



Получена: 20.03.2019 г.

Приета: 29.07.2019 г.

МИКРОСКОПИЧЕН МОДЕЛ НА ТРАНСФОРМАЦИЯТА НА МАГНИТНА ЕНЕРГИЯ В ТОПЛИНА ПРИ ЛЕЧЕНИЕ НА ТУМОРИ С ПОМОЩТА НА МАГНИТНИ НАНОЧАСТИЦИ ПОСРЕДСТВОМ МАГНИТНА ХИПЕРТЕРМИЯ. ЧИСЛЕНИ ПРЕСМЯТАНИЯ И ДИСКУСИЯ (ЧАСТ II)

А. Апостолов¹, И. Апостолова², Ю. Веселинова³

Ключови думи: магнитна хипертермия, наночастици, магнитно нагряване

РЕЗЮМЕ

В тази статия изследваме магнитни наночастици със структурни формули $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$, подходящи за приложение при самоконтролираща се магнитна хипертермия. На базата на изграден от нас модел на хетерогенна магнитна наночастица в част I на настоящото изследване, състояща се от сърцевина, обвивка, и преходен слой между тях, наречен интерфейс, пресмятаме намагнитеността, температурата на фазовия преход, енергията на спиновите моди и тяхното затихване, хистерезисните криви и ефективността на трансформация на магнитната енергия на променливо външно електрично поле в топлина чрез SAR коефициента. Изследвана е зависимостта на тези величини от размера на наночастиците, константите на обменно взаимодействие в обвивката и интерфейса, отношението между константите на магнитна анизотропия между обвивката и сърцевина D_{sh}/D_c и дебелината на обвивката. Това става на базата на микроскопичен модел. Представена е методика за определяне на константите на магнитно взаимодействие. Пресмятанията са извършени при предположение,

¹ Ангел Апостолов, доц. д-р, кат. „Физика“, УАСГ, бул. Хр. Смирненски 1, 1046 София, e-mail: angelapost@abv.bg

² Ина Апостолова, доц. д-р, кат. „Математика и физика“, Лесотехнически университет, бул. „Кл. Охридски“ 10, 1756 София, e-mail: inaapos@abv.bg

³ Юлия Веселинова, проф. дфн, кат. „Физика на твърдо тяло“, Софийски университет, бул. „Джеймс Баучер“ 5, 1164 София, e-mail: julia@phys.uni-sofia.bg

че хетерогенната наночастица е от тип мека сърцевина – твърда обвивка (soft/hard). Установено е, че максимална стойност на SAR може да се постигне с нарастване на константата на магнитно взаимодействие в интерфейса J_{CS} , оптимизиране на съотношението D_{sh}/D_c , така че оптималните диаметри на сърцевината и обвивката, при които максималните приноси на двете части на магнитната наночастица да съвпадат. Въвеждането на интерфейс и отчитането на магнитните взаимодействия в него, както и вариране на дебелината на обвивката, определят нови „степенни на свобода“, които доказват, че максимизация на SAR може да се постигне при изграждане на композитни магнитни наночастици. Зависимостта на SAR от микроскопичните параметри на системата е анализирана и качествено обяснена с поведението на елементарните възбуждания. Получените резултати са в добро качествено съвпадение с експериментални резултати.

1. Въведение

През последните години значително нараства броят на биомедицинските приложения на магнитни наночастици. Тази нова интердисциплинарна област се дефинира като биомедицински наномангнетизъм, който се използва за диагностични цели, маркиране на туморни образувания, пренос на лекарствени субстанции и терапия на тежки онкологични заболявания [1]. Вече има имплементирани в практиката редица приложения: маркиране на стволовите клетки, детектиране на метастази, третиране на туморни клетки и тъкани, и др. [2 ÷ 7]. Третирането на тумори с магнитни наночастици се базира на т.нар. ефект на магнитната хипертермия, който се изразява в нарастване на температурата на магнитните наночастици вследствие на взаимодействие на техните магнитни моменти с променливо външно магнитно поле. Процесът на загряване е свързан с хистерезисни загуби, които са пропорционални на площта на хистерезисните криви [8].

За характеризирани на възможността на нагряване на тъкани от магнитни наночастици (МНЧ) се въвежда т.нар. SAR (specific absorption rate) коефициент, който измерва степента на абсорбиране на енергия на единица маса проба от магнитната наночастица [6]. Генерирането на топлина е следствие от хистерезисни загуби или от релаксационни процеси от тип Neel или Brown [9]. В рамките на неинвазивната магнитна хипертермия се налага основно изискване за размера на МНЧ да е до 20 ÷ 25 nm и това дава възможност за *in vivo* и *in vitro* приложение. При този размер магнитните частици са в суперпарамагнитно състояние и имат еднодомна структура, което автоматично отхвърля възможността за загряване от хистерезисни загуби, определени от преместване на доменни стени в обемни материали и наноразмерни обекти с характеристичен диаметър над 100 – 120 nm. За еднодомни наночастици основният механизъм за генериране на топлина е релаксационният. Експерименталните изследвания показват, че SAR зависи от много фактори: размер на наночастиците в пробата и дисперсията в размера [10, 11], формата на частицата и кристалната анизотропия [12], обработката на МНЧ („обличането“ им) с полимери с цел подобряване на тяхната биосъвместимост [13, 14], концентрацията на МНЧ в пробата и междучастичното взаимодействие [15, 16].

Първото теоретично пресмятането на SAR е направено на базата на описанието на Дебай за диелектричните загуби, което води до създаването на т.нар. теория на линейния отклик (linear response theory – LRT). Тя предполага, че всички спинове в МНЧ реагират по един и същ начин на променливото магнитно поле. Това е макроскопична теория, при която се постига добро качествено съвпадение с експерименталните данни в случай на режим на малки амплитуди на външното магнитно поле H_0 по отношение на полето на магнитната анизотропия H_A , т.е. $H_0 \ll H_A$ [6, 17]. Въпреки своите ограничения, тази теория предсказва, че ефективността на нагряване зависи от параметрите на външното маг-

нитно поле (амплитуда и честота) и от характеристиките на наночастицата (НЧ) (намагнитване на насищане M_s , коерцитивност H_c , размер d , анизотропия D и време на релаксация τ). Друго приближение за пресмятане на SAR е Stoner-Wohlfarth моделът и числено пресмятане на уравнението на Ландау-Лифшиц симулации с метода на Monte-Carlo [8, 12, 18]. Всички тези теории имат определени условия за приложимост и като макроскопични се отличават с простота, интуитивност и интерпретативност на отделни аспекти от тази комплексна задача. Те са непрестанно модифицирани и допълвани с цел подобряване на разбирането на механизмите на магнитната хипертермия и подобряване на предсказанията на тези теории. В рамките на LRT моделът Rosensweig [6] включва като фактор полидисперсността на пробите от МЧН. Branquinho et al. [19] модифицира магнитната анизотропия, включвайки диполното взаимодействие между частиците. Verde et al. [20] показват в подробности, че SAR е немонотонна функция на параметъра на анизотропия $\sigma = \frac{DV}{k_B T}$, като SAR се максимизира при междинни стойности на σ . За изучаването на процеса на нагриване и неговото максимизиране като функция на амплитудата на променливото магнитно поле и честота авторите в [21] използват стандартен Metropolis Monte-Carlo метод. При този метод е трудно да се определи стъпката за последваща итерация. Landi [22] използва приближението на средното поле при изследване на влиянието на диполното взаимодействие. Tan et al. [23] на базата на кинетичното Monte-Carlo приближение демонстрират силна зависимост на ефективността на термично загриване от вариациите на концентрацията на НЧ в магнитната проба. Тези модели предполагат хомогенност на магнитните наночастици, пренебрегвайки повърхнините и размерни ефекти, които оказват съществено влияние върху свойствата на наноразмерните обекти и драстично променят тяхното поведение и отклик. Ето защо Biasi et al. [24] разглеждат хетерогенни МНЧ, използвайки т.нар. core/shell модел, и обясняват експерименталните резултати за магнитните характеристики на метални аморфни наночастици. Vasilakaki et al. [25] на базата на Monte Carlo симулации за хетерогенни МНЧ изследват влиянието на размера и формата върху стойностите на SAR за феро/феромагнитни наночастици. Моделирайки хетерогенността на наночастиците с промяна на константите на обменно взаимодействие, на магнитна анизотропия и броя на най-близките съседи в обвивката и в сърцевината, ние изследваме подробно МНЧ със структурни формули $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [26] и $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с $Me = Co, Ni, Cu, Mn$ [27] и определяме набор от наночастици, подходящи за магнитна хипертермия на базата на тяхната температура на магнитен фазов преход, размери и магнитни характеристики. Изграден е микроскопичен модел (модифициран Хайзенбергов хамилтониан), като магнитните характеристики са пресметнати с помощта на функциите на Грийн (ФГ).

Основната задача на всички тези изследвания (експериментални и теоретични) е да се постигне максимално топлинното нагриване, т.е. да се определят условията, при които за дадена проба SAR има максимална стойност. Прегледът на достъпната ни литература показва, че много от представените експериментални данни за SAR са измерени и изследвани за честоти и амплитуди на външните магнитни полета, които са над биоприемливите нива за $H_0 * f$ фактора. Информация за стойностите на температурата на магнитния фазов преход за изследвани образци липсва или е със стойности, надхвърлящи биоприемливия температурен интервал от 41 °C до 46 °C. От друга страна, в наше изследване [28] ясно е показано, че за наночастици, удовлетворяващи условията на приложимост за самоконтролираща се магнитна хипертермия (СМХ), не дават добра термична ефективност и обратно условията, при които се достига максимизиране на SAR , не са биологично щадящи за човешкия организъм (за подробности виж дискусията във въведението на част I).

Според нас този проблем може да търси решението си, ако SAR се пресметне от микроскопична гледна точка и се изследва неговата зависимост от константите на магнитните взаимодействия, магнитната анизотропия, размерът на НЧ като цяло и дебелината на обвивката. Това налага да се пресметнат динамичните характеристики на системите: енергия на спиновите възбуждания, затихването им и времето на релаксация, описващи отклика на магнитната система на външно променливо въздействие. В първата част на настоящото изследване, на базата на Кубо формализма с помощта на дефинирани Хамилтониани на системите и използването на температурните Функции на Грийн пресметнахме за първи път средната абсорбирана мощност P от МНЧ, намирайки имагинерната част на магнитната възприемчивост $\chi''_{pq}(\omega)$:

$$P = -2 \sum_{\omega>0} \sum_{p,q} \omega \chi''_{pq}(\omega) h_{max}^p h_{max}^q, \quad p, q = x, y, z. \quad (1)$$

Пресметнати са енергията на елементарните възбуждания и затихването, което ни дава възможност да изследваме SAR като функция на микроскопичните параметри на системите: константите на обменното взаимодействие и еднородната магнитна анизотропия. Получените изрази са в аналитичен вид и са удобни за числени пресмятания. Предложен е модел на магнитна хетерогенна наночастица, съставена от следните области: сърцевина, обвивка, интерфейс между сърцевината и обвивката и повърхност. На всички тези области могат да се променят дебелините, което позволява да се моделират и композитни наночастици. От теоретична гледна точка това представлява още една степен на свобода (при фиксирани размер и концентрация на дотираните йони), с която могат да се модифицират магнитните свойства на наночастиците. Така предложеният модел на наночастица дава възможност за всяка област да се дефинират както различни константи на взаимодействие и магнитна анизотропия, така и различни магнитни конфигурации.

Основната цел на втората част на представеното изследване е:

- 1) Да се изгради методика за определяне на константите на взаимодействие на базата на експериментални данни.
- 2) Да се пресметнат числено елементарните възбуждания, затихването им и средната абсорбирана мощност от МНЧ като функция на микроскопичните параметри на изследваните системи.
- 3) Да се дискутират и обяснят получените резултати и да се изгради ясна физична картина на моделираните процеси.

2. Методика за определяне на моделни параметри на изследваните системи

Следвайки приближението на кохерентния потенциал за твърди разтвори за $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) двата типа йонизирани Mn-йони могат да заемат едно и също кристалографско място, с вероятност, която зависи от степента на дотиране, т.е. от концентрацията x на Sr-йони. При зададено x вероятността, дадено място да е окупирано от Mn^{3+} -йон със стойност на спина $S(Mn^{3+}) = 2$, е $P(Mn^{3+}) = 1 - x$, а вероятността, дадено място да е окупирано от Mn^{4+} -йон със стойност на спина $S(Mn^{4+}) = 3/2$, е $P(Mn^{4+}) = x$. Използвайки приближението на средното поле, изразът (9) от част I се записва както следва:

$$H_{FMA} = \sum_{\alpha=3,4} [H^{eff}(Mn^{\alpha+}) \sum_i S_i^z(Mn^{\alpha+})], \quad (2)$$

където $H^{eff}(Mn^{\alpha+})$ е средното поле, създадено на мястото $Mn^{\alpha+}$ -йон ($\alpha = 3, 4$), което има следния експлицитен вид:

$$H^{eff}(Mn^{\alpha+}) = -z\Pi(Mn^{3+})J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{\alpha+})\langle S_i^z(Mn^{3+}) \rangle - z\Pi(Mn^{4+})J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{\alpha+})\langle S_i^z(Mn^{4+}) \rangle. \quad (3)$$

Температурната зависимост на спиновете M^{3n+} и Mn^{4+} се определя от функцията на Brillouin B_S :

$$\langle S_i^z(Mn^{\alpha+}) \rangle = S(Mn^{\alpha+})B_S\left[\frac{\Omega(Mn^{\alpha+})}{k_B T}\right]. \quad (4)$$

$\Omega(Mn^{\alpha+})$ се пресмята от следните изрази:

$$\begin{aligned} \Omega(Mn^{3+}) &= zS(Mn^{3+}) [\Pi(Mn^{3+})]^2 J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})\langle S_i^z(Mn^{3+}) \rangle \\ &\quad + z\Pi(Mn^{3+})\Pi(Mn^{4+})J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})\langle S_i^z(Mn^{4+}) \rangle; \\ \Omega(Mn^{4+}) &= zS(Mn^{4+}) [\Pi(Mn^{3+})\Pi(Mn^{4+})]J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})\langle S_i^z(Mn^{3+}) \rangle + \\ &\quad + z[\Pi(Mn^{4+})]^2 J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})\langle S_i^z(Mn^{4+}) \rangle. \end{aligned}$$

За да определим температурата на фазовия преход T_C за дотираната система, линеализираме израза (4). Когато T клони към T_C , тогава $\langle S_i^z(Mn^{\alpha+}) \rangle \rightarrow 0$. В околност на T_C развиваме $B_S\left[\frac{\Omega(Mn^{\alpha+})}{k_B T}\right]$ и получаваме следната система от уравнения:

$$\begin{aligned} \langle S_i^z(Mn^{3+}) \rangle &= \frac{z\Lambda_3[\Pi(Mn^{3+})]^2 J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})}{3k_B T} \langle S_i^z(Mn^{3+}) \rangle \\ &\quad + \frac{z\Lambda_3\Pi(Mn^{3+})\Pi(Mn^{4+})J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})}{3k_B T} \langle S_i^z(Mn^{4+}) \rangle; \\ \langle S_i^z(Mn^{4+}) \rangle &= \frac{z\Lambda_4\Pi(Mn^{3+})\Pi(Mn^{4+})J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})}{3k_B T} \langle S_i^z(Mn^{3+}) \rangle + \\ &\quad + \frac{z\Lambda_4[\Pi(Mn^{4+})]^2 J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})}{3k_B T} \langle S_i^z(Mn^{4+}) \rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

където: $\Lambda_\alpha = S(Mn^{\alpha+})[S(Mn^{\alpha+}) + 1]$ като $\alpha = 3, 4$.

Удовлетворяването на изискването $\langle S_i^z(Mn^{\alpha+}) \rangle$ да има ненулева стойност се определя от характеристичното уравнение на детерминанта 2×2 , което има следния вид:

$$\left\{ \frac{2z\Lambda_3[\Pi(Mn^{3+})]^2 J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})}{3k_B T} - 1 \right\} \left\{ \frac{2z\Lambda_4[\Pi(Mn^{4+})]^2 J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})}{3k_B T} - 1 \right\} - \frac{4z^2[\Pi(Mn^{3+})]^2 [\Pi(Mn^{4+})]^2 \Lambda_3 \Lambda_4 [J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})]^2}{(3k_B T)^2} = 0. \quad (6)$$

1) За недотиран $LaMnO_3$ (LMO) ($x = 0$) магнитната структура под T_{N3} е от А-тип (във всяка a - b равнина спиновете са подредени феромагнитно, докато между равните по направление на c -оста антиферомагнитно). От израза (6) за супер-обменната константа на взаимодействие между Mn^{3+} йоните намираме:

$$J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) = \frac{3k_B T_{N3}}{2zS(Mn^{3+})[S(Mn^{3+})+1]} \quad (7)$$

В експерименталната работа [29] е измерена температурата на магнитния фазов преход T_N при недотираното съединение LMO от 135 – 139 К. Така от израз (7) определяме стойността на супер-обменната константа между Mn^{3+} йоните $J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) = 5,88$ К. За константата на магнитна анизотропия $D(Mn^{3+})$ Mochizuki et al. [30], на базата на формула, предложена от Matsumoto [31], определяме $D(Mn^{3+}) = 1,92$ К.

2) За $SrMnO_3$ (за $x = 1$) магнитната структура е от G-тип (най-близките съседи са разположени антиферромагнитно, докато вторите ферромагнитно) и в [32] е измерена температура на фазовия преход $T_{N4} = 233$ К. От израза (6) за супер-обменната константа на взаимодействие между Mn^{4+} йоните намираме:

$$J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) = \frac{3k_B T_{N4}}{2zS(Mn^{4+})[S(Mn^{4+})+1]} = 15,43 \text{ К.} \quad (8)$$

От [33] за константата на магнитна анизотропия $D(Mn^{4+})$ използваме стойност $D(Mn^{4+}) = 2,98$ К.

3) За да определим $J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})$ за произволна концентрация x на Sr-примесите, ще използваме получените в [34] данни за температурата на магнитния фазов преход при различни x . От изразите (7) и (8) определяме T_{N3} и T_{N4} както следва:

$$T_{N3} = \frac{2z\Lambda_3 J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})}{3k_B}; \quad T_{N4} = \frac{2z\Lambda_4 J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})}{3k_B}.$$

Замествайки в (6), получаваме следното уравнение:

$$9(k_B)^2 [T_C - [\Pi(Mn^{3+})]^2 T_{N3}] [T_C - [\Pi(Mn^{4+})]^2 T_{N4}] = 4z^2 [\Pi(Mn^{3+})]^2 [\Pi(Mn^{4+})]^2 \Lambda_3 \Lambda_4 [J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})]^2, \quad (9)$$

където T_C е температурата на фазовия преход за дадена концентрация на примесите x . Тогава за $J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})$ получаваме израз, който ни позволява да определяме големината му за произволно x :

$$J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+}) = \frac{3k_B}{2zP(Mn^{3+})P(Mn^{4+})} \sqrt{\frac{[T_C - [P(Mn^{3+})]^2 T_{N3}] [T_C - [P(Mn^{4+})]^2 T_{N4}]}{\Lambda_3 \Lambda_4}}. \quad (10)$$

Стойностите на константата на супер-обменното взаимодействие $J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})$, определени по горната методика, са представени в табл. 1.

За пресмятане на обменните константи на магнитните взаимодействия в $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (MZFO) с $Me = Co, Ni, Cu, Mn$ ще се възползваме от предположенията, при които е изграден моделният хамилтониан, описващ магнитните свойства на тези съединения:

Таблица 1. Температурата на магнитния фазов преход T_C и константата на супер-обменно взаимодействие $J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})$ за обемни LSMO образци

x ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$)	T_C [K]	$J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})$ [K]
0,1	150	10,47
0,15	230	21,98
0,175	258	24,59
0,2	300	26,38
0,33	363	31,08
0,4	368	29,91
0,5	350	26,88
0,6	340	25,58

1) Колинеарно подреждане на спиновете в тетраедричните и октаедричните празнини; 2) Zn^{2+} -йони изместват Fe^{3+} -йони от тетраедричните места (А-подрешетка), докато Me^{2+} -йоните заемат само октаедричните места (В-подрешетка), т.е. не се отчита възможна нестихеометричност; 3) За дадено x в $MZFO$ смяната на един тип Me -йон с друг, не води до промяна в характера на взаимодействието на Fe -йони между А- и В-подрешетките. Обосноваването на това предположение вече бе изложено в част I. Поради конкретната схема, по която се извършва дотирането, използването на приближението на кохерентния потенциал не може да се приложи директно. Ще дефинираме следните вероятности: При дадено x вероятността Fe -йон да заема определено тетраедрично място е $\tilde{\Pi}(Fe^A) = 1 - x$, вероятността Fe -йон да заема дадено октаедрично място е $\tilde{\Pi}(Fe^B) = 1 + x$, а вероятността Me -йон да заема дадено октаедрично място е $\tilde{\Pi}(Me^B) = 1 - x$. Нека с z_A означим броя на най-близките съседи в тетраедричните места, а с z_B означим броя на най-близките съседи в октаедричните места. Използвайки приближението на средното поле, изразът (10) от част I се записва както следва:

$$H_{MFA} = H_{MFA}(Me^B) + \sum_{\alpha=A,B} H_{MFA}(Fe^\alpha), \quad (11)$$

където:

$$\begin{aligned} H_{MFA}(Me^B) &= \sum_i H^{eff}(Me^B) S_i^z(Me^B); \\ H_{MFA}(Fe^\alpha) &= \sum_i H^{eff}(Fe^\alpha) S_i^z(Fe^\alpha), \quad \alpha = A, B, \end{aligned} \quad (12)$$

като:

$$\begin{aligned} H^{eff}(Fe^A) &= z_A \tilde{\Pi}(Fe^B) J_{ij}(Fe^A - Fe^B) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle + z_A \tilde{\Pi}(Me^B) J_{ij}(Fe^A - Me^B) \langle S_i^z(Me^B) \rangle \\ &\quad + z_A \tilde{\Pi}(Fe^A) J_{ij}(Fe^A - Fe^A) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle; \\ H^{eff}(Fe^B) &= z_B \tilde{\Pi}(Fe^A) J_{ij}(Fe^A - Fe^B) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle + z_B \tilde{\Pi}(Me^B) J_{ij}(Fe^B - Me^B) \langle S_i^z(Me^B) \rangle \\ &\quad + z_B \tilde{\Pi}(Fe^B) J_{ij}(Fe^B - Fe^B) \langle S_i^z(Fe^B) \rangle; \\ H^{eff}(Me^B) &= z_B \tilde{\Pi}(Fe^A) J_{ij}(Fe^A - Me^B) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle + z_B \tilde{\Pi}(Me^B) J_{ij}(Me^B - Me^B) \langle S_i^z(Me^B) \rangle \\ &\quad + z_B \tilde{\Pi}(Fe^B) J_{ij}(Fe^B - Me^B) \langle S_i^z(Fe^B) \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Температурната зависимост на спиновете $Fe^{A,B}$ и Me^B се определя от функцията на Brillouin:

$$\langle S_i^z(X^{\alpha+}) \rangle = S(X^{\alpha+}) B_s \left[\frac{\Omega(X^{\alpha+})}{k_B T} \right] \quad X = Fe, Me; \quad \alpha = A, B. \quad (14)$$

$B_s[\Omega(MX^{\alpha+})]$ е функцията на Brillouin. $\Omega(X^{\alpha+})$ се пресмята от следните изрази:

$$\begin{aligned}
 \Omega(Fe^A) &= \\
 z_A S(Fe^A) &\left\{ \tilde{\Pi}(Fe^A) P(Fe^B) J_{ij}(Fe^A - Fe^B) \langle S_i^z(Fe^B) \rangle + \tilde{\Pi}(Fe^A) P(Me^B) J_{ij}(Fe^A - \right. \\
 Me^B) &\langle S_i^z(Me^B) \rangle + [\tilde{\Pi}(Fe^A)]^2 J_{ij}(Fe^A - Fe^A) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle \left. \right\}; \\
 \Omega(Fe^B) &= \\
 z_B S(Fe^B) &\left\{ \tilde{\Pi}(Fe^B) \tilde{\Pi}(Fe^A) J_{ij}(Fe^A - Fe^B) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle + \tilde{\Pi}(Fe^B) \tilde{\Pi}(Me^B) J_{ij}(Fe^B - \right. \\
 Me^B) &\langle S_i^z(Me^B) \rangle + [\tilde{\Pi}(Fe^B)]^2 J_{ij}(Fe^B - Fe^B) \langle S_i^z(Fe^B) \rangle \left. \right\}; \\
 \Omega(Fe^B) &= \\
 z_B S(Me^B) &\left\{ \tilde{\Pi}(Me^B) \tilde{\Pi}(Fe^A) J_{ij}(Fe^A - Me^B) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle + [\tilde{\Pi}(Me^B)]^2 J_{ij}(Me^B - \right. \\
 Me^B) &\langle S_i^z(Me^B) \rangle + \tilde{\Pi}(Me^B) P(Fe^B) J_{ij}(Fe^B - Me^B) \langle S_i^z(Fe^B) \rangle \left. \right\}. \tag{15}
 \end{aligned}$$

За да определим температурата на фазовия преход T_C за дотираната система, ще линеализираме израза (4). Когато T клони към T_C , тогава $\langle S_i^z(X^{\alpha+}) \rangle \rightarrow 0$. В околност на T_C развиваме $B_s[\frac{\Omega(X^{\alpha+})}{k_B T}]$ и получаваме следната система от уравнения:

$$\begin{aligned}
 \langle S_i^z(Fe^A) \rangle &= \\
 \frac{z_A \Lambda(Fe^A) \tilde{\Pi}(Fe^A) \tilde{\Pi}(Fe^B) J_{ij}(Fe^A - Fe^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Fe^B) \rangle &+ \frac{z_A \Lambda(Fe^A) \tilde{\Pi}(Fe^A) \tilde{\Pi}(Me^B) J_{ij}(Fe^A - Me^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Me^B) \rangle + \\
 \frac{z_A \Lambda(Fe^A) [\tilde{\Pi}(Fe^A)]^2 J_{ij}(Fe^A - Fe^A)}{3k_B T} \langle S_i^z(Fe^A) \rangle; & \\
 \langle S_i^z(Fe^B) \rangle &= \\
 \frac{z_B \Lambda(Fe^B) \tilde{\Pi}(Fe^A) \tilde{\Pi}(Fe^B) J_{ij}(Fe^A - Fe^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Fe^A) \rangle &+ \\
 \frac{z_B \Lambda(Fe^B) \tilde{\Pi}(Fe^A) \tilde{\Pi}(Me^B) J_{ij}(Fe^B - Me^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Me^B) \rangle &+ \frac{z_B \Lambda(Fe^B) [\tilde{\Pi}(Fe^B)]^2 J_{ij}(Fe^B - Fe^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Fe^B) \rangle; \\
 \langle S_i^z(Me^B) \rangle &= \\
 \frac{z_B \Lambda(Me^B) \tilde{\Pi}(Me^B) \tilde{\Pi}(Fe^A) J_{ij}(Fe^A - Me^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Fe^A) \rangle &+ \frac{z_B \Lambda(Me^B) [\tilde{\Pi}(Me^B)]^2 J_{ij}(Me^B - Me^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Me^B) \rangle + \\
 \frac{z_B \Lambda(Me^B) \tilde{\Pi}(Me^B) P(Fe^B) J_{ij}(Fe^B - Me^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Fe^B) \rangle, & \tag{16}
 \end{aligned}$$

където: $\Lambda(X^\alpha) = S(X^\alpha)[S(X^\alpha) + 1]$.

Удовлетворяването на изискването $\langle S_i^z(X^\alpha) \rangle$ да има ненулева стойност се определя от характеристичното уравнение на детерминанта 3×3 :

1) $J_{ij}(Fe^A - Fe^B)$ ще определим от експериментални данни за $MgFeO_3$, където Mg^{2+} -йона е немагнитен и магнитните свойства на системата се определят от взаимодействието между магнитните Fe-йони в октаедричните и тетраедричните празнини. За обемни образци температурата на магнитния фазов преход е $T_N = 730$ К [35]. От израз (16) за $MgFe_2O_4$ имаме:

$$\langle S_i^z(Fe^A) \rangle = \frac{z_A \Lambda(Fe^A) \bar{\Pi}(Fe^A) \bar{\Pi}(Fe^B) J_{ij}(Fe^A - Fe^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Fe^B) \rangle;$$

$$\langle S_i^z(Fe^B) \rangle = \frac{z_B \Lambda(Fe^B) \bar{\Pi}(Fe^A) \bar{\Pi}(Fe^B) J_{ij}(Fe^A - Fe^B)}{3k_B T} \langle S_i^z(Fe^A) \rangle,$$

откъдето за $J_{ij}(Fe^A - Fe^B)$ като функция на концентрацията получаваме:

$$J_{ij}(Fe^A - Fe^B) = \frac{3k_B T_N(x)}{\sqrt{z_A z_B \bar{\Pi}(Fe^A) \bar{\Pi}(Fe^B) \Lambda(Fe^A) \Lambda(Fe^B)}}. \quad (17)$$

За $x = 0$ имаме:

$$J_{ij}(Fe^A - Fe^B) = \frac{3k_B T_N(x=0)}{\sqrt{z_A z_B \Lambda(Fe^A) \Lambda(Fe^B)}} = 33,78 \text{ К.}$$

От експериментални данни за стойността на T_N при различна степен на дотиране x с Zn йони може да се определи зависимостта на $J_{ij}(Fe^A - Fe^B)$ от концентрацията на примесните йони.

2) Следвайки гореописаната процедура при предположение, че заместването на *Me*-йон с магнитен йон няма да окаже влияние на $J_{ij}(Fe^A - Fe^B)$, за константата на обменно взаимодействие $J_{ij}(Fe^A - Me^B)$ за недотирани $MeFeO_2$ шпинели за *Me* магнитно имаме:

$$J_{ij}(Fe^A - Me^B)_{x=0} = 3k_B \sqrt{\frac{[T_{Me}(x)]^2 + [T_{Mg}(x=0)]^2}{4z_A z_B \Lambda(Fe^A) \Lambda(Me^B)}}. \quad (18)$$

На базата на тази формула и данни за температурите на магнитните фазови преходи за обемни недотирани образци получаваме следните стойности: $J_{ij}(Fe^A - Ni^B)_{x=0} = 31,36 \text{ К}$; $J_{ij}(Fe^A - Mn^B)_{x=0} = 12,16 \text{ К}$; $J_{ij}(Fe^A - Cu^B)_{x=0} = 19,70 \text{ К}$; $J_{ij}(Fe^A - Co^B)_{x=0} = 14,56 \text{ К}$.

От израз (18) и системата от уравнения (16) за константата на обменно взаимодействие $J_{ij}(Fe^A - Me^B)$ като функция на концентрацията на примесните Zn-йони имаме:

$$\frac{J_{ij}(Fe^A - Me^B)_x}{J_{ij}(Fe^A - Me^B)_{x=0}} = \sqrt{\frac{[T_{Me}(x=0)]^2 + [P(Fe^A)]^2 [P(Fe^B)]^2 [T_{Mg}(x=0)]^2}{[T_{Me}(x=0)]^2 + [T_{Mg}(x=0)]^2 [P(Fe^A)]^2 [P(Me^B)]^2}}. \quad (19)$$

За $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ за $\frac{J_{ij}(Fe^A - Me^B)_x}{J_{ij}(Fe^A - Me^B)_{x=0}}$ получените стойности са дадени в табл. 2.

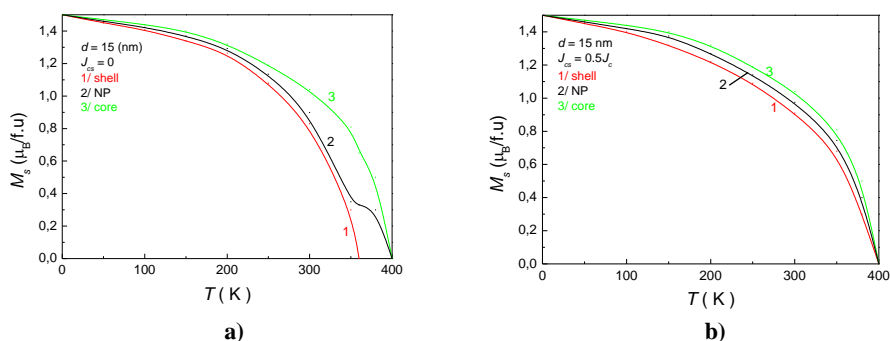
Такива таблици могат да бъдат съставени и за дотирани шпинели $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с $Me = Ni, Cu, Mn$. Експерименталните данни, необходими за това, са публикувани в [36 – 40].

Таблица 2. Температурата на магнитния фазов преход T_C и $\frac{J_{ij}(Fe^A - Me^B)_x}{J_{ij}(Fe^A - Me^B)_{x=0}}$ за обемни $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ образци

x ($Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$)	T_C [K]	$\frac{J_{ij}(Fe^A - Me^B)_x}{J_{ij}(Fe^A - Me^B)_{x=0}}$
0	728	1
0,1	663	0,73
0,2	613	0,61
0,3	558	0,52
0,4	488	0,43
0,5	103	0,37

3. Числени пресмятания и дискусия

В този параграф ще представим числени пресмятания на базата на нашите теоретични резултати. За моделни параметри на системите ще използваме тези определени от методиката, представена в параграф 2. МНЧ ще смятаме, че са хетерогенни, пробата е монодисперсна и между частиците липсва взаимодействие. Ще предполагаме хомогенно разпределение на магнитните наночастици в областта на нагряване. За описания на взаимодействието между сърцевината (core) и обвивката (shell), както бе представено в част I, използваме интерфейс, в който сърцевината и обвивката имат за най-близки съседи съответно от обвивката и сърцевината. Повърхността на обвивката се състои от спинове с редуциран брой съседи поради прекъснатата периодична инвариантност на „ръба“ на наночастицата. За количествени пресмятания дефинираме обменни взаимодействия в сърцевината J_c в интерфейса J_{sc} , в обвивката J_{sh} и на повърхността J_{sur} в рамките на Хайзенберговия хамилтониан. Ще предположим наличието на еднородна магнитна анизотропия по z -оста, имаща различни стойности за сърцевината и обвивката D_c и D_{sh} , като за интерфейсия слой определяща ще бъде анизотропията, която има по-голяма стойност. Повърхностната анизотропия D_{sur} ще смятаме случайно разпределена. Въвеждането на интерфейс ни дава възможност без да променяме размера на НЧ и концентрацията на примесните йони да променяме размерите на отделните области и да променяме магнитните свойства на НЧ, т.е. да променяме и стойността на SAR, и термичната ефективност на НЧ.

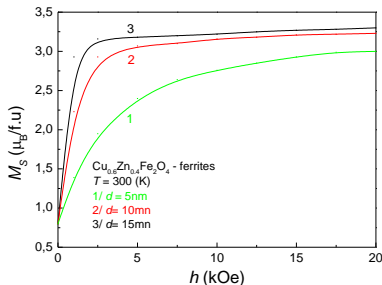


Фиг. 1. M_s като функция на температурата T при $d = 15$ nm за $Cu_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ за 1) обвивка, 2) наночастица, 3) сърцевина: а) без взаимодействие между сърцевината и обвивката; б) взаимодействие между сърцевината и обвивката при $J_{cs} = 0,5J_c$

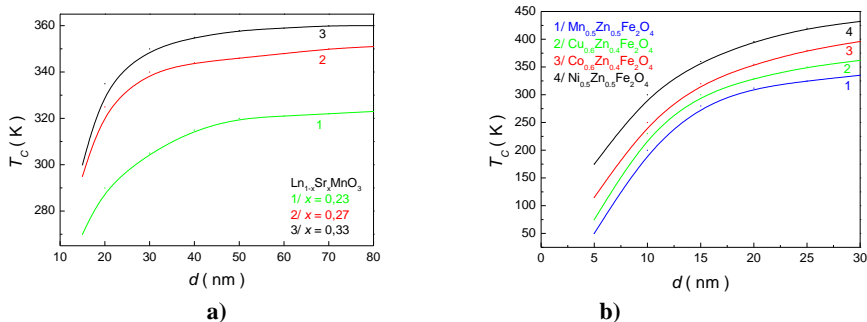
Фиг. 1 представя температурната зависимост на намагнитеността на насищане M_s за $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, при отсъствие на взаимодействие между сърцевината и обвивката (фиг. 1 а) и при взаимодействие между тях $J_{CS} = 0,5J_C$ (фиг. 1 б). Пресмятанията на M_s се извършва с помощта на изразите (27) и (28) от част I.

Тези резултати ясно показват, че сърцевината и обвивката, въпреки че допринасят по различен начин в намагнитеността на НЧ, показват взаимозависимост, добре дефинирана с константата на взаимодействие в интерфейса, което води до една и съща температура на магнитния фазов преход в наночастиците (фиг. 1 б). Ако обменната константа между сърцевината и обвивката е нулева ($J_{CS} = 0$), обособените части в МНЧ не взаимодействат. Липсата на взаимозависимост между сърцевината и обвивката определя две независими температури на магнитния фазов преход в тях, при което в кривата на намагнитеността се появява инфлексна точка (фиг. 1 а). Това поведение обикновено не може да се наблюдава експериментално. Това е така, защото, въпреки че има средства за измерване на изолирана наночастица [41, 42], повечето експерименти се извършват за ансамбъл от частици.

Фиг. 2 представя зависимостта на намагнитеността на насищане M_s от външно магнитно поле за различни размери на суперпарамагнитни МНЧ от $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. С нарастване на размера на НЧ при зададено външно поле, M_s нараства, което е добре известен факт на еднодомени наночастици [43 ÷ 45]. Качествено тези резултати могат да се обяснят както следва: с намаляване на размера на наночастицата отношението повърхност/обем нараства и влиянието на повърхността върху структурните и магнитни характеристики нараства. Оксидацията, прекъснатите връзки на повърхността, несдвоените електронни орбитали, увеличеният анхармонизъм на повърхността води до редукция на нетния магнитен момент. Следователно, колкото е по-голямо влиянието на повърхността (т.е. колкото е по-малък диаметърът на МНЧ), толкова тоталната намагнитеност е по-малка.

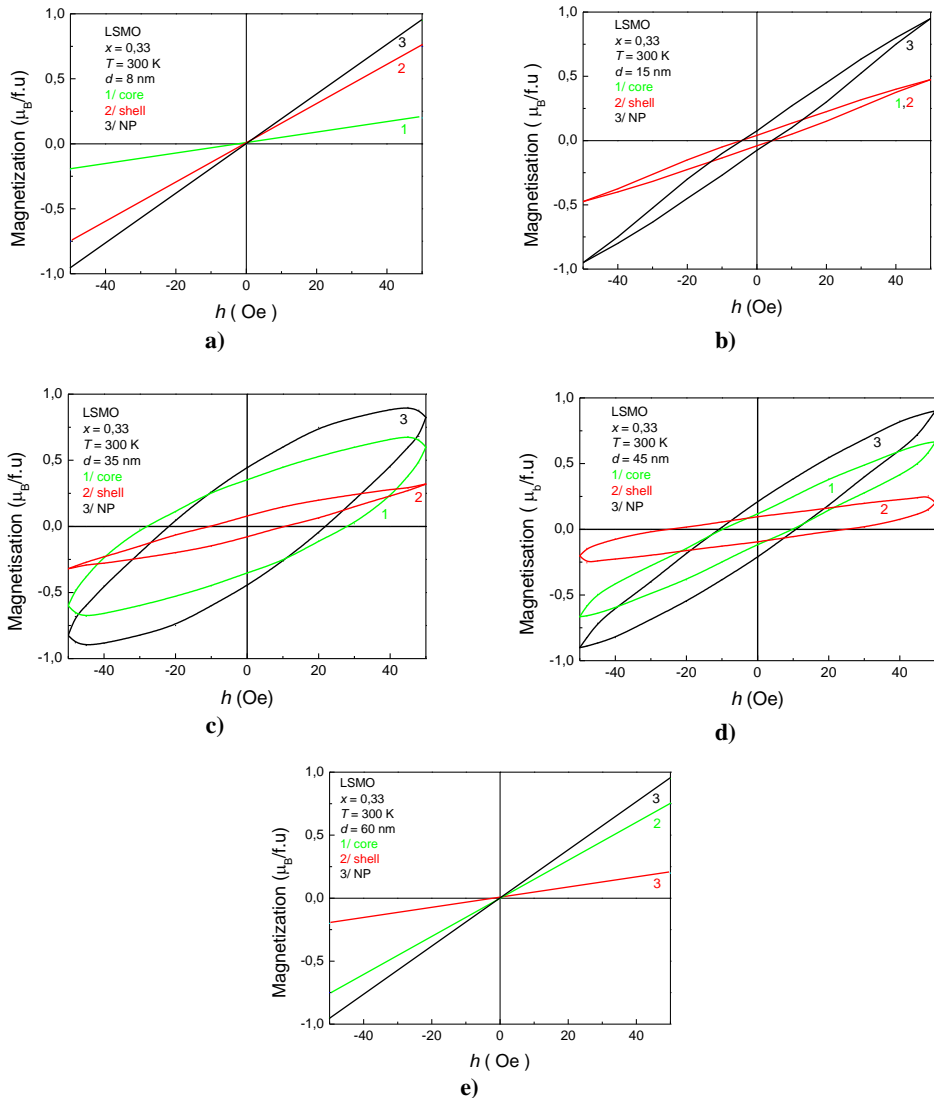


Фиг. 2. Зависимост на намагнитеността на насищане от външно магнитно поле за $T = 300$ К за $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при различни размери на МНЧ: 1) $d = 5$ nm, 2) $d = 10$ nm, 3) $d = 15$ nm



Фиг. 3. Зависимост на T_C от размера на НЧ за а) различни стойности на x за LSMO; б) за различен Me -йон в $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ферити

Фиг. 3 представя зависимостта на температурата на фазовия преход от размера на МНЧ за $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$ съединения. Ясно е, че с намаляване на размера на НЧ намалява температурата на фазовия преход. Това качествено може да се обясни с факта, че с намаляване на размера на НЧ обемът на елементарната клетка нараства, което води до увеличаване на разстоянието между спиновете. Доколкото обменното взаимодействие е силно чувствително към разстоянието между взаимодействащите си магнитни йони, това ще доведе до намаляване на обменно взаимодействие в обвивката и на повърхността на МНЧ.



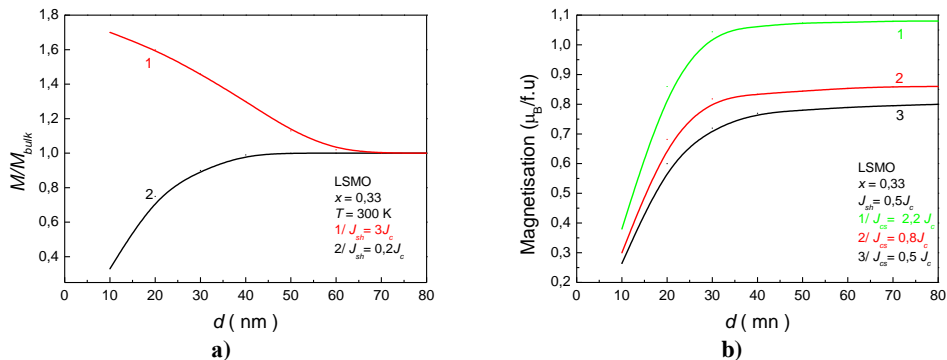
Фиг. 4. Динамичен хистерезис на намагнитеността за хетерогенни частици като функция на променливо магнитно поле за 1) сърцевина, 2) обвивка, 3) наночастица за МН с размер: а) 8 nm; б) 15 nm; в) 35 nm; г) 45 nm и е) 60 nm

Намалява не само намагнитеността, но и температурата на магнитния фазов преход, като тя се редуцира значително. Това е наблюдавано в редица експериментални работи [46, 47]. Тествайки модела за потвърждение на експериментални факти, нашите изследвания показват, че с промяна на концентрацията на примесите и при двете съединения може да се манипулира както спонтанната намагнитеност, така и температурата на фазовия преход. С нарастване на концентрацията на дотираните йони, намагнитеността и T_C нарастват. Причините за това поведение при двете съединения са различни и качествено обяснение на тези зависимости сме представили в предишни наши разработки [27, 48]. От изложените дотук резултати е ясно, че представеният модел в част I на хетерогенна МНЧ адекватно представя и обяснява основни характеристики на МНЧ и тяхната зависимост от повърхнинните и размерните ефекти, открити експериментално.

Фиг. 4 показва динамични криви на хистерезис на наночастиците (черни линии) за различни диаметри. Приносът на сърцевината (зелени линии) и обвивката (червени линии) се представя отделно. Както се очаква, при използването на Кубо формализма се наблюдават елипсовидни хистерезисни криви с лица, пропорционални на SAR. Известно е също, че SAR има максимум като функция на размера. От фиг. 4 се вижда, че площите се увеличават (фиг. 4 а) и фиг. 4 б), достигат максимум (фиг. 4 с) и намаляват при фиг. 4 д) за МНЧ с различен размер. Интуитивно е ясно, че за малките наночастици приносът в SAR трябва да е основно от обвивката, тъй като най-голямата част от елементарните клетки са в тази област, докато големите частици трябва да се държат по-скоро както сърцевината. Това се потвърждава от фиг. 4 а), където хистерезисната бримка на наночастиците изглежда по-скоро като принос от обвивката. Фиг. 4 б) показва диаметър на МНЧ, при който и двата приноса – на сърцевината и на обвивката са равностойни. На фиг. 4 с) и фиг. 4 д) хистерезисът на наночастиците изглежда по-скоро като принос от сърцевината. На пръв поглед кривите на фиг. 4 а) и фиг. 4 е) имат подобен магнитен отклик на външното магнитно поле, но на практика са свързани с напълно различни физични сценарии. Във фиг. 4 а) обемът на частицата е толкова малък, че спинът на еднодоменната наночастица, възбуден от термичните флуктуации, прескача лесно между двете стабилни състояния през потенциалния бариер. Във фиг. 4 е) поради големия обем на МНЧ спинът практически е блокиран в едно от двете равновесни състояния и се наблюдава само слаба прецесия на последния около равновесното състояние.

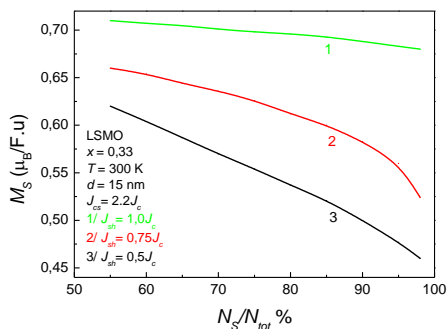
Трябва да се отбележи, че нашият модел и LRT споделят много общи характеристики и описват сходни динамични криви на намагнитване на пробите. По отношение на зависимостта на топлинната ефективност от амплитудата и честотата на външното магнитно поле пресмятанията показват, че също са еквивалентни. Между тези два модела обаче има важна разлика, свързана с намагнитването. В LRT намагнитеността, използвана при изчисляване на SAR, е взета от експеримент или се приема като равна на намагнитеността при обемни образци. Последното често води до надценени стойности на SAR. За да се преодолее този проблем, обичайно се разглежда мъртъв слой на повърхността на наночастиците, което намалява намагнитването и така, изчислените стойности на SAR са по-реалистични. В нашия модел намагнитеността се изчислява, като се има предвид кристалната структура, като отклонението в последната се отчита чрез намаляване на броя на най-близките съседи и промяна в константите на обменното взаимодействие. Обменните константи (J_c , J_{sh} , J_{cs} и J_{sur}) могат да бъдат удобно избрани, за да опишат правилно намагнитването на наночастиците и температурата на магнитния фазов преход по методиката, определена в параграф 2. Например, атом, разположен близо до повърхността, обикновено се различава от този, разположен в сърцевината. Напрежението, на което е подложена структурата на повърхността, довежда до промени в разстоянията между магнитните йони. Този факт има очевидно влияние върху константата на

магнитното обменно взаимодействие и тя е различна в сравнение с тази в сърцевината (в конкретния случай тя е по-малка от константа на обменно взаимодействие в сърцевината). Като се има предвид това, експерименталната намагнитеност може да бъде правилно моделирана без необходимостта от хипотезата за мъртвия слой.



Фиг. 5. Размерна зависимост на LSMO при $x = 0,33$ и $T = 300$ К на а) нормираната намагнитеност за НЧ спрямо обемни образци за различни стойности на обменното взаимодействие в обвивката: 1) $J_{sh} = 3J_c$ и 2) $J_{sh} = 0, 2J_c$; б) намагнитеността на насищане при $J_{sh} = 0, 5J_c$ за различни стойности на взаимодействието между сърцевина и обвивка J_{cs} : 1) $J_{cs} = 2, 2J_c$, 2) $J_{cs} = 0, 8J_c$ и 3) $J_{cs} = 0, 5J_c$

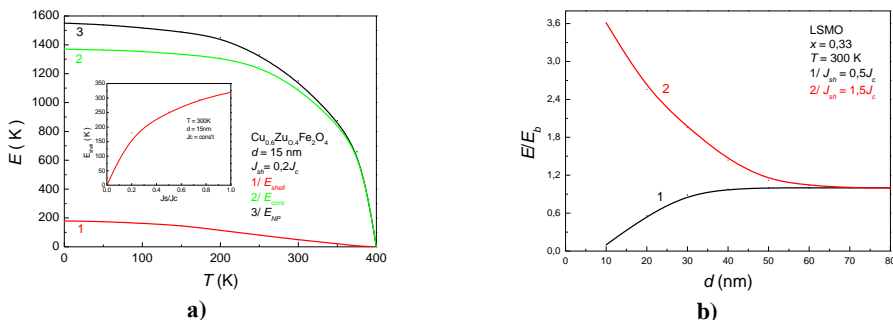
Например, фиг. 5 а) и фиг. 5 б) показват размерната зависимост на намагнитването на насищане, при промяна на стойността J_{sh} по отношение на стойността на обменното взаимодействие в сърцевината J_c (фиг. 5 а) и при промяна на константа на взаимодействие в интерфейса J_{cs} между сърцевината и обвивката. От фиг. 5 а) е ясно, че намагнитеността може да нараства или намалява с нарастване на диаметъра на НЧ в зависимост от това дали константата на обменно взаимодействие в обвивката съответно намалява или нараства в сравнение с тази в сърцевината. Нарастването на константата на обменно взаимодействие в интерфейса между сърцевината и обвивката довежда до нарастване на намагнитеността на насищане с нарастване на диаметъра на НЧ при $J_{sh} < J_c$ (това е случаят на НЧ от съединенията, които разглеждаме в настоящата публикация).



Фиг. 6. Зависимост на намагнитеността на насищане на LSMO от дебелината на обвивка за различни стойности на обменното взаимодействие J_{sh} в обвивката: 1) $J_{sh} = 1, 0J_c$, 2) $J_{sh} = 0, 75J_c$ и 3) $J_{sh} = 0, 5J_c$

Нека разгледаме НЧ с фиксиран размер (фиг. 6). Тъй като връзката между диаметъра на НЧ и N_{sh}/N_{tot} не е линейна (вж. фиг. 2, част I), е уместно да се покаже влиянието на дебелината на обвивката върху магнитните свойства на наночастиците. За фиксиран диаметър на НЧ съотношението N_{sh}/N_{tot} може да се промени и чрез увеличаване на дебелината на обвивката за сметка на сърцевината. Фиг. 6 показва влиянието на този параметър върху намагнитеността на насищане M_s , което, както ще видим по-нататък, ще доведе и до промяна в ефективността на нагриване, т.е. в стойностите на SAR коефициента. Ясно е, че колкото дебелината на обвивката е по-голяма, намагнитеността на частиците е по-малка. Това може да се обясни с нарастване на влиянието на обвивката и наличие на по-слаба корелация между спиновете в нея ($J_{sh} < J_c$). Числените пресмятания показват обратна тенденция в зависимостта на намагнитеността от N_{sh}/N_{tot} при силна магнитна корелация в обвивката в сравнение със сърцевината.

Представените числени пресмятания на енергията на спиновите елементарни възбуждания са извършени на базата на теоретично изведените изрази в [48, 49]. На фиг. 7 а) и фиг. 7 б) са представени зависимостта на енергията на спиновите възбуждания от температурата и от размера на еднодомненните наночастици. С намаляване на температурата спиновият мод се втвърдява, като при обменно взаимодействие в обвивката J_{sh} по-малко в сравнение с сърцевината J_c приносът на обвивката е много по-малък (червената крива) в сравнение с този на сърцевината (зелената крива) (вж. фиг. 7 а). Вложената графика в тази фигура показва силната зависимост на E_{shell} от магнитната константа на взаимодействие J_{sh} ($E_{shell}(J_{sh} = 1,0J_c) = 3 E_{shell}(J_{sh} = 0,6J_c)$). Нарастването на J_{sh} ще доведе до нарастване на намагнитеността на насищане и температурата на магнитния фазов преход, без да се мени размерът на МНЧ. Това може да се постигне чрез подходящо дотиране на обвивката или чрез изграждане на композитна НЧ, чиято обвивката е с подходящи стойности на обменното взаимодействие по отношение на сърцевината.

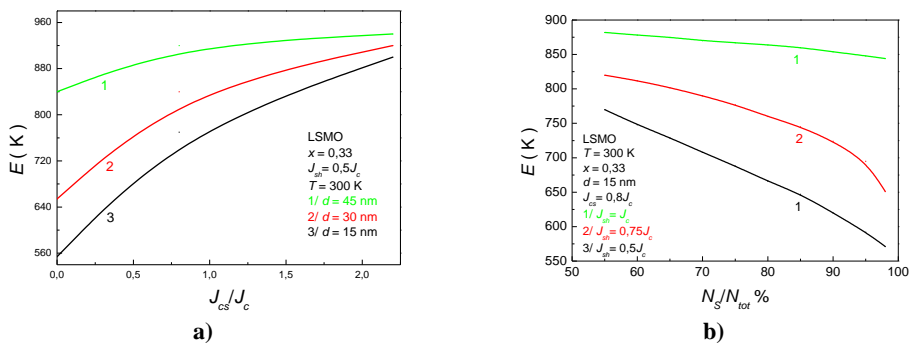


Фиг. 7. Енергия на елементарните спинові възбуждания а) като функция на температурата по приноси на отделните области в хетерогенна $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ НЧ: 1) обвивка, 2) сърцевина, 3) наночастица; б) нормирани към тези в обмен LSMO образец за $T = 300$ К за стойности на обменните взаимодействия в обвивката: 1) $J_{sh} = 0,5 J_c$, 2) $J_{sh} = 1,5 J_c$. Вложената фигура представя зависимостта на енергията на елементарните възбуждания в обвивката от J_{sh} в $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ НЧ при $T = 300$ К и $d = 15$ nm

Фиг. 7 б) показва другата възможност за манипулиране енергията на елементарните спинові възбуждания в еднодомненна хетерогенна МНЧ – промяна на размера при фиксирано съотношение между константите на обменните взаимодействия в сърцевината и обвивката (черната крива при $J_{sh} < J_c$ и червената крива при $J_{sh} > J_c$). Промяната в размера на НЧ при фиксирани константи на взаимодействие изменя съотношението

N_{sh}/N_{tot} и води до промяна както на енергията на елементарните спинове възбуждания, така и в стойността на намагнитването на насищане и на температурата на магнитния фазов преход. Така, манипулирайки размера на НЧ и дебелината на обвивката, може на постигнем биоприемливи нива на температурата на магнитния фазов преход и максимална стойност на намагнитването на насищане. Последното е предпоставка за големи стойности на SAR. Представените резултати са в качествено съвпадение с експерименталните данни, представени в [50, 51], където резонансният пик се отмества към по-ниски честоти с намаляване на размера на НЧ, което съответства на $J_{sh} < J_c$ и с [52], където в Co-Ni и Fe-Co-Ni НЧ с намаляване на диаметъра на НЧ спиновите моди се втвърдяват, т.е. $J_{sh} > J_c$.

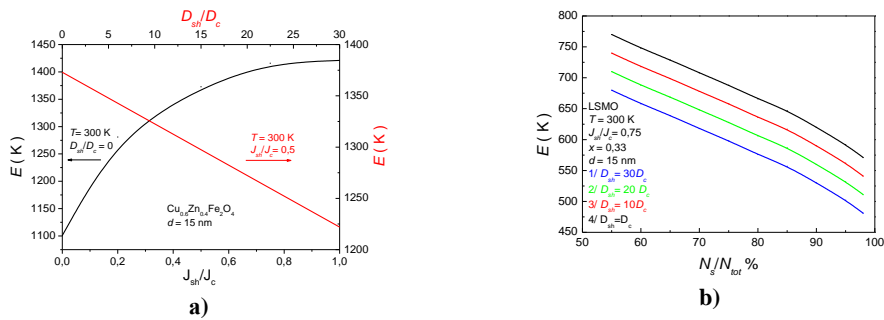
На фиг. 8 а) е представена възможността за промяна на енергията на елементарните спинове възбуждания чрез промяна на магнитното взаимодействие в интерфейса между сърцевината и обвивката. С нарастване на J_{cs} при фиксиран размер на МНЧ спиновият мод се втвърдява (фиг. 8 а). Ясно е, че тази промяна е по-съществена за частици с по-малък диаметър. Това е напълно очакван резултат, защото приносът на един слой от НЧ с по-малък размер е по-голям от приноса на същия слой при по-голяма МНЧ (това е типична проява на размерен ефект). Технологично тази промяна може да се постига със създаването на определен примесен профил в интерфейса, който да промени характера на супер- и двойно-обменните взаимодействия при дотиране с магнитни или немагнитни наночастици. Фиг. 8 б) показва влиянието на дебелината на обвивката върху елементарното спиново възбуждане при фиксиран размер на МНЧ. Колкото обменното взаимодействие в обвивката е по-слабо, толкова повече с нарастване на дебелината на обвивката спиновият мод омеква. Това манипулиране на енергията на спиновото възбуждане може според нас да бъде най-ефективно при синтезиране на композитни наночастици. Така, без да се променя размерът на НЧ, може да се променя в широки интервали както намагнитеността на насищане, така и температурата на магнитния фазов преход.



Фиг. 8. Зависимост на енергията на спиновите възбуждания от а) обменното взаимодействие между сърцевината и обвивката J_{cs} за различни размери на НЧ: 1) $d = 45$ nm, 2) $d = 30$ nm, 3) $d = 15$ nm; б) дебелината на обвивката за $d = 15$ nm и различни стойности на обменно взаимодействие на обвивката J_{sh} : 1) $J_{sh} = J_c$, 2) $J_{sh} = 0,75J_c$ и 3) $J_{sh} = 0,5J_c$ за LSMO при $x = 0,33$ и $T = 300$ K

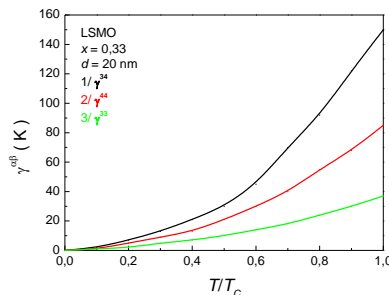
Както отбелязахме в част I на настоящото изследване, размерните и повърхнините ефекти в МНЧ определят драстични промени в характера и стойността на магнитната кристалната анизотропия. При конструирането на модела на хетерогенна наночастица предположихме наличието на еднородна магнитна анизотропия по z -оста, имаща различни стойности за сърцевината и обвивката D_c и D_{sh} , като за интерфейсия слой определяща ще бъде анизотропията, която има по-голяма стойност. Предположихме, че по-

върхносната анизотропия D_{sur} е случайно разпределена. Логично е да изследваме зависимостта на енергията на елементарните възбуждания от константата на магнитната кристалната анизотропия. Фиг. 9 а) показва, че при нарастване на стойността на D_{sur} на обвивката спиновият мод омеква (червената крива). Експерименталните данни показват зависимостта на полуширината на резонансната линия при феромагнитен резонанс от стойностите на магнитната анизотропия [53, 54] и са в потвърждение на числените ни пресмятания. На същата фигура е представена зависимостта на енергията на елементарните спинови възбуждания E от стойността на обемното магнитно взаимодействие в обвивката. С нарастване на неговата стойност спиновият мод се втвърдява. Това означава, че е налице конкуренция между двата механизма, отговарящи за ориентирание на магнитните моменти в дадена посока. Тези изследвания показват, че при дотиране на НЧ с йони с подходяща еднойонна магнитна анизотропия, може да управляваме макроскопичните характеристики на МНЧ, като температура на фазовия преход, намагнитеност и коерцитивността H_c . С нарастване на последната характеристика се постига по-ефикасно топлинно нагряване.



Фиг. 9. Зависимост на енергията на елементарните спинови възбуждания от а) обменните взаимодействия в обвивката J_{sh} (черната крива) и константата на магнитна анизотропия в обвивката D_{sh} (червената крива) за $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $T = 300$ К и $d = 15$ nm; б) дебелината на обвивката за различни стойности на D_{sh} за LSMO при $x = 0,33$, $T = 300$ К и $d = 15$ nm:
 1) $D_{sh} = 30D_c$, 2) $D_{sh} = 20D_c$, 3) $D_{sh} = 10D_c$, 4) $D_{sh} = D_c$

Фиг. 9 б) показва възможността да се манипулират магнитните характеристики на наночастицата с промяна на дебелината на обвивката при различни стойности на константата на магнитната анизотропия в нея. В сравнение с фиг. 10 а) тази промяна е по-драстична, т.е. композитните НЧ позволяват „по-гъвкаво“ да се променят температурата на фазовия преход, намагнитеността и коерцитивността H_c .



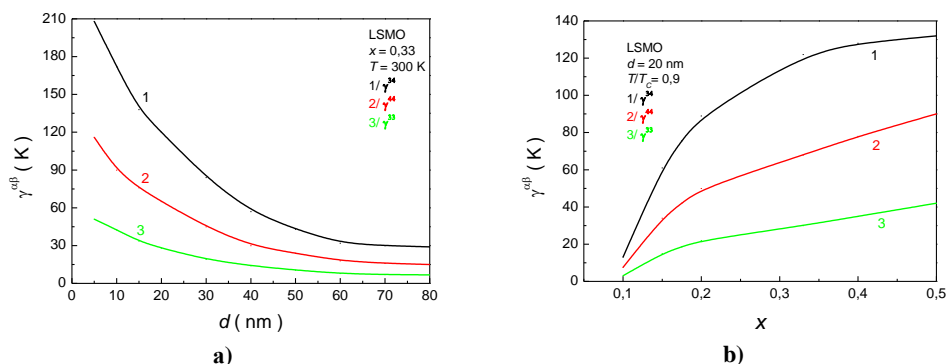
Фиг. 10. Зависимост на затихването на елементарните спинови възбуждания в магнитните подрешетки LSMO за $d = 20$ nm от температурата: 1) γ^{34} ($\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$), 2) γ^{44} ($\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$), 3) γ^{33} ($\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$)

Теоретичното и числено изучаване на елементарните възбуждания в твърдото тяло по принцип е сложен и трудоемък процес и затова в научната литература липсват изследвания. Както показахме в част I, методът на Церковников позволява да се пресметне затихването и да се получат изрази в аналитичен вид, удобни за числени пресмятания. Данните, които ще представим, са за LSMO, но изводите са валидни и за $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с $Me = Co, Ni, Cu, Mn$ МНЧ. Пресмятания са извършени на базата на изразите В1; В2 и В3 от приложение В на част I.

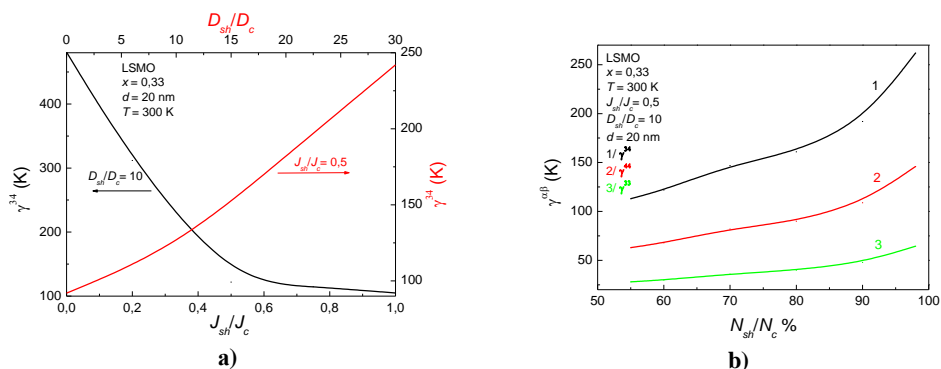
От общата теория на резонансните експериментални техники е известно, че затихването γ съответства на пълната ширина на половината височина на максимума на резонансната линия или известно като полуширината на резонансната линия (FWHM). Експериментални данни [55 ÷ 57] показват, че полуширината на резонансните линии нараства с нарастване на температурата на МНЧ, т.е. затихването нараства с нарастване на температурата. Това именно показва температурната зависимост на затихването на спиновите възбуждания на фиг. 10 в магнитните подрешетки на LSMO. Получените числени резултати показват, че теоретичните пресмятания са извършени коректно и получените изрази могат да се използват за анализ на динамиката на спиновата система.

Фиг. 11 представя влиянието на размера и степента на дотиране в МНЧ със структурна формула $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ върху затихването. Ясно е, че с намаляване на размера на наночастицата затихването нараства (фиг. 11 а), както и с нарастването на дотирането (фиг. 11 б). Числените пресмятания показват, че това е вярно и за двата случая: $J_{sh} < J_c$ и $J_{sh} > J_c$. Това е в добро съответствие с редица експериментални данни [58 ÷ 61]. Реципрочната стойност на затихването е пропорционална на времето на релаксация. Тъй като времето на релаксация на магнитни НЧ може да бъде изменяно чрез промяна на размера на НЧ или дотиране с различни материали, магнитните НЧ намират приложения в много области: от биомедицината до запаметяващи устройства.

Фазовите преходи в НЧ са размити и уширени спрямо обемните образци именно поради големите затихващи ефекти, получени в НЧ. Причината за нарастване на затихването се дължи на прекъснатата пространствена периодичност, намаляване на броя на най-близките съседи, при което се променя спиновата динамика, появата на некомпенсирани връзки на повърхността и допълнителни разсейващи центрове от ефекти на оксидация, примеси на заместване и ваканции.



Фиг. 11. Зависимост на затихването на елементарните спинови възбуждания в магнитните подрешетки на LSMO от а) размера на НЧ при $x = 0,33$; б) концентрацията на примесните Sr-йони при $d = 20$ nm и $T = 300$ K: 1) $\gamma^{34} (Mn^{3+} - Mn^{4+})$, 2) $\gamma^{44} (Mn^{4+} - Mn^{4+})$, 3) $\gamma^{33} (Mn^{3+} - Mn^{3+})$



Фиг. 12. Зависимост на затихването на елементарните спинові възбуждания за LSMO с $d = 20$ nm, при $x = 0,33$ и $T = 300$ K от а) обменните взаимодействия в обвивката J_{sh} (черната крива) и на константата на магнитна анизотропия на обвивката D_{sh} (червената крива); б) дебелината на обвивката за различни стойности на D_{sh} в магнитните подрешетки: 1) γ^{34} ($Mn^{3+} - Mn^{4+}$), 2) γ^{44} ($Mn^{4+} - Mn^{4+}$), 3) γ^{33} ($Mn^{3+} - Mn^{3+}$)

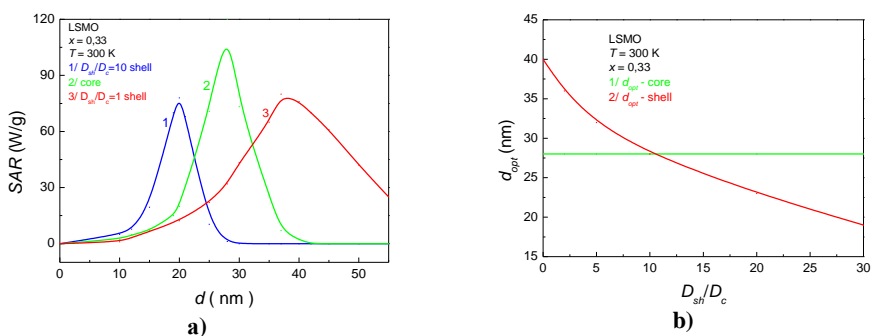
Фиг. 12 представя зависимостта на затихването γ^{34} от основните микроскопични параметри на системата: магнитната анизотропия, константите на обменното магнитно взаимодействие и дебелината на обвивката. С нарастване на константата на магнитна анизотропия, затихването нараства. Това е в добро качествено съвпадение с експерименталните резултати за зависимостта на затихването при НЧ и обемни материали [54, 55, 62]. С нарастването на съотношението J_{sh}/J_c затихването намалява. Това е логичен резултат, защото нарастването J_{sh} ще води до втвърдяване на спиновия мод при зададена температура и размер на НЧ (вж. фиг. 9 а), т.е. до намаляване на затихването, свързано с процеси на разсейване от други спинові вълни и фонони. Това означава, че при затихването е налице конкуренция между двата механизма, отговарящи за ориентирание на магнитните моменти в дадена посока. Тези изследвания показват, че при дотиране на НЧ с йони, притежаващи подходяща еднородна магнитна анизотропия, може да управляваме процесите на пренамагнитване на еднородни наночастици, доколкото затихването е свързано с релаксационните процеси в тях и е основен механизъм за превръщане на енергията на променливото външно магнитно поле в топлина. Фиг. 12 б) показва, че с нарастване на дебелината на обвивката на МНЧ, при зададените параметри на взаимодействие и размер на МНЧ затихването в системата нараства. Това показва принципно възможността да се синтезират композитни наночастици, с които да се променят времената на релаксация и да се манипулира ефективността на отделяне на топлина при процеси на пренамагнитване. На базата на нашите числени изследвания установяваме, че енергията на спиновите възбуждания нараства, докато затихването им намалява с нарастване на приложено външно магнитно поле.

Представените дотук числени резултати не са самоцел. Те представят обстойно изследване на зависимостта на микроскопичните характеристики на МНЧ от константите на магнитно взаимодействие за така моделираната от нас хетерогенна наночастица. Те са пресметнати на базата на изцяло микроскопичен модел, използващ Кубо формализма, с помощта на функциите на Грийн. Тези характеристики участват в изразите за средната абсорбирана мощност P (която е пропорционална на SAR) и това ще ни помогне при анализа на получените резултати за SAR .

В предишна наша статия [28] правим на базата на квази-микроскопичен модел (използвайки макроscopicната теория на топлинната генерация от МНЧ в променливо

магнитно поле) анализ на SAR като функция на размер и концентрация при дотиране. Намагнитеност, коерцитивност и ефективна константа на магнитната анизотропия са пресметнати на базата на микроскопична теория. В изследването използваме НЧ, които са пригодни от биологична гледна точка за *in vivo* приложения за метода самоконтролираща се магнитна хипертермия. В настоящата работа ще разширим нашия анализ на базата на изградената микроскопична теория в част I при отчитане на особеностите на модела на НЧ, предложен от нас. Ще изследваме зависимостта на SAR от константите на обменните магнитни взаимодействия в обвивката и в интерфейса между сърцевина и обвивка и дебелината на обвивката.

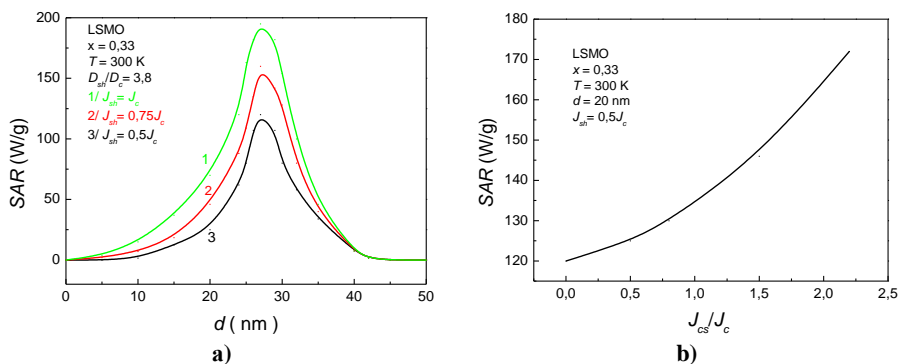
Фиг. 13 а) представя приносите в SAR на сърцевината и обвивката за различни константи на магнитната анизотропия. Частиците, изграждащи сърцевината и обвивката, имат различен брой съседи и техните физични свойства не са еднакви (вж. описанието на модела на МНЧ в част I). Първият важен извод, който може да се направи от тази фигура е, че при една и съща анизотропия максималният принос в термичната ефективност на обвивката не съвпада с тази на сърцевината, което означава, че SAR на наночастиците може да има два пика. Друг интересен резултат е, че с увеличаване на анизотропията на обвивката максимумът (следствие от нагряването на обвивката) се измества към по-малки диаметри. Има експериментални доказателства за този ефект [42, 56], въпреки че той не е много дискутиран. Фиг. 13 б) показва оптималния диаметър (получен от максималната стойност на SAR) като функция на отношението D_{sh}/D_c . Увеличаването на анизотропия на обвивката с един порядък намалява оптималния диаметър на обвивката наполовина. За този специфичен набор от параметри на наночастицата сърцевината и обвивката имат същия оптимален диаметър, когато $D_{sh}/D_c \approx 4$. Това е ситуация, при която наночастицата ще има само един пик в зависимостта на SAR от размера. Направените изводи са изключително важни, защото показват възможен начин за максимизиране на SAR : да се избират такива компоненти на една композитна частица, при които пиковете, получени в SAR от сърцевината и обвивката да съвпадат. Конкретно за разглеждания от нас случай това се постига при $d_{opt} = 25 - 27$ nm. Такава промяна може да се търси и в частица, изградена от един и същи материал, като посредством подходящо дотиране на обвивката с йони да променим D_{sh} . Например, ако дотираме с диамагнитни йони, това би довело до намаляване на ефективната магнитна анизотропия в обвивката.



Фиг. 13. а) Приноси на сърцевината и обвивката в SAR за LSMO, $x = 0,33$ при $T = 300$ К като функция на размера на НЧ за $D_{sh}/D_c = 10$ (синята линия) и $D_{sh}/D_c = 1$ (червената линия).

Зелената линия представя приноса на сърцевината; б) Оптимален диаметър (това е диаметър, при който се наблюдава максимум на SAR в обвивката и сърцевината) като функция на константата на магнитна анизотропия на обвивката при

$$H = 100 \text{ Oe} \text{ и } f = 100 \text{ kHz}$$

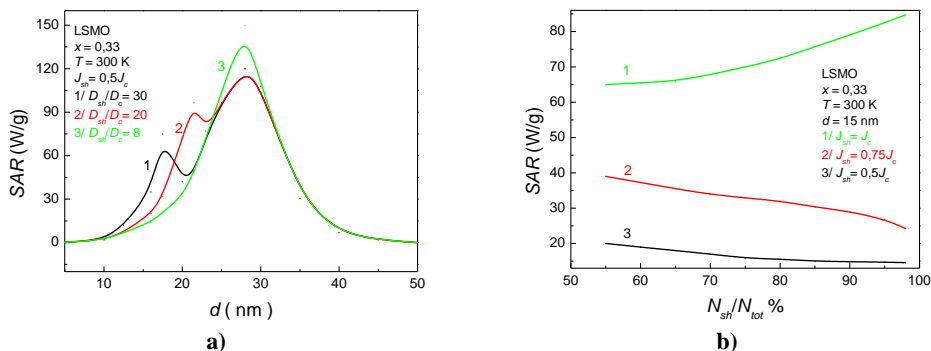


Фиг. 14. SAR за LSMO, $x = 0,33$ при $T = 300$ К като функция на а) размера на наночастиците за различни стойности на J_{sh} : 1) $J_{sh} = J_c$, 2) $J_{sh} = 0,75 J_c$, 3) $J_{sh} = 0,5 J_c$; б) константата на обменно взаимодействие между обвивката и сърцевината J_{cs} за $d = 20$ nm при $H = 100$ Oe и $f = 100$ kHz

Фиг. 14 представя зависимостта на SAR от стойността на константата на обменно взаимодействие в обвивката J_{sh} (фиг. 14 а) и от стойността на обменното взаимодействие на интерфейса между сърцевина и обвивка J_{cs} (фиг. 14 б). При фиксирано съотношение D_{sh}/D_c е ясно, че с нарастването на двете константи ефективността на термично нагряване от наночастици нараства, като от фиг. 14 а) се вижда, че пикът се наблюдава при един и същ размер на НЧ. Очевидно, че по-голямо нарастване на SAR имаме при нарастване на магнитното взаимодействие в обвивката, отколкото в интерфейса. Контролирана промяна на SAR може да се прави в магнитното взаимодействие на обвивката, а не в интерфейса. В рамките на интерфейса при композитни МНЧ поради разлика в решетъчните константи могат да възникнат значителни напрежения на свиване или разтягане, при които да се наблюдава значителна промяна в J_{cs} . Големината на тези напрежения може да са различни в зависимост от метода на синтез на МНЧ и кристалографските равнини на сърцевината, върху които става израстването на обвивката. Това според нас е една от основните причини за липса на възпроизводимост на експериментални резултати за наночастици с еднаква структура и размери.

Фиг. 15 а) представя SAR коефициента като функция на диаметъра на НЧ за различни стойности на D_{sh}/D_c . Появата на два максимума в кривите вече обяснихме с приносите на сърцевината и обвивката при различни стойности на константата на магнитната кристална анизотропия. Разминаването в максимумите на приносите в SAR от двете области на МНЧ нараства с нарастване на отношението D_{sh}/D_c . Това разбира се влияе отрицателно на максимизацията на термичното нагряване. Когато пиковете съвпадат, те адитивно се наслаждат и ефективността на трансфера на магнитна енергия в топлина е най-голям. В рамките на конкретните параметри на изследването ни, когато $D_{sh}/D_c > 4$, пиковете, дължащи се на обвивката, ще се отместват към по-малките размери, т.е. наляво от максимума на SAR, дължащ се на сърцевината. Обратно, когато $D_{sh}/D_c < 4$, пикът в SAR от обвивката ще се премести надясно от този на сърцевината. От физична гледна точка това означава, че за дадена в композитно отношение НЧ при определен размер максимумът на SAR ще е следствие от обвивката, при друга – от сърцевината. Такава двупикова зависимост на SAR от размера на МНЧ експериментално не е наблюдавана в рамките на достъпната ни литература. Причината затова е, че този ефект се наблюдава само при много големи или много малки стойности на отношението D_{sh}/D_c .

Фиг. 15 б) представя влиянието на дебелината на обвивката върху стойностите на SAR. Ясно е, че ако $J_{sh} < J_c$ с нарастване на дебелината на обвивката ефективността на термичното загряване ще намалява, докато ако $J_{sh} > J_c$ – ще нараства. Този резултат е напълно очакван в рамките на дискусиите, проведени по фиг. 14 а).



Фиг. 15. Зависимост на SAR за LSMO, $x = 0,33$ при $T = 300$ K от а) размера на НЧ за $J_{sh} = 0, 5J_c$ и различни D_{sh} : 1) $D_{sh} = 30 D_c$, 2) $D_{sh} = 20 D_c$, 3) $D_{sh} = 8 D_c$; б) дебелината на обвивката за $d = 15$ nm и различни J_{sh} : 1) $J_{sh} = J_c$, 2) $J_{sh} = 0,75 J_c$, 3) $J_{sh} = 0,5 J_c$ при $H = 100$ Oe и $f = 100$ kHz

Представените дотук резултати ни позволяват да направим анализ от микроскопична гледна точка на зависимостта на SAR от размер на магнитните наночастици. В рамките на теорията на линейния отклик (LRT) зависимостта на SAR от d е нелинейна и при зададена стойност на константа на магнитна анизотропия D SAR има максимум при определен размер на МНЧ. С намаляване на D максимумът на кривата расте и се отмества към по-големите размери на наночастиците (вж. фиг. 4 а) от [26]). Това поведение от микроскопична гледна точка може да се обясни по следния начин. От фиг. 5 а) се вижда, че с нарастване на d спиновият мод се втвърдява, което означава че ефективните магнитни взаимодействия между спиновете в МНЧ нарастват. Нарастването на интензивността на тези взаимодействия ще доведе до нарастване на максимума на SAR (вж. фиг. 14). Наред с това, ефектите на затихване на елементарните възбуждания с нарастване на диаметъра на МНЧ намаляват, т.е. времето на релаксация нараства. Това води до нарастване на лицето на хистерезисната крива и до увеличаване на ефективността на трансфериране на електромагнитната енергия в топлина. От фиг. 9 а) и фиг. 12 а) е ясно, че намаляването на константата на магнитна анизотропия също втвърдява мода и намалява неговото затихване, което обяснява нарастването на максимума в зависимостта на SAR от d с намаляване на D . Когато D нараства, това води до омекотяване на спиновия мод и нарастване на неговото затихване. Ефективното взаимодействие между магнитните моменти в НЧ ще намалее и в съответствие с фиг. 15 максимумът в кривата на SAR ще намалее. С нарастването на затихването намалява времето на релаксация, което ще доведе да намаляване на лицето на хистерезисната крива и намаляване на ефективността на нагриване. При каква стойност на d SAR има максимум и каква е неговата стойност зависи от това какво е отношението D_{sh}/D_c . Ако това отношение е такова, че оптималните диаметри (при които SAR има максимум) на сърцевината и обвивката съвпадат, то стойността на максимума на SAR ще е голяма и трансферът на топлина ефективен (вж. фиг. 13 б). Ако отношението D_{sh}/D_c е такова, че тези оптимални диаметри се различават значително, това ще доведе до по-слаба ефективност в отделянето на топлина. Това може да обясни и липсата на възпроизводимост на резултати от проби с НЧ с едни и същи мак-

рохарактеристики. Съществено значение на стойността на SAR при фиксиран диаметър на МНЧ играе и дебелината на обвивката, като при нейното нарастване максимумът на SAR намалява (фиг. 15 b). Това от микроскопична гледна точка може да се обясни с омокотаването на спиновия мод и нарастването на затихването при нарастване на дебелината на обвивката (вж. фиг. 9 b) и фиг. 12 b). Интерес представляват наблюдаваните два пика в зависимостта на SAR от размера на наночастиците във фиг. 15 a). Появата на втори пик в тази зависимост се наблюдава само при много големи стойности на отношението D_{sh}/D_c . Имайки предвид фиг. 12 a), очевидно вторият пик е следствие от голямата разлика в оптималните размери на сърцевината и обвивката, при които SAR има максимум. При по-слабо взаимодействие между магнитните йони в обвивката спиновият мод е по-ниско енергетичен и неговото затихване е по-голямо в сравнение с този в сърцевината. Тогава пикът в SAR , който се дължи на релаксационни процеси в обвивката, ще се наблюдава при по-малки размери в сравнение с пика в SAR , който се дължи на релаксационни процеси в сърцевината. Както отбелязахме, появата на втори пик не е наблюдавано експериментално. Според нас причините за това може да са следните: не е правено изследване на композитни МНЧ, при които отношението между константите на магнитните анизотропии да D_{sh}/D_c да е толкова голямо, че да се получи наблюдаема разлика в оптималните размери на двата слоя на НЧ. При толкова големи стойности на D_{sh}/D_c спиновият мод става силно затихващ и при малкото време на релаксация не се наблюдават хистерезисни процеси в обвивката. Ако D_{sh}/D_c е малко, тогава пикът в SAR , дължащ се на обвивката, се отменя към по-големи оптимални диаметри по отношение на оптималния диаметър на сърцевината. Според нас причината той да не се наблюдава се дължи на това, че спиновият момент е блокиран и хистерезисни ефекти не се наблюдават.

Има само няколко експериментални резултата, които обсъждат основно композитни (черупкови) наночастици. Lee et al. [63] изследват SAR на наночастици от тип сърцевина/обвивка (core/shell), синтезирани на основата на ферити. Авторите демонстрират, че наночастици, съставени от сърцевина и обвивка, имат по-висока ефективност на нагряване от хомогенни наночастици. Също така те доказват, че наночастици от типа мека в магнитно отношение сърцевина и твърда в магнитно отношение обвивка (soft/hard) имат по-висок SAR коефициент в сравнение с (hard/soft) такива. Авторите предполагат, че обменните взаимодействия в интерфейса (т.е. на границата сърцевина/обвивка) са отговорни за това поведение. Ние теоретично доказахме, че за повишаване на SAR интерфейското вдвояване на магнитните моменти има съществена роля (вж. фиг. 14 b).

4. Заключение

Разработен е микроскопичен модел за предсказване на ефективността за топлинно нагряване чрез трансформация на магнитна енергия за целите на терапевтичния метод самоконтролираща се магнитна хипертермия. Този модел може да опише хетерогенни наночастици, състоящи се от сърцевина и обвивка. SAR коефициентът зависи от свойствата на междинна област между сърцевината и обвивката, наречена интерфейс, в която имаме различно вдвояване на магнитите йони в сравнение със сърцевината и обвивката. Разгледана е възможност да се променя дебелината на обвивката. Изследвано е влиянието на тези две нови „степенни на свобода“ върху термичната ефективност. Моделът предсказва и доказва, че най-добрите „наноагрегатори“ могат да се получат от композитни наночастици. Това на микроскопично ниво означава прецизно подбиране на материалите, изграждащи хетерогенната НЧ, чрез промяна на интерфейското обменно взаимодействие, настройка на отношението на анизотропия в обвивката спрямо тази в сърцевината, промяна на отношението между дебелините на сърцевина и обвивка за вся-

ка комбинация от наноматериали, с цел постигане на максимална стойност на *SAR*. Тези изследвания са за хетерогенни МНЧ от вида (soft/hard) поради факта, че при тях, *SAR* коефициентът е по-голям в сравнение с (hard/soft) такива и МНЧ, изградени от едно съединение. На базата на елементарните възбуждения дадохме качествено обяснение на получените числени пресмятания и показахме качествено съвпадение с експерименталните данни. Настоящата разработка ясно показва, че малките наночастици могат да генерират топлина ефективно. Подобряването на ефективността на нагряване на наночастиците с малки размери дава големи предимства при терапия на рак. Терапевтичната стратегия за по-ефективна абсорбция на топлина може да се получи от по-доброто разпределение на топлинния източник поради силното интратумурно проникване на малките наночастици. Друго предимство е възможността за интравенозен достъп до болните тъкани, както и възможността за отделянето на МНЧ от организма по пътя на бъбречния клиърънс, което значително намалява фактора биотоксичност на НЧ.

Благодарности

Авторите благодарят за подкрепата на ЦНИП на Университета по архитектура, строителство и геодезия за финансовата подкрепа (номер на договора БН 219/2019).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Krishnan, IEEE Trans. Magn. **46**, 2523 (2010).
2. A. Ito, H. Honda and T. Kobayashi, Cancer Immunol. Immunother. **55**, 320 (2006).
3. C. L. Dennis, A. J. Jackson, J. A. Borchers, P. J. Hoopes, R. Strawbridge, A. R. Foreman, J. van Lierop, C. Grüettner and R. Ivkov, Nanotechnology **20**, 395103 (2009).
4. B. Thiesen and A. Jordan, Int. J. Hyperthermia **24**, 467 (2008).
5. W. Andra, C. G. d'Ambly, R. Hergt, I. Hilger and W. A. Kaiser, J. Magn. Mater. **194**, 197 (1999).
6. R. E. Rosensweig, J. Magn. Mater. **252**, 370 (2002).
7. A. S. Eggeman, S. A. Majetich, D. Farrel and Q. A. Pankhust, IEEE Trans. Magn. **43**, 2451 (2007).
8. J. Carrey, B. Mehdaoui and M. Respaud, J. Appl. Phys. **109**, 083921 (2011).
9. R. Hergt, S. Dutz, R. Muller, R. Zeisberger, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 52919 (2006).
10. B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret and M. Respaud, Adv. Funct. Mater. **21**, 4573–4581 (2011).
11. R. Hergt, S. Dutz and M. Röder, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 385214 (2008).
12. E. L. Verde, G. T. Landi, M. S. Carriao, A. L. Drummond, J. A. Gomes, E. D. Vieira, M. H. Sousa and A. F. Bakuzis, AIP Adv. **2**, 032120 (2012).
13. X. L. Liu, H. M. Fan, J. B. Yi, Y. Yang, E. S. G. Choo, J. M. Xue, D. D. Fan and J. Ding, J. Mater. Chem. **22**, 8235–8244 (2012).
14. J. Majeed, L. Pradhan, R. S. Ningthoujam, R. K. Vatsa, D. Bahadur and A. K. Tyagi, Colloids Surf., B **122**, 396–403 (2014).
15. A. E. Deatsch and B. A. Evans, J. Magn. Mater. **354**, 163–172 (2014).

16. R. P. Tan, J. Carrey and M. Respaud, Phys. Rev. B: Condens. Matter, **90**, 214421 (2014).
17. R. Hergt, W. Andra, C. d'Ambly, I. Hilger, W. Kaiser, U. Richter, H. Schmidt, IEEE Trans. Magn. **34**, 3745 (1998).
18. S. Ruta, R. Chantrell, O. Hovorka, Sci. Rep. **5**, 9090 (2015).
19. L. C. Branquinho, M. S. Carrião, A. S. Costa, N. Zufelato, M. H. Sousa, R. Miotto, R. Ivkov and A. F. Bakuzis, Sci. Rep. **3**, 2887 (2013).
20. E. Verde, G. Landi, J. Gomes, M. Sousa, A. Bakuzis, J. Appl. Phys **111**, 123902 (2012).
21. C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, A. Makridis, M. Angelakeris, O. Iglesias, P. Guardia, A. Cabot, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, Z. Saghi, PA. Midgley, I. Conde-Leborán, D. Serantes, D. Baldomir, Sci. Rep. **3**, 1652 (2013).
22. G. Landi, Phys. Rev. B **89**, 014403 (2011).
23. R. Tan, J. Carrey and M. Respaud, Phys. Rev B **63**, 024410, (2000).
24. E. de Biasi, C. Ramos, R. Zyster, H. Romero, Phys. Rev. B **65**, 144416 (2002).
25. M. Vasilakaki, C. Binns, K. Trohidou, Nanoscale **7**, 7735 (2015).
26. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, Phys. Stat. Sol. B **255**, 1700587 (2018).
27. A. T. Apsotolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, Eur. Phys. J. B **86**, 483 (2013).
28. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, Eur. Phys. J. B **92**, 58 (2019).
29. J. A. Souza, J. J. Neumeier, R. K. Bollinger, B. Mc Guire, C. A. M. dos Santos, H. Terashita, Phys. Rev. B **76**, 024407 (2007).
30. M. Mochizuki, N. Furucawa, Phys. Rev. B **80**, 134416 (2009).
31. G. Matsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 606 (1970).
32. O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, D. Brown, R. Kruk, P. Prior, B. Pyles, J. Jorgensen, Phys. Rev. B **64**, 134412 (2001).
33. K. R. Bhayani, S. Arora, R. Rajagopal, H. Mamgain, R. Kaul-Ghanekar, D. C. Kundaliya, S. D. Kulkarni, R. Pasricha, S. D. Dhole, S. B. Ogale, K. M. Paknikar, S. N. Kale, Nanotechnology **18**, 345101 (2007).
34. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
35. S. Mazen, S. Mansour, H. Zaki, Cryst. Res. Technol. **38**, 471 (2003).
36. L. K. Leung, B. J. Evans, A. H. Morrish, Phys. Rev. B **8**, 29 (1973).
37. S. Noor, R. Islam, S. S. Sikder, M. A. Hakim, S. M. Hoque, S. Rehaman, M. O. Rehaman, J. Mater. Sci. Eng. A **1**, 1000 (2011).
38. J. Smit, A. P. J. Wijn, Ferrites, Hexagonal Ferrites (Philips Tech. Library, Eindhoven, (1959).
39. Sh. Auhfer, D. P. Paul, Md. A. Hakim, Sh. Akhfer, Sh. M. Hoque, A. N. Das, J. Mod. Phys. **3**, 398 (2012).

40. E. De Grave, R. M. Persoons, R. E. Vanderberghe, P. M. A. de Bakker, *Phys. Rev. B* **47**, 5881 (1993).
41. R. Wiesendanger, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1495–1550 (2009).
42. A. Neumann, C. Thönnißen, A. Frauen, S. Heße, A. Meyer and H. P. Oepen, *Nano Lett.* **13**, 2199–2203 (2013).
43. K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, A. Ceylan, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 289 (2007).
44. F. Lui, T. Li, A. Zheng, *Phys. Rev. Lett. A* **323**, 305 (2004).
45. N. Gautani, G. Thirupathi, R. Singh, *AIP Conf. Proc.* **1731**, 050099 (2016).
46. A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio and S. Bégin-Colin, *Nanoscale* **3**, 225–232 (2011).
47. V. Lopez-Dominguez, J. M. Hernández, J. Tejada and R. F. Ziolo, *Chem. Mater.* **25**, 6–11 (2013).
48. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, *Phys. Stat. Sol.* DOI <https://doi.org/10.1002/pssb.201900201> (2019).
49. A. Apostolov, I. Apostolova and J. Wesselonowa, *Jour. Appl. Phys.* **109**, 083939 (2011).
50. A. Tanaka, S. Onari and T. Aria, *Phys. Rev. B* **45**, 6587 (1992).
51. M. Gaudry, J. Lerne, E. Cottancin, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prevel, M. Treilleux and P. Melinon, *Phys. Rev. B* **64**, 085407 (2001).
52. D. Mercier, J.-C. S. Levy, G. Viau, F. Fievet-Vincent, F. Fievet, P. Toneguzzo and O. Acher, *Phys. Rev. B* **62**, 532 (2000).
53. A. F. Bakuzis and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* **290/291**, 187 (2005).
54. P. C. Morais, M. Lara and F. Tourinho, *J. Magn. Res.* **134**, 180 (1998).
55. A. F. Bakuzis, P. C. Morais and F. Pelegrini, *J. Appl. Phys.* **85**, 7480 (1999).
56. M. Rubinstein, R. H. Kodama and S. A. Makhlof, *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 289 (2001).
57. Y. Koseoglu, F. Yildiz, G. Salazar-Alvarez, M. Toprak and M. Muhammed, *Phys. Status Solidi b* **242**, 1712 (2005).
58. B. J. Hickey, M. A. Howson, D. Greig and N. Wisser, *Phys. Rev. B* **53**, 32 (1996).
59. M. Respaud, M. Goiran, J. M. Broto, F. H. Yang, E. T. Ould, C. Amiens and B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **59**, R3934 (1999).
60. V. Ladizhansky and S. Vega, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5237 (2000).
61. Y. H. Xu, J. Bai and J.-P. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 131 (2007).
62. S. Polesya, O. Sipr, S. Bornmann, J. Minar and H. Ebert, *Europhys. Lett.* **74**, 1074 (2006).
63. J.-H. Lee, J.-T. Jang, J.-S. Choi, S. H. Moon, S.-H. Noh, J.-W. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park and J. Cheon, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 418 (2011).

MICROSCOPIC MODEL OF THE TRANSFORMATION OF MAGNETIC ENERGY INTO HEAT IN THE TREATMENT OF TUMORS USING MAGNETIC NANOPARTICLES BY MAGNETIC HYPERTHERMIA. NUMERICAL CALCULATIONS AND DISCUSSION (PART II)

A. Apostolov¹, I. Apostolova², J. Wesselinowa³

Keywords: magnetic hyperthermia, nanoparticles, magnetic heat, SAR

ABSTRACT

This paper studies magnetic nanoparticles of the structural formulas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$, suitable for use in self-controlled magnetic hyperthermia. Based on the model of heterogeneous magnetic nanoparticle we have built in part I of this study, consisting of a core, a shell, and a transition layer between them called an interface, we calculate the magnetization, the phase transition temperature, the energy of spin modes and their damping, hysteresis curves and the transformation efficiency of the magnetic energy of a ac external electric field into heat by the *SAR* coefficient. The dependence of these quantities on the size of the nanoparticles, the constants of the exchange interactions in the shell and the interface, the relationship between the magnetic anisotropy constants between the shell and the core D_{sh}/D_c and the thickness of the shell was investigated. This is done on the basis of a microscopic model. A methodology for determining the magnetic interaction constants is presented. The calculations were performed on the assumption that the heterogeneous nanoparticle was a soft-core type (soft/hard). It has been found that the maximum value of *SAR* can be achieved by increasing the magnetic interaction constant in the interface J_{cs} , optimizing the ratio D_{sh}/D_c , so that the optimum core and shell diameters at which the maximum contributions of the two parts of the magnetic nanoparticle can coincide. The introduction of the interface and including of the magnetic interactions in it, as well as the variation of the thickness of the shell, define new "degrees of freedom" that prove that *SAR* maximization can be achieved when composite magnetic nanoparticles are constructed. The dependence of *SAR* on the microscopic parameters of the system is analyzed and qualitatively explained by the behavior of elementary excitations. The results obtained are in good qualitative agreement with the experimental results.

¹ Angel Apostolov, Assoc. Prof. Dr., Dept. "Physics", UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: angelapos@abv.bg

² Ina Apostolova, Assoc. Prof. Dr., Dept. "Mathematics and Physics", University of Forestry, 10 Kl. Ohridsky Blvd., Sofia 1756, e-mail: inaapos@abv.bg

³ Julia Wesselinowa, Prof. D.Sc., Dept. "Solid State Physics", University of Sofia, 5 J. Bouchier Blvd., Sofia 1164, e-mail: julia@phys.uni-sofia.bg