

УДК 547.535.36

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГАММА-AКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Н.П. Дикий¹, Е.П. Медведева¹, И.Д. Федорец², Н.П. Хлапова², Н.С. Луцай²

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» Украина, 61108, Харьков
ул. Академическая, 1

² Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61004, Харьков, пл. Свободы, 4
e-mail: fedorets@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 29 мая 2009г.

Проведена активация наночастиц магнетита тормозным γ -излучением на сильноточном электронном ускорителе ННЦ ХФТИ при энергии электронов 22 МэВ и токе 500 мкА. Методами рентгеновской дифрактометрии и ИК- спектроскопии проведен сравнительный анализ компонентно-фазового состава и состояния кристаллической структуры активированного и исходного наномagnetита. Магнитометрическим методом исследованы магнитные свойства образцов. Проанализированы особенности радиационных превращений в активированном магнетите и показано, что в структуре и свойствах наномagnetита не произошло существенных изменений. Активированные наночастицы магнетита сохраняют монофазность и кристалличность исходного состояния, что в сочетании с их высоким уровнем намагниченности насыщения ($M_s \sim 74 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) предопределяет возможность использования активированного наномagnetита в качестве магнитоуправляемого радиофармпрепарата.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наномagnetит, ускоритель электронов, γ -активация, рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопия, магнитометрия, радиофармпрепарат.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF GAMMA ACTIVATED NANOPARTICLES OF MAGNETITE

N.P. Dikiy¹, E.P. Medvedeva¹, I.D. Fedorets², N.P. Khlapova², N.S. Lutsay²

¹National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"
Akademicheskaya st. 1, Kharkov, Ukraine, 61108

²N.V. Karasin Kharkiv National University, Svobody sq. 4, Kharkov, Ukraine, 61077

Activation of nanoparticles of magnetite is carried out by slowing-down γ - radiation on high-current electronic accelerator in NSC KIPT at energy of electrons 22 MeV and a current 500 A. The comparative analysis of component-phase structure and state of crystal structure of activated and initial nanomagnetite was carried out by X-ray diffractometry and IR - spectroscopy methods. The magnetic properties of samples were investigated by magnetometric method. Radiative transformations have been analysed and it was shown that there were no essential changes in structure and properties of nanomagnetite. Activated nanoparticles of magnetite keep monophase state and crystallinity of initial state and have high level of saturation magnetization ($M_s \sim 74 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$), so they predetermine possibility of their usage as a magnetically operated radiopharmpreparation.

KEY WORDS: nanomagnetite, electron accelerator, gamma-activation, X-ray diffractometry, IR- spectroscopy, magnetometry, radiopharmpreparation

СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАММА-AКТИВОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК МАГНЕТИТУ

М.П. Дикий¹, Е.П. Медведева¹, І.Д. Федорець², Н.П. Хлапова², Н.С. Луцай²

¹Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
вул. Академічна 1, м. Харків, 61108

² Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61077, Харків, пл. Свободи, 4

Проведено активацію наночастинок магнетиту гальмівним γ -випромінюванням на сильноточному прискорювачі електронів ННЦ ХФТИ при енергії електронів 22 MeV і струмі 500 мкА. Методами рентгенівської дифрактометрії й ІЧ-спектроскопії проведено порівняльний аналіз компонентно-фазового складу і стану кристалічної структури активованого і вихідного наномagnetиту. Магнітометричним методом досліджено магнітні властивості зразків. Проаналізовано особливості радіаційних перетворень в активованому магнетиті і показано, що в структурі і властивостях наномagnetиту не сталося істотних змін. Активовані наночастинок магнетиту зберігають монофазність і кристалічність вихідного стану, що у поєднанні з їх високим рівнем намагніченості насичення ($M_s \sim 74 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) зумовлює можливість використання активованого наномagnetиту як магнітокерованого радіофармпрепарату.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: наномagnetит, прискорювач електронів, γ -активація, рентгенівська дифрактометрія, ІЧ-спектроскопія, магнітометрія, радіофармпрепарат.

Магниточувствительные наночастицы магнетита в настоящее время интенсивно исследуются в связи с их успешным использованием в различных областях биомедицины, включая маркировку и иммобилизацию магнитным способом биологических объектов, магнитное разделение и очищение клеток, детоксикацию биологических жидкостей, магнитоконтролируемый транспорт антиракового фармпрепарата и др. Множество вариантов использования наночастиц магнетита (Fe_3O_4) обусловлено его особыми физическими и химическими свойствами, в большей мере, зависящими от размера частиц. Магнитные наночастицы Fe_3O_4 могут иметь контролируемые размеры в пределах от нескольких единиц до десятков нанометров, что сопоставимо с

размерами различных биообъектов (клетки, вирусы, протеины). Это означает, что они могут быть приближены к выбранному объекту. Это обстоятельство является критически важным и в тех случаях, когда требуется проникновение наночастицы через поры клеточной мембраны. Кроме этого, благодаря высокой сорбционной способности наноразмерных частиц, магнитное ядро наночастицы, покрытое защищающим монослоем органических молекул, может иметь особые дополнительные слои и быть мультифункциональным [1,2].

Перечисленные выше свойства наночастиц магнетита в сочетании с их главным достоинством – возможность дистанционного управления ими внешним магнитным полем – создают уникальные условия для целенаправленной антираковой терапии. В подобном методе терапии цитостатический препарат обычно присоединен к биосовместимой наночастице магнетита, которая под контролем магнитного поля направляется в место локализации патологического процесса. В такой системе магнитные частицы – носители обладают высокой избирательностью, строго локализованы, и, в отличие от химиотерапии, при воздействии на опухоль не поражают здоровые ткани. Эффективность действия системы обеспечивается высокой точностью и возможностью создания предельно высоких концентраций препарата в зоне опухоли. Однако следует отметить, что некоторые аспекты практического применения магнитной терапии до сих пор остаются нерешенными. Существуют проблемы, связанные с состоянием и поведением магнитных наночастиц-носителей в момент достижения выбранного объекта [3]. Возникают трудности при освобождении наночастиц от фармпрепарата и происходит накопление магнитных носителей в месте локализации. Для преодоления этих проблем в [4] была опробована возможность целенаправленного наведения с помощью магнитных наночастиц радионуклидов (^{90}Y): воздействие излучения радионуклида на окружающую ткань опухоли происходило в прикрепленном к магнетиту состоянии. Начиная с этого исследования, другие авторы [5,6] демонстрировали эффективность этой методики, используя и ^{90}Y и ^{188}Re .

Другим более перспективным направлением в решении комплексных задач по магнитоуправляемой доставке антиракового препарата к опухоли представляется использование радиоактивных магнитных наноматериалов с уровнем наведенной активности необходимым для достижения терапевтического эффекта.

Цель настоящей работы заключалась в изучении состава, структуры и магнитных свойств гамма-активированного наномагнетита и определении возможности его использования в качестве магнитоуправляемого радиофармпрепарата.

Показано, что наработка наведенной активности наночастиц магнетита до заданного уровня может быть успешно реализована с привлечением ядерно-физических и спектроскопических методов. В настоящей работе для активации образцов наномагнетита использовалось тормозное γ -излучение линейного ускорителя электронов ННЦ ХФТИ. Экспериментальные данные об уровне наведенной активности, компонентном составе, структуре и магнитных свойствах активированного наномагнетита получены с использованием гамма-активационного анализа, а также методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и магнитометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве объекта исследования использовался нанокристаллический магнетит Fe_3O_4 фирмы Alta Aesar a Johnson Matthey Company, имеющий структуру, состоящую из ядра и органической биосовместимой оболочки. Для активации образцов наномагнетита использовалось тормозное γ -излучение линейного ускорителя электронов ННЦ ХФТИ с энергией электронов 22 МэВ и током 500 мкА. Спектр γ -излучения регистрировался $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектором с энергетическим разрешением 2,2 кэВ по линии 1333 кэВ. Идентификация наработанных радионуклидов осуществлялась по характерным γ -линиям и периодам полураспада. Активация образцов проводилась на воздухе в течение трех суток, температура образцов в процессе активации не превышала 35°C. Максимальная поглощенная доза при γ -облучении ($E_\gamma \sim 1,5\text{--}2$ МэВ) наномагнетита составила ~ 80 Мрад. Для контроля компонентного и фазового состава наномагнетита до и после активации использовался метод рентгеноструктурного анализа (РСА) – метод Дебая-Шеррера (метод «порошка»). Съемка рентгенограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 10 мА на медном излучении CuK_α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$). Регистрация спектров осуществлялась при непрерывном режиме сканирования со скоростью 1°/мин, в диапазоне углов от 5 до 60°. Методом ИК-спектроскопии осуществлялась проверка качества исходных образцов и образцов Fe_3O_4 после γ -активации: состояние решеточных колебаний Fe-O-связей в тетраэдрических и октаэдрических позициях элементарной ячейки Fe_3O_4 , наличие примесных соединений, новообразованных фаз и функциональных групп типа –OH, –NH₂. Регистрация ИК-спектров проводилась на спектрофотометре Specord-75 IR в диапазоне частот 2200–400 см⁻¹ на образцах в виде таблеток, приготовленных методом прессования с KBr. Исследование магнитных свойств образцов наномагнетита до и после γ -активации проводилось в полях напряженностью до 12 кОе магнитометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 показан измеренный $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектором γ -спектр образца активированного наномагнетита. Вес образца составлял 109,7 мг, расстояние до детектора – R=5 см.

Как видно из рис. 1, в γ -спектре наномагнетита наряду с характерными для Fe γ -линиями дополнительно наблюдаются линии случайных примесей Cr, Mn и Ni. Полученному γ -спектру Fe_3O_4 соответствуют

наработанные в процессе облучения радионуклиды, данные о которых приведены в табл. 1. Идентификация радионуклидов, представленных в табл. 1, осуществлялась по характерным γ -линиям и по периодам полураспада ядер.

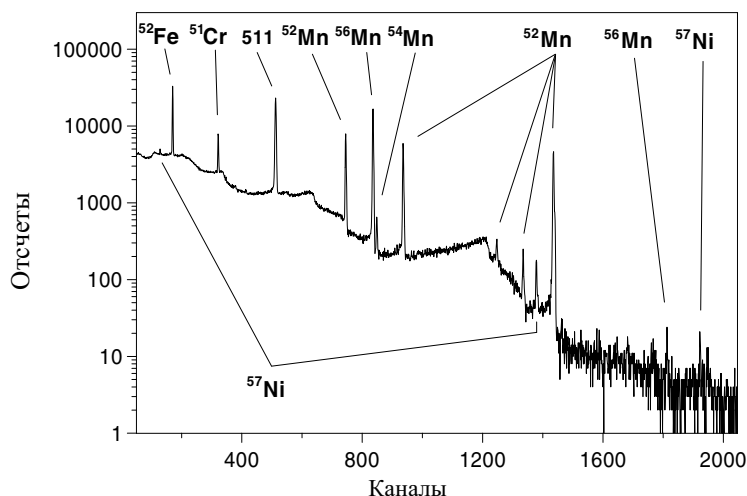


Рис. 1. γ -спектр активированного образца наномангнетита.

Таблица 1. Каналы наработки радионуклидов.

Sour./R-nucl.	A(%) / Каналы наработки:
Cr-24	50-4.31 / 52-83.76 / 53-9.55 / 54-2.38
51Cr(27.7D)	52Cr(83.76%)(γ ,n), 53Cr(9.55%)(γ ,2n), 50Cr(4.31%)(n, γ)
Mn-25	55-100
54Mn(312.5D)	55Mn(100%)(γ ,n)
56Mn(2.58H)	55Mn(100%)(n, γ)
Fe-26	54-5.84 / 56-91.68 / 57-2.17 / 58-0.31
52Mn(5.59D)	54Fe(5.84%)(γ ,2n)52Fe(8.275H)-> 54Fe(5.84%)(γ ,np)
54Mn(312.5D)	54Fe(5.84%)(n,p)
56Mn(2.58H)	56Fe(91.68%)(n,p) 57Fe(2.17%)(γ ,p)
52Fe(8.28H)	54Fe(5.84%)(γ ,2n)
Ni-28	58-67.76 / 60-26.16 / 61-1.25 / 62-3.66 / 64-1.16
57Ni(38.1H)	58Ni(67.76%)(γ ,n)

На рис. 2 (кривые а и б) показаны рентгенограммы нанопорошка Fe_3O_4 до и после активации. На обеих рентгенограммах наблюдаются характерные для оксида железа рефлексy, указывающие на его кристаллографическую организацию.

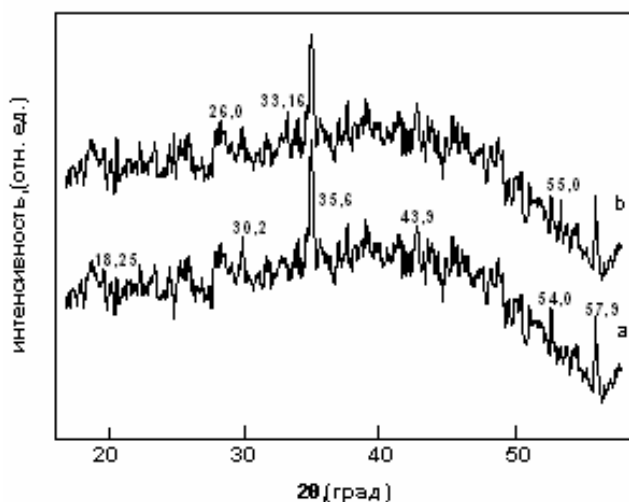


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошков магнетита до и после активации.
а-исходный; б-активированный Fe_3O_4

Обнаруженные на рентгенограмме исходного нанопорошка (рис. 2, кривая а) пики при $2\theta = 18,25; 30,20; 35,60; 43,90; 54,00$; и $57,90^\circ$, в соответствии с данными American Standard Testing Materials (ASTM Powder Diffraction Card No. 85-1436), можно приписать чистому монофазному оксиду железа – кристаллическому магнетиту (Fe_3O_4). На рентгенограмме активированного наномангнетита (рис. 2, кривая б), с одной стороны, наблюдались те же, приписываемые магнетиту, пики ($2\theta = 18,25; 30,20; 35,60; 43,90; 54,00$; и $57,90^\circ$), а с другой стороны, появились малоинтенсивные рефлексy со значениями 2θ , равными $26,00; 33,16$ и $55,00^\circ$, соответствующие, согласно ASTM Powder Diffraction Card No. 76-1821, другой фазе оксида железа – γ -гематиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Появление γ -гематита можно объяснить термодинамической неустойчивостью магнетита, который даже при нормальных условиях в

присутствии кислорода медленно окисляется до γ -гематита (γ -Fe₂O₃). При этом процесс окисления магнетита, по мнению исследователей [7], происходит вследствие диффузии катионов железа Fe²⁺ от центра к поверхности частиц, где Fe²⁺ вступает в реакцию с O₂ и формирует тонкий слой γ -гематита (γ -Fe₂O₃). Можно предположить, что при облучении в результате повышения диффузионной подвижности структурных элементов процессы окисления Fe₃O₄ ускорятся и, следовательно, ускорится и образование γ -гематита. Однако следует заметить, что обе фазы – Fe₃O₄ и образующаяся примесь γ -Fe₂O₃ – являются ферромагнетиками с кубической структурой с почти идентичными габаритами элементарной ячейки. Видимо по этой причине рентгеновская дифрактограмма (рис.2, кривая б) указывает на то, что частицы активированного нанопорошка являются высококристаллическими, без существенных изменений в исходной структуре Fe₃O₄.

Представленные на обеих рентгенограммах пики при $2\theta = 18,25; 30,20; 35,60; 43,90; 54,00$; и $57,90^\circ$, согласно справочным данным [8], соответствуют плоскостям отражения (111), (220), (311), (400), (422) и (511) и ассоциируются с кубической структурой оксида железа Fe₃O₄ [9].

В табл. 2 показаны дифракционные максимумы рентгенограмм, индексы интерференции (*HKL*) соответствующих плоскостей отражения и сумма квадратов интерференционных индексов ($H^2+K^2+L^2$). В этой же таблице приведены результаты расчета межплоскостных расстояний *d* исследуемого нанопорошка магнетита и для сравнения – теоретические значения этого параметра для магнетита [10].

Рассчитанное среднее значение постоянной кристаллической решетки наномангнетита составило около 8,34 Å, что является близким к данным, сообщаемым в литературе [10-12]. Теоретическое значение параметра *a* для магнетита составляет 8,40 Å [11]. Период кубической решетки наномангнетита, согласно [13], рассчитывался после индифференцирования линий рентгенограммы:

$$a = d\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad (1)$$

где *a* – период кристаллической решетки, *d* – межплоскостное расстояние, *HKL* – индексы интерференции

Таблица 2. Параметры рентгеновской дифрактограммы нанопорошка магнетита Fe ₃ O ₄ .						
Параметр	Дифракционный максимум					
	1	2	3	4	5	6
Угол скольжения $2\theta, ^\circ$	18,25	30,20	35,60	43,90	54,00	57,90
Индексы (<i>HKL</i>)	(111)	(220)	(311)	(400)	(422)	(511)
$H^2 + K^2 + L^2$	3	8	11	16	24	27
Межплоскостное расстояние <i>d</i> , Å	4,86	2,95	2,52	2,06	1,69	1,61
Теоретическое значение <i>d</i> , Å	4,85	2,97	2,53	2,10	1,71	1,62

(*HKL*), равные произведению индексов семейства плоскостей на порядок отражения *n* ($H=nh, K=nk, L=nl$). Дополнительно, используя уравнение Шеррера [14], был определен средний размер частиц наномангнетита:

$$L = 0,9\lambda / B \cos \theta, \quad (2)$$

где *L* – размер наночастицы, *B* – полуширина на полувысоте пика, θ – угол, соответствующий дифракционному максимуму при 2θ , λ – длина волны рентгеновского излучения. По результатам расчета средний размер частиц тестируемого порошка Fe₃O₄ составил ~ 33,97 нм.

Полученные результаты расчетов свидетельствуют о том, что наночастицы Fe₃O₄ обладают аналогичной блочному магнетиту гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой типа обращенной шпинели. Однако, в наномангнетите, в отличие от обычного магнетита [15], наблюдается уменьшение *d*- и *a*- параметров элементарной ячейки, свидетельствующее о сжатии кристаллической решетки у наночастиц Fe₃O₄. Что же касается результатов сравнительного анализа рентгенограмм исходного и активированного наномангнетита (рис. 2, кривые а и б), то они указывают на то, что магнитные наночастицы оксида железа Fe₃O₄ в процессе активации не претерпели существенных изменений в своем фазовом составе и сохранили исходную кристаллическую структуру.

Этот факт подтверждают и результаты ИК-спектроскопии исходного и активированного наномангнетита, приведенные на рис. 3 (кривые а и б). Можно видеть принципиальное сходство спектральной картины нанопорошков Fe₃O₄ до и после активации: профили их спектров практически одинаковы по своей форме. В обоих спектрах наблюдаются две широкие полосы поглощения ν_1 и ν_2 вблизи 590 и 440 см⁻¹, ассоциируемые с решеточными колебаниями Fe-O-связей в тетра- и октаэдрических позициях Fe₃O₄. Такое отнесение полос находится в согласии с [16], где две полосы ν_1 и ν_2 приписываются колебательным модам Fe-O в катионных подрешетках кристаллической структуры магнетита. Однако колебания Fe-O-связей в ИК-спектре наномангнетита, в отличие от блочного магнетита, в котором они проявляются при 580 и 400 см⁻¹ [17,18], сдвинуты в сторону более высоких частот, а полоса при 590 см⁻¹ испытывает расщепление на два пика (605 и 575 см⁻¹).

Эти различия – голубой сдвиг характеристических полос ν_1 и ν_2 и расщепление полосы ν_1 – можно интерпретировать как результат влияния размерного фактора наночастиц с большим отношением величины поверхности к их объему.

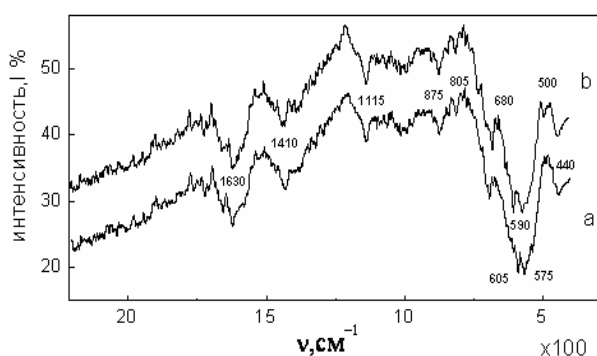


Рис. 3. ИК-спектры наномagnetита (Fe_3O_4) до и после активации.

а-исходный Fe_3O_4 , б-активированный Fe_3O_4

об уменьшении параметров кристаллической решетки в наночастицах Fe_3O_4 (табл. 2). Другой эффект размерного фактора наночастиц – расщепление полосы ν_1 , указывающее на расщепление энергетических уровней ионов Fe, можно объяснить происходящей в кристаллической структуре магнетита перегруппировкой делокализованных электронов и, возникающим при этом асимметричным воздействием со стороны локальных электрических полей соседних ионов на 3d-оболочку иона Fe.

Наряду с отмеченными выше характеристическими полосами ν_1 и ν_2 в ИК-спектрах наномagnetита присутствуют полосы поглощения, свидетельствующие о наличии в исходных реактивах (при синтезе Fe_3O_4) органических веществ. Это полоса при 1115 см^{-1} , обусловленная валентным колебанием C-O-C связей, а также полосы с максимумом при 875 и 805 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям NH_2 групп и к валентным колебаниям NO-группы, соответственно. В спектре наномagnetита наблюдается также полоса при 1630 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям остатков воды $\delta(\text{HON})$ и рядом – полоса около $1410\text{--}1390\text{ см}^{-1}$, ассоциируемая с колебаниями радикальной группировки $-\text{NO}_3$.

Далее, несмотря на очевидное сходство ИК-спектров исходного и активированного наномagnetита, эффекты радиационных превращений все-таки отражаются на конфигурации ИК-спектра активированного образца. В ИК-спектре активированного наномagnetита (рис. 2, кривая б), по сравнению с исходным образцом, характеристические полосы ν_1 и ν_2 на 5 см^{-1} смещены в сторону более высоких частот и наблюдаются при 595 и 445 см^{-1} , соответственно. При этом интенсивность обоих максимумов (ν_1 и ν_2) испытывает небольшое понижение ($\sim 10\text{--}15\%$). Это может свидетельствовать о первых признаках перестройки кристаллической структуры Fe_3O_4 таких, как нарушение ближнего порядка и изменение силовых взаимодействий между его структурными элементами. Кроме этого, судя по спектрам поглощения, в составе наномagnetита после активации произошли фазовые превращения с новообразованием оксида железа – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Присутствие $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подтверждается появлением в ИК-спектре активированного наномagnetита двух размытых максимумов вблизи 680 и 500 см^{-1} , ассоциирующихся, в соответствии с [19], с γ -гематитом.

По результатам проведенного сравнения можно сделать вывод, что все изменения в ИК-спектрах активированного наномagnetита – небольшое смещение ($\sim 5\text{ см}^{-1}$) характеристических полос ν_1 и ν_2 в сторону более высоких частот и появление слабовыраженных и малоинтенсивных пиков, связанных с новообразованием оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – вносят незначительный вклад в нарушение общего вида ИК-спектра наномagnetита. Это указывает на то, что в активированном наномagnetите, в основном, сохраняются, свойственные исходному наномagnetиту, монофазность и кристаллическая структура. Это не удивительно, поскольку, в условиях облучения оксидные вещества с ионной связью и с кубической структурой типа обращенной шпинели, к которым относится и Fe_3O_4 , отличаются большой устойчивостью [20]. Известно, что только при дозах $D \geq 1 \cdot 10^{10}$ рад магнетит испытывает заметные изменения с перераспределением в структурных узлах решетки катионов железа (Fe^{3+} и Fe^{2+}), в скорости процессов окисления и фазовых переходов. Эти эффекты сопровождаются образованием оксидов и гидрооксидов Fe и характерным изменением окраски – от черного до буро-коричневого цвета, с потерей порядка в кристаллической решетке и приводят, в итоге, почти к полной утрате ферромагнитных свойств этого вещества. Отметим, что поглощенная доза при активации образцов магнетита не превышала $8 \cdot 10^7$ рад, что на два порядка ниже их предельно допустимой дозы.

Исходя из приведенных выше данных о составе и структуре исходного и активированного наномagnetита можно было ожидать, что тестируемые образцы обладают достаточно высокой магнитной восприимчивостью. Это предположение подтверждают результаты проведенных магнитных измерений на образцах наномagnetита до и после активации. Максимальное значение намагниченности насыщения (M_s) нанопорошка исходного магнетита со средним размером частиц $\sim 34\text{ нм}$ достигало $87\text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (87 emu/g), что очень близко к теоретическому значению намагниченности для компактного кристаллического магнетита. По данным [15] намагниченность насыщения феррита железа Fe_3O_4 с кристаллической структурой обращенной шпинели с постоянной кристаллической решетки $a = 8,39\text{ Å}$ и плотностью $5,24\text{ г/см}^3$ составляет $91\text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Измерения,

Как отмечается в [10], с достижением предельных наноразмеров на поверхности наночастиц происходит разрушение большого числа межатомных связей и возрастают «натяжения» сохранившихся связей. В результате, с ростом «натяжения» силовая постоянная колебаний (f) оставшихся связей увеличится и, отвечающие им полосы, согласно равенству $\nu = \sqrt{f/m}$, сместятся к более высоким частотам. Можно ожидать, что возрастающее между структурными элементами «напряжение» должно в итоге привести к сокращению кристаллической решетки наномagnetита. Это предположение хорошо согласуется с приведенными выше результатами рентгеноструктурного анализа, свидетельствующих

проведенные на образцах активированного наномagnetита, показали, что его намагниченность насыщения составляет $\sim 74 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Такое высокое значение величины M_s у образцов активированного наномagnetита – всего на 15% ниже M_s исходного наномagnetита – свидетельствует о сохранении в образцах Fe_3O_4 в процессе активации высокой магнитной чувствительности.

Таким образом, по результатам проведенного сравнения рентгенограмм и ИК-спектров образцов наномagnetита до и после активации, а также по результатам магнитных измерений, можно сделать вывод, что все отмеченные особенности радиационных превращений в состоянии наномagnetита, свидетельствуют о незначительных изменениях в его фазово-компонентном составе и в магнитных свойствах. Данные обстоятельства ясно указывают на возможность использования активированного наномagnetита в качестве магнитоуправляемого радиофармпрепарата.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования мощных пучков электронов для активации наночастиц magnetита тормозным γ -излучением на сильноточном электронном ускорителе ННЦ ХФТИ с энергией электронов 22 МэВ и током 500 мкА. По измеренному $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектором γ -спектру наномagnetита определены наработанные в процессе облучения радионуклиды

2. Методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии проведен сравнительный анализ фазового состава, состояния кристаллической структуры и характера решеточных колебаний Fe–O связей в окта- и тетраэдрических позициях элементарной ячейки образцов активированного и исходного наномagnetита.

3. Установлена взаимосвязь уменьшения d - и a - параметров элементарной ячейки и голубого сдвига полос поглощения решеточных колебаний Fe–O-связей в наночастицах исследуемых образцов magnetита, свидетельствующих о сжатии кристаллической решетки Fe_3O_4 , вызванной влиянием размерного фактора частиц на его кристаллографическую организацию.

4. На основе анализа радиационных превращений в физическом состоянии наномagnetита показано, что в активированном образце сохранились компонентный состав и свойственная magnetиту кристаллическая структура типа обращенной шпинели.

5. Намагниченность насыщения M_s активированного наномagnetита составила $\sim 74 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что всего на 15% ниже намагниченности насыщения исходного наномagnetита, что указывает на возможность использования активированного наномagnetита в качестве магнитоуправляемого радиофармпрепарата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Salata O.V. Application of nanoparticles in biology and medicine // Journ. Nanobiotechnology. – 2004. – Vol. 2:3. – P. 1- 6.
- Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K. and Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journ. Phys.D: Appl. Phys. – 2003. – Vol. 36. – P. 167– 181.
- Jain R. K. Delivery of molecular medicine to solid tumors: lessons from in vivo imaging of gene expression and function // Journ. of Controlled Release. – 2001. – Vol. 74. – P. 241-263.
- Häfeli U.O., Sweeney S.M., Beresford B.A. and Humm J.L. Effective targeting of magnetic radioactive ^{90}Y -microspheres to tumor cells by an externally applied magnetic field. Preliminary in vitro and vivo results // Nucl. Med. Biol. – 1995. – Vol. 22. – P. 147.
- Häfeli U.O., Casillas S., Dietz D.W., Pauer G.J., Rybicki L.A. Conzone S.D. and Day D.E. Hepatic tumor radioembolization in a rat model using radioactive rhenium ($^{186}\text{Re}/^{188}\text{Re}$) glass microspheres // Int. Journ. Radiat. Oncol. Biol. Phys. – 1999. – Vol. 44. – P. 189-200.
- Häfeli U.O., Pauer G., Failing S. and Tapolsky G. Radiolabeling of magnetic particles with rhenium-188 for cancer therapy // Journ. Magn. Mater. – 2001. – Vol. 225. – P. 73-78.
- Tang J., Myers M., Bosnick K.A. and Brus L. E. Magnetite Fe_3O_4 Nanocrystals: Spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics // Journ. Phys. B – 2003. – Vol. 107. – P. 7501-7506.
- Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. – М: Наука, 1976.-326с.
- Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. -368 с.
- Ma M., Zhang Yu., Wei Yu. et. al. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane // Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects. – 2003. – Vol. 212. – P. 219-226.
- Bocanegra-Diaz A., Mohallem Nelsy D.S. and Sinesterra R.D. Preparation of a ferrofluid using cyclodextrin and magnetite // Journ. Braz. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 14. – P. 936-941.
- Zhang X., Zhou R., Rao W., Cheng Y., Ekoko B.G. Influence of precipitator agents NaOH and NH_4OH on the precipitatin of Fe_3O_4 nano-particles synthesized by electron beam irradiation // Journ. of Radioanal. and Nucl. Chem. – 2006. – Vol. 270. – P.285-289.
- Klug H., Alexsander L. X-ray Diffraction Procedure. - New York: Wiley, 1962. – 125 p.
- Wachtman J.B., Kalman Z.H. Characterization of Materials. – Butterworth-Heinemann, Manning, Greenwich, 1993. – 314 p.
- Фертман В.Е. Магнитные жидкости – естественная конвекция и теплообмен. – Минск: Наука и техника, 1978. – 208с.
- Keiser J.T., Brown C.W., Heidersbach R.H. Infrared spectra of magnetite nanoparticles // J. Electrochem, Soc. – 1982. – Vol. 129. – P. 2686.
- Farmer V.C. Infrared spectra of minerals. – London, 1974. – 175 p.
- Waldron R. D. IR spectra of Ferrits // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 99. – P.1727.
- Kim Ch. Y., Jang S. and Yi S. Preparation and stabilization of iron oxide nanoparticles using polymers // Journ. Ceramic Processing Research. – 2004. – Vol. 5. – P.264-268.
- Химическая энциклопедия в 5 т.: Т.4:. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – 640 с.