л. С. Семко, П. П. Горбик, С. В. Хуторний, *Спосіб одержання магнітного шаруватого матеріалу*: Патент України № 100210. В32В 5/16. Опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22.
 41. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, О. А. Васильєва, *Тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит-У»*, Свідоцтво про реєстрацію авторського права

- № 46056 ТТР 03291669.012:2012. Опубл. 07.09.2012.
42. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, О. А. Васильєва, Свідоцтво № 58159 на ТТР (технологічний регламент) 03291669.017:2014 на виробництво магнітної рідини. Опубл. 20.01.2015.
 43. Н. В. Борисенко, В. М. Богатырев, И. В. Дубровин, Н. В. Абрамов, М. В. Гаевая, П. П. Горбик, *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. Т. 1* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Київ: Наукова думка: 2007), с. 394.
 44. А. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism* (Oxford: Clarendon Press: 1996), p. 74.
 45. М. В. Абрамов, П. П. Горбик, В. М. Богатырьов, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2016), вып. 8(23): 223.
 46. *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials* (Ed. G. C. Hadjipanayis) (Dordrecht: Springer: 1997).
 47. K. M. Krishnan, A. V. Pakhomov, Y. Bao, P. Blomqvist, Y. Chun, M. Gonzales, K. Griffin, X. Ji, and B. K. Roberts, *J. Mater. Sci.*, **41**, No. 3: 793 (2006).
 48. S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek, and E. Y. Tsybal, *J. Mater. Chem.*, **21**: 16819 (2011).
 49. M. Długosz and J. M. Antosiewicz, *J. Chem. Theory Comput.*, **10**, No. 1: 481 (2014).
 50. P. Sahoo, *Probability and Mathematical Statistics* (Louisville University: 2013).
 51. Н. В. Абрамов, П. П. Горбик, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2012), вып. 4(19): 246.
 52. С. Такетоми, С. Тикадзуми, *Магнитные жидкости* (Москва: Мир: 1993).
 53. О. М. Федоренко, П. П. Горбик, О. О. Чуйко, М. В. Абрамов, Д. Л. Старокадомський, А. Л. Петрановська, *Доповіди НАН України*, № 8: 161 (2004).
 54. Л. С. Семко, Л. П. Сторожук, П. П. Горбик, Е. И. Кручек, Н. В. Абрамов, *Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Київ: Наукова думка: 2011), с. 309.
 55. Л. С. Семко, Е. И. Кручек, С. В. Хуторной, П. П. Горбик, *Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Київ: Наукова думка: 2011), с. 325.
 56. Л. С. Семко, О. І. Кручек, Л. П. Сторожук, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 7: 985 (2011).
 57. Л. С. Семко, О. И. Кручек, Ю. А. Шевляков, П. П. Горбик, *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**, № 2: 447 (2009).
 58. Л. С. Семко, Ю. А. Шевляков, О. О. Чуйко, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 6: 729 (2006).
 59. П. П. Горбик, В. Н. Мищенко, Н. В. Абрамов, Ю. Н. Троценков, Д. Г. Усов, *Химия, физика и технология поверхности*, вып. 1 (16): 165 (2009).
 60. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2015), вып. 7(22): 186.
 61. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **8**, № 2: 194 (2017).
 62. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2012), вып. 4(19): 232.
 63. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, Е. В. Пилипчук, Н. В. Абрамов,

- Е. И. Оранская, А. М. Кордубан, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, вып. 4: 385 (2011).
64. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **7**, № 2: 133 (2016).
65. M. Thakur, K. De, S. Giri, S. Si, A. Kotal, and T. K. Mandal, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **18**, No. 39: 9093 (2006).
66. Н. В. Абрамов, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2014), вып. 6(21): 241.
67. C. V. Thach, N. H. Hai, and N. Chau, *Journal of the Korean Physical Society*, **52**, No. 5: 1332 (2008).
68. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик, Л. П. Сторожук, В. Н. Мищенко, Н. В. Абрамов, С. П. Туранская, С. Н. Махно, Е. В. Пилипчук, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лукьянова, А. П. Шпак, А. М. Кордубан, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2010), вып. 2(17): 286.
69. M. Feugenson, A. Kou, L. E. Kreno, A. L. Tiano, J. M. Patete, F. Zhang, M. S. Kim, V. Solovyov, S. S. Wong, and M. C. Aronson, *Phys. Rev. B*, **81**: 014420 (2010).
70. В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, П. П. Горбик, І. М. Тодор, А. Л. Петрановська, Н. В. Бошицька, І. В. Божко, *Протипухлинний феромагнітний нанокон- позит*: Патент України на корисну модель № 104786 U. B65D 21/00, 30/00, 33/00, 69/00, 71/00. Опубл. 25.02.2016. Бюл. № 4.
71. В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, П. П. Горбик, І. М. Тодор, А. Л. Петрановська, Н. В. Бошицька, І. В. Божко, *Протипухлинний феромагнітний нанокон- позит*: Патент України № 112490. A61K 33/26, H01F 1/44, B82U 5/00. Опубл. 12.09.2016, Бюл. № 17.
72. С. П. Туранська, А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, С. В. Горобець, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **7**, № 2: 236 (2016).
73. П. П. Горбик, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2015), вып. 7(22): 297.
74. *Протипухлинний наноконкомпозит «Фероплат»*. <http://files.nas.gov.ua/NASDevelopmentsBook/PDF/0760.pdf>
75. Е. В. Пилипчук, А. Л. Петрановская, П. П. Горбик, *Наноструктур. мате- риаловедение*, № 3: 47 (2012).
76. М. П. Турелик, С. В. Горобець, А. О. Македонська, П. П. Горбик, *Наук. віс- ти НТУУ «КПІ»*, № 1: 149 (2012).
77. Є. В. Пилипчук, П. П. Горбик, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2014), вып. 6(21): 150.
78. I. V. Pylypchuk, D. Kolodyńska, M. Koziol, and P. P. Gorbyk, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 168 (2016).
79. I. V. Pylypchuk, D. Kolodyńska, and P. P. Gorbyk, *Separation Science and Technology*, **53**, Iss. 7: 1006 (2018).
80. Є. В. Пилипчук, Ю. О. Зубчук, А. Л. Петрановська, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **6**, № 3: 326 (2015).
81. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, О. А. Васильєва, *Маг- нітокерований нейтронозахватний матеріал*: Патент на корисну модель України № 94729. A61K 51/00, B01J 20/06. Опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
82. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, М. В. Абрамов,

- О. А. Васильєва, В. Б. Молодкін, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, *Магніто-чутливий нейтронозахватний наноконкомпозитний матеріал*: Патент на крисну модель України № 91910. А61К 49/00, 51/00. Опубл. 25.07.2014. Бюл. № 14.
83. S. M. Kovaliuk, Ie. V. Pylypchuk, P. P. Gorbyk, V. O. Golichenko, Yu. L. Slaminsky, and Yu. L. Bricks, *Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv: 2015)*, p. 223.
84. S. M. Kovaliuk, Ie. V. Pylypchuk, P. P. Gorbyk, V. O. Golichenko, Yu. L. Slaminsky, and Yu. L. Bricks, *Nanotechnology and Nanomaterials–NANO-2015 (Lviv, Ukraine, 2015)*, p. 507.
85. Л. Ю. Вергун, П. П. Горбик, Е. П. Трохименко, Л. М. Исакова, Л. П. Сторожук, А. А. Чуйко, *Доповіді НАН України*, № 10: 140 (2006).
86. Л. Ю. Вергун, Д. А. Климчук, П. П. Горбик, Л. А. Бондарь, П. М. Перехрестенко, *Мікробіологічн. журнал*, **71**, № 5: 65 (2009).
87. Л. С. Семко, Л. П. Сторожук, П. П. Горбик, М. В. Абрамов, О. І. Оранська, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, № 1: 101 (2010).
88. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **12**, № 3: 451 (2014).
89. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик, *Поверхність: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2016), вып. 8(23): 179.
90. В. М. Міщенко, П. П. Горбик, С. М. Махно, Р. В. Мазуренко, М. В. Абрамов, *Поверхність: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2015), вып. 7(22): 227.
91. С. П. Туранская, Н. В. Опанащук, Н. В. Кусяк, В. В. Туров, П. П. Горбик, Д. Б. Каргин, М. Ж. Кокарев, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2016), вып. 8(23): 187.
92. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик, *Поверхность: Межвед. сб. науч. тр.* (Київ: Наукова думка: 2015), вып. 7(22): 213.
93. L. S. Semko, L. P. Storozhuk, S. V. Khutornoi, N. V. Abramov, and P. P. Gorbyk, *Inorganic Materials*, **51**, No. 5: 430 (2015).
94. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet, *Prog. Sol. St. Chem.*, **34**: 237 (2006).
95. D.-X. Chen, N. Sun, and H.-C. Gu, *J. App. Phys.*, **106**: 063906 (2009).
96. D. Baudouin, U. Rodemerck, F. Krumeich, A. de Mallmann, K. C. Szeto, H. Ménard, L. Veyre, J. P. Candy, P. B. Webb, C. Thieuleux, and C. Copéret, *J. Catal.*, **297**: 27 (2013).
97. J. M. Khurana and S. Yadav, *Aust. J. Chem.*, **65**: 314 (2012).
98. R. Bussamara, D. Eberhardt, A. F. Feil, P. Migowski, H. Wender, D. P. de Moraes, G. Machado, R. M. Papaléo, S. R. Teixeira, and J. Dupont, *Chem. Commun.*, **49**: 1273 (2013).
99. K. B. Lee, S. Park, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**: 3048 (2004).
100. P. Kalita, J. Singh, M. K. Singh, P. R. Solanki, G. Sumana, and B. D. Malhotra, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 093702 (2012).
101. F. Ma, J. J. Huang, J. G. Li, and Q. Li, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**: 3219 (2009).
102. A. Roy, V. Srinivas, S. Ram, and T. V. Chandrasekhar-Rao, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 346220 (2007).
103. Y. Xu, M. Mahmood, Z. Li, E. Dervishi, S. Trigwell, V. P. Zharov, N. Ali,

- V. Saini, A. R. Biris, D. Lupu, D. Boldor, and A. S. Biris, *Nanotechnology*, **19**: 435102 (2008).
104. V. R. Galakhov, A. Buling, M. Neumann, N. A. Ovechkina, A. S. Shkvarin, A. S. Semenova, M. A. Uimin, A. Ye. Yermakov, E. Z. Kurmaev, O. Y. Vilkov, and D. W. Boukhvalov, *J. Phys. Chem. C*, **115**: 24615 (2011).
105. A. Ye. Yermakov, D. W. Boukhvalov, M. A. Uimin, E. S. Lokteva, A. V. Erokhin, and N. N. Shchegoleva, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, **14**: 381 (2013).
106. S. Akamaru, M. Inoue, Y. Honda, A. Taguchi, and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**: 065201 (2012).
107. M. Maicas, M. Sanz, H. Cui, C. Aroca, and P. Sánchez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**: 3485 (2010).
108. G. Saito, S. Hosokai, T. Akiyama, S. Yoshida, S. Yatsu, and S. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**: 083501 (2010).
109. P. Calandra, *Mater. Lett.*, **63**: 2416 (2009).
110. I. Gonzalez, J. C. De-Jesus, E. Cacizales, B. Delgado, and C. Urbina, *J. Phys. Chem. C*, **116**: 21577 (2012).
111. S. Choo, K. Lee, Y. Jo, S. M. Yoon, J. Y. Choi, J. Y. Kim, J. H. Park, K. J. Lee, J. H. Lee, and M. H. Jung, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**: 6126 (2011).
112. A. Kotoulas, M. Gjoka, K. Simeonidis, I. Tsiaoussis, M. Angelakeris, O. Kalogirou, and C. Dendrinou-Samara, *J. Nanopart. Res.*, **13**: 1897 (2011).
113. K. J. Carroll, J. Ulises-Reveles, M. D. Shultz, S. N. Khanna, and E. E. Carpenter, *J. Phys. Chem. C*, **115**: 2656 (2011).
114. T. Bala, R. D. Gunning, M. Venkatesan, J. F. Godsell, S. Roy, and K. M. Ryan, *Nanotechnology*, **20**: 415603 (2009).
115. Y. Yamauchi, T. Itagaki, T. Yokoshima, and K. Kuroda, *Dalton Trans.*, **41**: 1210 (2012).
116. S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, and A. Kostikas, *Phys. Rev. B*, **45**: 9778 (1992).
117. M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, and F. Sandiumenge, *Chem. Mater.*, **11**: 3058 (1999).
118. Л. С. Семко, П. П. Горбик, О. Г. Сіренко, І. В. Дубровін, Н. В. Абрамов, О. І. Оранська, *Хімія, фізика і технологія поверхності*, вып. 14: 374 (2008).
119. А. Л. Петрановская, Д. Г. Усов, Н. В. Абрамов, Ю. А. Демченко, П. П. Горбик, А. М. Кордубан, *Хімія, фізика і технологія поверхності*, № 13: 310 (2007).

REFERENCES

1. O. M. Ivasishin, E. G. Len, V. M. Nadutov, and V. A. Tatarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 1: 1 (2016) (in Ukrainian).
2. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, I. Yu. Sagalianov, and Yu. I. Prylutskyu, *Graphene: Mechanical Properties, Potential Applications and Electrochemical Performance* (Ed. B. T. Edwards) (Hauppauge, N.Y., USA: Nova Science Publishers, Inc.: 2014), Ch. 7, p. 219.
3. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Physica E*, **42**, No. 8: 2047 (2010).
4. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Solid State Phenom.*, **150**: 43 (2009).

5. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Defect and Diffusion Forum*, **273**: 525 (2008).
6. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and H. Zapolsky, *Solid State Phenom.*, **138**: 283 (2008).
7. T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, and S. M. Bokoch, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 12: 1699 (2006); arXiv:1406.0147.
8. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, *Intermetallics*, **11**, Nos. 11–12: 1319 (2003).
9. P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, I. V. Dubrovin, S. M. Makhno, and S. P. Turanska, *Uspehi Fiziki Metallov*, **18**, No. 1: 59 (2017) (in Ukrainian).
10. *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur. T. 1* [Physico-Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures. Vol. 1] (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Kiev: Naukova Dumka: 2007) (in Russian).
11. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2009).
12. P. P. Gorbyk and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsine, Biologii, Ekologii* [Nanomaterials and Nanocomposites in Medicine, Biology, Ecology] (Eds. A. P. Shpak and V. F. Chekhun) (Kiev: Naukova Dumka: 2011) (in Russian).
13. P. P. Gorbyk, V. F. Chekhun, and A. P. Shpak, *Nanostrukturnye Materialy—Poluchenie, Svoystva, Primenenie* [Nanostructural Materials—Synthesis, Properties, Application] (Minsk: Belaruskaya Navuka: 2009), p. 131 (in Russian).
14. L. Levy, Y. Sahoo, K. Kyoung-Soo, J. E. Bergey, and P. Prasad, *Chem. Mater.*, **14**: 3715 (2002).
15. P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets, M. P. Turelyk, V. F. Chekhun, and A. P. Shpak, *Biofunktsionalizatsiya Nanomaterialiv i Nanokompozitiv: Navch. Posibnyk* [Biofunctionalization of Nanomaterials and Nanocomposites: Tutorial] (Kyiv: Naukova Dumka: 2011) (in Ukrainian).
16. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukyanova, *Chem. Phys. Tech. Surf.*, **1**, No. 3: 360 (2010).
17. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 145 (2012).
18. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 2: 323 (2013) (in Ukrainian).
19. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (Eds. D. P. Adorno and S. Pokutnyi) (New York: Nova Science Publishers: 2014), p. 161.
20. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and Ie. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Amsterdam: Elsevier: 2016), p. 289.
21. M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Horizons in World Physics* (Ed. A. Reimer) (New York: Nova Science Publishers: 2017), p. 1.
22. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov,

- S. P. Turanska, Ie. V. Pylypchuk, V. F. Chekhun, N. Yu. Lukyanova, A. P. Shpak, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, **2**, No. 4: 433 (2011) (in Russian).
23. P. Gorbyk and S. Pokutniy, *Sovremennye Problemy Fiziki i Khimii Poverkhnosti: Magnitochuvstvitelnye Nanokompozity s Funktsiyami Nanorobotov i Atomopodobnye Nanostrukturny* [Contemporary Problems of Physics and Chemistry of Surface: Magnetosensitive Nanocomposites with Nanorobot Functions and Atom-Like Nanostructures] (Palmarium Academic Publishing: 2013) (in Russian).
 24. N. A. Oborotova, *Antibiotiki i Khimioterapiya*, **36**, No. 10: 47 (1991) (in Russian).
 25. J. E. Herrmann, S. Wang, C. Zhang, R. G. Panchal, S. Bavari, C. R. Lyons, J. A. Lovchik, B. Golding, J. Shiloach, and S. Lu, *Vaccine*, **24**, Nos. 31–32: 5872 (2006).
 26. S. Mitra, G. Li, and G. R. Harsh, *Neurosurgery Clinics of North America*, **21**, No. 1: 67 (2010).
 27. V. I. Bregadze and I. B. Sivaev, *Priroda*, No. 4: 1 (2004) (in Russian).
 28. G. De Stasio, P. Casalbore, R. Pallini, B. Gilbert, F. Sanita, M. T. Ciotti, G. Rosi, A. Festinesi, L. M. Larocca, A. Rinelli, D. Perret, D. W. Moqk, P. Perfetti, M. P. Mehta, and D. Mercanti, *Cancer Res.*, **61**, No. 10: 4272 (2001).
 29. A. Detta and G. S. Cruickshank, *Cancer Res.*, **69**, No. 5: 2126 (2009).
 30. S. P. Turanska, M. P. Turelyk, A. L. Petranovska, V. V. Turov, and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost: Mezhd. Sb. Nauch. Tr.* (Kiev: Naukova Dumka: 2010), Iss. 2(17): 356 (in Russian).
 31. I. V. Uvarova, P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets, O. A. Ivashchenko, and N. V. Ulyanchenko, *Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennya* [Nanomaterials of Medical Destination] (Ed. V. V. Skorokhod) (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
 32. I. B. Medvedev, Ye. I. Belikova, and M. P. Syamichev, *Fotodinamicheskaya Terapiya v Oftal'mologii* [Photodynamic Therapy in Ophthalmology] (Moscow: 2006) (in Russian).
 33. M. L. Gel'fond, *Prakticheskaya Onkologiya*, **8**, No. 4: 204 (2007) (in Russian).
 34. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **5**: 275 (2015).
 35. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **6**: 223 (2016).
 36. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, D. G. Usov, and L. P. Storozhuk, *Nanokapsula z Funktsiyamy Nanorobota* [Nanocapsule with Nanorobot Functions]: Patent of Ukraine No. 86322. MPK: A61K 9/51, 33/26, 47/48 (Publ. 10.04.2009. Bull. No. 7) (in Ukrainian).
 37. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, S. P. Turanska, O. A. Vasylyeva, V. F. Chekhun, N. Yu. Lukyanova, A. P. Shpak, and O. M. Korduban, *Nanokapsula z Funktsiyamy Nanorobota* [Nanocapsule with Nanorobot Functions]: Patent of Ukraine No. 99211. A61K 9/51, 47/02, 39/44, 45/06, 35/00 (Publ. 25.07.2012. Bull. No. 14) (in Ukrainian).
 38. B. Ye. Paton, P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, M. V. Abramov,

- O. A. Vasylyeva, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukyanova, *Magnitna Protypukhlynnna Ridyna* [Magnetic Antitumor Liquid]: Patent of Ukraine No. 78473. H01F 1/28, A61K 47/02, C01G 49/08 (Publ. 25.03.2013. Bull. No. 6) (in Ukrainian).
39. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. V. Abramov, M. P. Turelyk, Ye. V. Pylypchuk, and O. A. Vasylyeva, *Magnitna Ridyna* [Magnetic Liquid]: Patent of Ukraine No. 78448. H01F 1/28, C01G 49/08 (Publ. 25.03.2013. Bull. No. 6) (in Ukrainian).
40. L. S. Semko, P. P. Gorbyk, and S. V. Khutornyi, *Sposib Oderzhannya Magnitnogo Sharuvatogo Materialu* [Method for Obtaining a Magnetic Layered Material]: Patent of Ukraine No. 100210. B32B 5/16 (Publ. 26.11.2012. Bull. No. 22) (in Ukrainian).
41. P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, and O. A. Vasylyeva, *Tymchasovyy Tekhnologichnyy Reglament na Vyrobnystvo Rechovyny 'Magnetit U'* [Temporary Technologic Regulations onto Manufacturing a Substance 'Magnetite U'], Authors' Certificate No. 46056 TTR 03291669.012:2012 (Publ. 07.09.2012) (in Ukrainian).
42. P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, Ye. V. Pylypchuk, and O. A. Vasylyeva, *Tymchasovyy Tekhnologichnyy Reglament na Vyrobnystvo Magnitnoyi Ridyny* [Temporary Technologic Regulations onto Manufacturing a Magnetic Liquid]. Authors' Certificate No. 58159 TTR 03291669.017:2014 (Publ. 20.01.2015) (in Ukrainian).
43. N. V. Borisenko, V. M. Bogatyrev, I. V. Dubrovin, N. V. Abramov, M. V. Gayeva, and P. P. Gorbyk, *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur. T. 1* [Physico-Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures. Vol. 1] (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Kiev: Naukova Dumka: 2007), p. 394 (in Russian).
44. A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism* (Oxford: Clarendon Press: 1996), p. 74.
45. M. V. Abramov, P. P. Gorbyk, and V. M. Bogatyrev, *Poverkhnost: Mezhved. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2016), Iss. 8(23): 223 (in Ukrainian).
46. *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials* (Ed. G. C. Hadjipanayis) (Dordrecht: Springer: 1997).
47. K. M. Krishnan, A. B. Pakhomov, Y. Bao, P. Blomqvist, Y. Chun, M. Gonzales, K. Griffin, X. Ji, and B. K. Roberts, *J. Mater. Sci.*, **41**, No. 3: 793 (2006).
48. S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek, and E. Y. Tsymbal, *J. Mater. Chem.*, **21**: 16819 (2011).
49. M. Dlugosz and J. M. Antosiewicz, *J. Chem. Theory Comput.*, **10**, No. 1: 481 (2014).
50. P. Sahoo, *Probability and Mathematical Statistics* (Louisville University: 2013).
51. N. V. Abramov and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost: Mezhved. Sb. Nauch. Tr.* (Kiev: Naukova Dumka: 2012), Iss. 4(19): 246 (in Russian).
52. S. Taketomi and S. Tikadzumi, *Magnitnye Zhidkosti* [Magnetic Liquids] (Moscow: Mir: 1993) (Russian translation).
53. O. M. Fedorenko, P. P. Gorbyk, O. O. Chuiko, M. V. Abramov, D. L. Starokadom's'kyi, and A. L. Petranovska, *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.*, No. 8: 161 (2004) (in Ukrainian).
54. L. S. Semko, L. P. Storozhuk, P. P. Gorbyk, Ye. I. Kruchek, and

- N. V. Abramov, *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsine, Biologii, Ekologii* [Nanomaterials and Nanocomposites in Medicine, Biology, Ecology] (Eds. A. P. Shpak and V. F. Chekhun) (Kiev: Naukova Dumka: 2011), p. 309 (in Russian).
55. L. S. Semko, Ye. I. Kruchek, S. V. Khutornoy, and P. P. Gorbyk, *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsine, Biologii, Ekologii* [Nanomaterials and Nanocomposites in Medicine, Biology, Ecology] (Eds. A. P. Shpak and V. F. Chekhun) (Kiev: Naukova Dumka: 2011), p. 325 (in Russian).
 56. L. S. Semko, O. I. Kruchek, L. P. Storozhuk, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 7: 985 (2011) (in Ukrainian).
 57. L. S. Semko, O. I. Kruchek, Yu. A. Shevlyakov, and P. P. Gorbyk, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **10**, No. 2: 447 (2009) (in Ukrainian).
 58. L. S. Semko, Yu. A. Shevlyakov, O. O. Chuiko, and P. P. Gorbik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 6: 729 (2006) (in Ukrainian).
 59. P. P. Gorbyk, V. N. Mishchenko, N. V. Abramov, Yu. N. Troshchenkov, and D. G. Usov, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, **1**, No. 16: 165 (2009) (in Russian).
 60. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Poverkhnost: Mezhd. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2015), Iss. 7(22): 186 (in Ukrainian).
 61. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **8**, No. 2: 194 (2017) (in Ukrainian).
 62. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Poverkhnost: Mezhd. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2012), Iss. 4(19): 232 (in Ukrainian).
 63. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, Ie. V. Pylypchuk, N. V. Abramov, Ye. I. Oranska, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **2**, No. 4: 385 (2011) (in Russian).
 64. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **7**, No. 2: 133 (2016) (in Ukrainian).
 65. M. Thakur, K. De, S. Giri, S. Si, A. Kotal, and T. K. Mandal, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **18**, No. 39: 9093 (2006).
 66. N. V. Abramov, *Poverkhnost: Mezhd. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2014), Iss. 6(21): 241 (in Russian).
 67. C. V. Thach, N. H. Hai, and N. Chau, *Journal of the Korean Physical Society*, **52**, No. 5: 1332 (2008).
 68. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, L. P. Storozhuk, V. N. Mishchenko, N. V. Abramov, S. P. Turanska, S. N. Makhno, Ie. V. Pylypchuk, V. F. Chekhun, N. Yu. Lukyanova, A. P. Shpak, and A. M. Korduban, *Poverkhnost: Mezhd. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2010), Iss. 2(17): 286 (2010) (in Russian).
 69. M. Feyngenson, A. Kou, L. E. Kreno, A. L. Tian, J. M. Patete, F. Zhang, M. S. Kim, V. Solovyov, S. S. Wong, and M. C. Aronson, *Phys. Rev. B*, **81**: 014420 (2010).
 70. V. F. Chekhun, N. Yu. Lukyanova, P. P. Gorbyk, I. M. Todor, A. L. Petranovska, N. V. Boshyts'ka, and I. V. Bozhko, *Protypukhlynnyy Feromagnitnyy Nanokompozyt* [Antitumor Ferromagnetic Nanocomposite]: Patent onto Useful Model of Ukraine 104786 U. B65D 21/00, 30/00, 33/00, 69/00, 71/00 (Publ. 25.02.2016. Bull. No. 4) (in Ukrainian).
 71. V. F. Chekhun, N. Yu. Lukyanova, P. P. Gorbyk, I. M. Todor, A. L. Petranovska, N. V. Boshyts'ka, and I. V. Bozhko, *Protypukhlynnyy*

- Feromagnitnyy Nanokompozyt* [Antitumor Ferromagnetic Nanocomposite]: Patent of Ukraine No. 112490. A61K 33/26, H01F 1/44, B82Y 5/00 (Publ. 12.09.2016. Bull. No. 17) (in Ukrainian).
72. S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, S. V. Gorobets, V. V. Turov, and P. P. Gorbyk, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **7**, No. 2: 236 (2016) (in Ukrainian).
 73. P. P. Gorbyk, *Poverkhnost: Mezhd. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2015), Iss. 7(22): 297 (in Russian).
 74. *Protypukhlynnyy Nanokompozyt 'Feroplast'* [Antitumor Nanocomposite 'Feroplast'] (in Ukrainian).
 75. I. V. Pylypchuk, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Nanostruktur. Materialovedenie*, No. 3: 47 (2012) (in Russian).
 76. M. P. Turelyk, S. V. Gorobets, A. O. Makedonska, and P. P. Gorbyk, *Nauk. Visti NTUU 'KPI'*, No. 1: 149 (2012) (in Ukrainian).
 77. I. V. Pylypchuk and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost: Mezhd. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2014), Iss. 6(21): 150 (in Ukrainian).
 78. I. V. Pylypchuk, D. Kolodynska, M. Kozioł, and P. P. Gorbyk, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 168 (2016).
 79. I. V. Pylypchuk, D. Kolodynska, and P. P. Gorbyk, *Separation Science and Technology*, **53**, Iss. 7: 1006 (2018).
 80. I. V. Pylypchuk, Yu. O. Zubchuk, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **6**, No. 3: 326 (2015) (in Ukrainian).
 81. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, I. V. Pylypchuk, and O. A. Vasylyeva, *Magnitokerovanyy Neytronozakhvatnyy Material* [Magnetocarried Neutron Capture Material]: Patent onto Useful Model of Ukraine No. 94729. A61K 51/00, B01J 20/06 (Publ. 25.11.2014. Bull. No. 22) (in Ukrainian).
 82. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, I. V. Pylypchuk, M. V. Abramov, O. A. Vasylyeva, V. B. Molodkin, M. P. Kulish, and O. P. Dmytrenko, *Magnitochutlyvyi Neytronozakhvatnyy Nanokompozytnyy Material* [Magnetosensitive Neutron Capture Nanocomposite Material]: Patent onto Useful Model of Ukraine No. 91910. A61K 49/00, 51/00 (Publ. 25.07.2014, Bull. No. 14) (in Ukrainian).
 83. S. M. Kovaliuk, Ie. V. Pylypchuk, P. P. Gorbyk, B. O. Golichenko, Yu. L. Slaminsky, and Yu. L. Bricks, *Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv: 2015)*, p. 223.
 84. S. M. Kovaliuk, Ie. V. Pylypchuk, P. P. Gorbyk, B. O. Golichenko, Yu. L. Slaminsky, and Yu. L. Bricks, *Nanotechnology and Nanomaterials–NANO-2015 (Lviv, Ukraine, 2015)*, p. 507.
 85. L. Yu. Vergun, P. P. Gorbyk, Ye. P. Trochimenko, L. M. Isakova, L. P. Storozhuk, and O. O. Chuiko, *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.*, No. 10: 140 (2006) (in Russian).
 86. L. Yu. Vergun, D. A. Klimchuk, P. P. Gorbyk, L. A. Bondar', and P. M. Perekhrestenko, *Mikrobiologichnyy Zhurnal*, **71**, No. 5: 65 (2009) (in Russian).
 87. L. S. Semko, L. P. Storozhuk, P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, and O. I. Oranska, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 1: 101 (2010) (in Ukrainian).

88. A. P. Kussyak, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, No. 3: 451 (2014) (in Ukrainian).
89. A. P. Kussyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost: Mezhved. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2016), Iss. 8(23): 179 (in Ukrainian).
90. V. M. Mishchenko, P. P. Gorbyk, S. M. Makhno, R. V. Mazurenko, and M. V. Abramov, *Poverkhnost: Mezhved. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2015), Iss. 7(22): 227 (in Ukrainian).
91. S. P. Turanska, N. V. Opanashchuk, N. V. Kussyak, V. V. Turov, P. P. Gorbyk, D. B. Kargin, and M. Z. Kokarev, *Poverkhnost: Mezhved. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2016), Iss. 8(23): 187 (in Russian).
92. A. P. Kussyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost: Mezhved. Sb. Nauch. Tr.* (Kyiv: Naukova Dumka: 2015), Iss. 7(22): 213 (2015) (in Ukrainian).
93. L. S. Semko, L. P. Storozhuk, S. V. Khutornoi, N. V. Abramov, and P. P. Gorbyk, *Inorganic Materials*, **51**, No. 5: 430 (2015).
94. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet, *Prog. Sol. St. Chem.*, **34**: 237 (2006).
95. D.-X. Chen, N. Sun, and H.-C. Gu, *J. App. Phys.*, **106**: 063906 (2009).
96. D. Baudouin, U. Rodemerck, F. Krumeich, A. de Mallmann, K. C. Szeto, H. Ménard, L. Veyre, J. P. Candy, P. B. Webb, C. Thieuleux, and C. Copéret, *J. Catal.*, **297**: 27 (2013).
97. J. M. Khurana and S. Yadav, *Aust. J. Chem.*, **65**: 314 (2012).
98. R. Bussamara, D. Eberhardt, A. F. Feil, P. Migowski, H. Wender, D. P. De Moraes, G. Machado, R. M. Papaléo, S. R. Teixeira, and J. Dupont, *Chem. Commun.*, **49**: 1273 (2013).
99. K. B. Lee, S. Park, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**: 3048 (2004).
100. P. Kalita, J. Singh, M. K. Singh, P. R. Solanki, G. Sumana, and B. D. Malhotra, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 093702 (2012).
101. F. Ma, J. J. Huang, J. G. Li, and Q. Li, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**: 3219 (2009).
102. A. Roy, V. Srinivas, S. Ram, and T. V. Chandrasekhar-Rao, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 346220 (2007).
103. Y. Xu, M. Mahmood, Z. Li, E. Dervishi, S. Trigwell, V. P. Zharov, N. Ali, V. Saini, A. R. Biris, D. Lupu, D. Boldor, and A. S. Biris, *Nanotechnology*, **19**: 435102 (2008).
104. V. R. Galakhov, A. Buling, M. Neumann, N. A. Ovechkina, A. S. Shkvarin, A. S. Semenova, M. A. Uimin, A. Ye. Yermakov, E. Z. Kurmaev, O. Y. Vilkov, and D. W. Boukhvalov, *J. Phys. Chem. C*, **115**: 24615 (2011).
105. A. Ye. Yermakov, D. W. Boukhvalov, M. A. Uimin, E. S. Lokteva, A. V. Erokhin, and N. N. Shehegoleva, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, **14**: 381 (2013).
106. S. Akamaru, M. Inoue, Y. Honda, A. Taguchi, and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**: 065201 (2012).
107. M. Maicas, M. Sanz, H. Cui, C. Aroca, and P. Sánchez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**: 3485 (2010).
108. G. Saito, S. Hosokai, T. Akiyama, S. Yoshida, S. Yatsu, and S. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**: 083501 (2010).
109. P. Calandra, *Mater. Lett.*, **63**: 2416 (2009).

110. I. Gonzalez, J. C. De-Jesus, E. Cacizales, B. Delgado, and C. Urbina, *J. Phys. Chem. C*, **116**: 21577 (2012).
111. S. Choo, K. Lee, Y. Jo, S. M. Yoon, J. Y. Choi, J. Y. Kim, J. H. Park, K. J. Lee, J. H. Lee, and M. H. Jung, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**: 6126 (2011).
112. A. Kotoulas, M. Gjoka, K. Simeonidis, I. Tsiaoussis, M. Angelakeris, O. Kalogirou, and C. Dendrinou-Samara, *J. Nanopart. Res.*, **13**: 1897 (2011).
113. K. J. Carroll, J. Ulises-Reveles, M. D. Shultz, S. N. Khanna, and E. E. Carpenter, *J. Phys. Chem. C*, **115**: 2656 (2011).
114. T. Bala, R. D. Gunning, M. Venkatesan, J. F. Godsell, S. Roy, and K. M. Ryan, *Nanotechnology*, **20**: 415603 (2009).
115. Y. Yamauchi, T. Itagaki, T. Yokoshima, and K. Kuroda, *Dalton Trans.*, **41**: 1210 (2012).
116. S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, and A. Kostikas, *Phys. Rev. B*, **45**: 9778 (1992).
117. M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, and F. Sandiumenge, *Chem. Mater.*, **11**: 3058 (1999).
118. L. S. Semko, P. P. Gorbyk, O. G. Sirenko, I. V. Dubrovin, N. V. Abramov, and O. I. Oranska, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, No. 14: 374 (2008) (in Ukrainian).
119. A. L. Petranovska, D. G. Usov, N. V. Abramov, Yu. A. Demchenko, P. P. Gorbyk, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, No. 13: 310 (2007) (in Russian).