



Получена: 02.10.2022 г.

Приета: 21.10.2022 г.

ФИЗИЧНИ ОСНОВИ НА МАГНЕТОЕЛЕКТРОПОРАЦИЯТА. ТЕОРЕТИЧЕН МОДЕЛ (част I)

А. Апостолов¹, И. Апостолова², Ю. Веселинова³

Ключови думи: магнетоелектропорация, магнетоелектрични наночастици, магнетоелектричен коефициент, функции на Грийн

РЕЗЮМЕ

Магнетоелектропорацията е метод за отваряне на пори в клетъчни мембрани с цел селективно и прицелно пренасяне *in vivo* и *in vitro* на лекарствени субстанции до ракови клетки. В настоящата статия са представени физичните основи на метода, при използване на магнетоелектрични наночастици с размер до 25 nm. Магнетоелектричният ефект дава възможност в мултифероичните вещества да се управлява поляризацията с външно магнитно поле. При взаимодействието на магнетоелектрична наночастица с постоянно магнитно поле се индуцира допълнителна поляризация, която генерира локално електрично поле с подходяща амплитуда и поляритет. Клетъчната мембрана се деполяризира, отваря се пора и магнетоелектричната наночастица навлиза в клетката. На базата на дефинирани микроскопични хамилтониани, описващи магнитната и фероелектричната подсистеми и взаимодействието между тях, е изградена теоретична основа на магнетоелектропорацията. Въз основа на обстоен анализ на възможните взаимодействия между двата параметъра на подреждане е пресметнат теоретично магнетоелектричният коефициент α_{HE} , определящ количествената връзка между приложеното постоянно магнитно поле и генерираното локално електрично поле. Пресмятанятията са за модел на маг-

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

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

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

нетоелектричната наночастица, в която се наблюдава спонтанна поляризация, дължаща се на подреждане на електричните диполи и т.нар. спин-асистирана допълнителна поляризация, следствие на магнитен фазов преход. Благодарение на метода на функциите на Грийн са пресметнати приносите на всички магнетоелектрични механизми в α_{HE} , определящи влиянието на магнитното подреждане върху спонтанната поляризация \vec{P}_S и спин-асистираната поляризация $\Delta\vec{P}$.

1. Въведение

Развитието на нанотехнологиите последните 20 години показва широката гама от области, в които те намират интересни и неочаквани проявления. Особено перспективни се оказват приложенията в областта на медицината: в образната диагностика, транспорт на лекарствени субстанции по кръвен път непосредствено до отделни органи и борбата с ракови образувания [1 – 3].

Химиотерапията е мощен конвенционален метод за борба с рака. В последното десетилетие се наблюдава бурно развитие на фармацевтичната индустрия. Нараства броят и ефективността на лекарствени субстанции, лекуващи различни видове рак. Начинът на техния прием си остава основно по венозен път или орално. Това изисква използването на по-големи количества от химеотерапевтични лекарства, които засягат здрави клетки, отслабват имунната система и водят до множество нежелани странични ефекти. Премахването на този проблем става чрез директно инжектиране на субстанциите в туморите (ако мястото и големината на тумора позволяват това), но е неприложимо при разсейки. Прагматичният подход е да се създаде възможност за доставка на лекарствата само до раковите клетки, чрез прицелно проникване в клетките, с последващо освобождаване и активиране на лечението (селективност).

Това може да стане възможно с метода на електропорацията, който се наблюдава при клетъчните мембрани, поставени във външно електрично поле (в близост до отрицателния електрод).

Електропорацията е универсален подход за отваряне на проводящи пори в клетъчните мембрани под действието на милисекунден или наносекунден импулс на електрично поле с интензитет от няколко десетки kV/cm [4].

Следствието от това е промяна на мембранната проводимост. Например, специфичната проводимост на клетъчна мембрана в нормално физиологично състояние е $10^{-3} \text{ S.cm}^{-2}$, докато при експозиция на милисекунден електричен импулс нараства драстично до 1 S.cm^{-2} [5].

Нанопорите се отварят около отрицателните електроди. Отрицателното електрично поле води до отблъскване (движение) на хидрофилните глави на фосфолипидите (които са отрицателно заредени) в посока, обратна на електричните силови линии. Фосфолипидът не може да извърши завъртане (flip-flop), защото полярната глава ще контактува с хидрофобните опашки, което е енергетично неизгодно. Това довежда до своеобразно прегъване на клетъчната мембрана и образуване на пора. Дислокацията на фосфолипидите в клетъчната мембрана променя мембранный потенциал, изразяваща се в промяна на пропускливостта на мембраната за йони, молекули и макромолекули. Експериментално е доказано, че при прилагане на електрично поле с различен интензитет се образуват пори с диаметър от 20 до 120 nm, като след премахване на полето затваряне-

то на порите става в рамките на 10 s, т.е. процесът на електропорация е обратим [6]. От физична гледна точка подходящият поляритет на електричното поле ще доведе до локална деполяризация на мембраната (това означава смяна на поляритета на мембраната). Следователно интензитетът на електричното поле трябва да има стойност, равна или по-голяма от абсолютната стойност на т.нар. дзета потенциал ζ (това е потенциалната разлика между адсорбционния слой на клетъчната мембрана и дисперсната среда извън клетката [7]).

Експериментите показват, че мембранните потенциали на раковите клетки са значително по-ниски от тези на здравите клетки [8]. Това означава, че прилагането на електрично поле с подходяща поляризация и амплитуда може селективно да отвори пори в раковите клетки, докато в здравите електропорация да не се осъществи. Носителите на лекарствени субстанции навлизат в раковите клетки през порите и доставят последните, незасягайки здравите. По този начин принципът на селективност е изпълнен. От табл. 1 може да се направи изводът, че за да се образува пора в мембраните на раковите клетки е необходимо електричният потенциал на повърхността да е в интервала от 5 mV до 5 mV, който да „преодолее“ дзета потенциала ζ .

Така описаната електропорация не може да се прилага директно върху живите организми, защото: 1) Има много заредени молекули в тъканите и това оказва отрицателно въздействие върху основните им функции. Става въпрос за прилагане на електрични полета с напрежение 200V извън човешкото тяло, което оказва влияние на нормалното функциониране на цели органи [8]. 2) Някои вътрешни органи (например мозъкът [9]) не могат да се подложат на електростимулация без инвазивни методи (операции). 3) Приложеното електрично поле не е локализирано и голяма площ от клетъчната мембрана е изложена на неговото въздействие. Така в мембраната може да се отворят множество пори, което да доведе до разкъсване на мембраната и клетъчна смърт [10], т.е. така не може да се осигури прицелност на доставката на лекарства и освобождаване на последните в подходящия момент.

Таблица 1. Мембранни потенциали на здрави и ракови клетки [8]

Вид клетки	Мембранен потенциал на здрави клетки [mV]	Мембранен потенциал на ракови клетки [mV]
стомашна лигавица	-34	-24
мускул	-89	-25
черен дроб	-51	-44
щитовидна жлеза	-47	-25
яйчници	-50	-3

Решаването на горепосочените проблеми може да бъде постигнато чрез т.нар. магнетоелектропорация: метод на отваряне на нанопори в клетъчни мембрани, дължащ се на взаимодействието на мембраните с магнетоелектрични наночастици, поставени в магнитно поле [10].

Магнетоелектричните наночастици (МЕНЧ) са изградени от мултифероични (МФ) вещества. В тях се наблюдава връзка между магнитните и поляризационните свойства, и то в една фаза. Тази връзка позволява да се управляват магнитните свойства

с електрични полета и поляризацията на системата с магнитно поле. Взаимодействието между магнитните и електричните параметри се характеризира с т.нар. магнетоелектричен (МЕ) коефициент α_{HE} . Той определя при прилагане на външно магнитно поле с големина 1 Oe каква е стойността на генерираното електрично поле поради промяната на поляризацията на МЕНЧ. α_{HE} се измерва в единици $Vcm^{-1}Oe^{-1}$.

Идеята е МЕНЧ с размери, подходящи за *in vivo* и *in vitro* приложение, да се функционализира (обвиват се със слой, носещ туморни маркери (антитела) и лекарствена субстанция) и прицелно да се пренасят посредством кръвта и плазмата до раковите клетки. Прилагането на магнитно поле посредством магнетоелектричния ефект поляризира МЕНЧ, т.е. около нея възниква електрично поле. Магнитното поле се прилага глобално върху целия организъм, докато създаденото от него електрично поле действа локално в област, в която е локализирана МЕНЧ. Ако електричното поле е с подходяща поляризация и големина, ще отвори пора в туморните клетки, но не и в здравите. Така МЕНЧ ще навлязат в клетките и ще доставят лекарството. То се освобождава като се приложи променливо магнитно поле (слабо с амплитуда 40 Oe и честота 1000 Hz), което разкъсва връзките (слаби вандерваалсови) на лекарството с МЕНЧ. Поради малкия размер на МЕНЧ те лесно се пренасят посредством кръвния поток. Магнетоелектричните частици играят роля на нанопреобразуватели на слаби външни магнитни полета в управляеми силни локални вътрешни електрични полета. Слаби магнитни полета от порядъка на 100–1000 Oe могат да генерират електрични полета с интензитет от 1000 V/cm и по-силни [1, 6]. Трябва да се отбележи, че приложеното магнитно поле, за да се отвори пора в здравата клетка, е между 5 и 10 пъти по-голямо от това за раковата клетка [11], което е гаранция за прецизна селективност на метода.

От физична гледна точка изследването на преноса на лекарства изисква следните стъпки:

1) Познаване на дзета потенциала ζ на раковите клетки. Той определя стойността на локалното електрично поле, което трябва да се генерира, за да се образува пора. Характерните стойности на дзета потенциала ζ (той е свързан с мембранныя потенциал) за ракови клетки са в интервала от 3–50 mV (вж. табл. 1). Това изисква да се генерира локално електрично поле от МЕНЧ с интензитет 1–10 kV/cm при предположение, че се работи с проба от сферични наночастици [1, 3, 9, 10].

2) Създаване на локално електрично поле чрез взаимодействието на МЕНЧ с постоянно или променливо магнитно поле. Връзката между тях се осъществява от МЕ-коефициент $\alpha_{HE} = \frac{\partial E}{\partial H}$. Магнитното поле се мени в широки граници от 0,1 до 50 kOe [12–14].

3) Откриване на подходящите МЕНЧ, за които МЕ-коефициентът α_{HE} да е в интервала от 25–160 mVcm⁻¹Oe⁻¹.

МЕНЧ трябва да изпълняват и следните допълнителни условия:

1) Да са с размери, по-малки от 25 nm, за да са подходящи за *in vitro* и *in vivo* приложения, т.е. това са еднодомени в магнитно отношение наночастици.

2) Да са с размер, по-голям от този, при който МЕНЧ минава в свръхпарамагнитно състояние (в частицата да липсва магнитно подреждане).

3) За температури, съответстващи на температурата на човешкото тяло, те да са в подредено магнитно и фероелектрично състояние (т.нар. Room temperature multiferroism).

4) Да не са токсични.

Трябва да се отбележи, че стойността на МЕ-коефициент зависи от температурата T , магнитното поле H , размера на МЕНЧ d , нейната форма, дотирането (т.е. от промяната на състава y), от механизмите на взаимодействие между двата параметъра на подреждане (намагнитеност и поляризация), от типа на кристалната решетка и магнитната симетрия.

Целта на настоящата статия е на базата на микроскопичен модел, при използване на метода на функциите на Грийн, да се пресметне теоретично МЕ-коефициент α_{HE} . Числено да се изследва неговата зависимост от параметрите, характеризиращи МЕНЧ, температурата и магнитното поле. Това ще ни позволи да се намерят МЕНЧ, за които α_{HE} да гарантира стойност на локално електричното поле, достатъчна, за да се осъществи електропорация в раковите клетки.

2. Теоретичен модел и метод

От теоретична гледна точка ще изследваме МЕНЧ, в която благодарение на връзката между параметрите на подреждане е възможно да се управлява поляризацията на системата с прилагане на външно магнитно поле [15, 16]. Това води до промяна на стойността на интензитета на електричното поле, създадено около МЕНЧ. В линейно приближение имаме:

$$P = \alpha_H H. \quad (1)$$

За пълнота ще отбележим, че α_H е тензор от втори ранг, защото характеризира свойство в анизотропно твърдо тяло и зависи от точковата група на симетрия на кристала. Доколкото ще разглеждаме съвкупност от наночастици, чиито кристални решетки не са ориентирани по един и същ начин спрямо приложеното външно магнитно поле, ще смятаме α_H за скалар. Под P и H ще разбираме техните големина. За α_H можем да запишем

$\alpha_H = \frac{\partial P}{\partial H}$. За връзката между поляризацията и електричното поле около МЕНЧ имаме:

$P = \varepsilon_o \varepsilon_r E$. Тогава, ако се замести в уравн. (1), се получава: $E = \frac{\alpha_H}{\varepsilon_o \varepsilon_r} H$. Предвид факта,

че определението на МЕ-коефициент $\alpha_{HE} = \frac{\partial E}{\partial H}$, получаваме:

$$\alpha_{HE} = \frac{\alpha_H}{\varepsilon_o \varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \frac{\partial P}{\partial H}. \quad (2)$$

На базата на дефиниран моделен хамилтониан, описващ магнитните и поляризационните свойства на мултифероичното вещество, може да пресметнем теоретично и да изследваме числено поляризацията на системата и от уравн. (2) да определим α_{HE} . Тези изчисления ще направим при предложения, че пробата от МЕНЧ, отговорна за наблюда-

ване на магнетоелектропорация, е монодисперсна, има една и съща форма на частиците и отговаря на изискванията, посочени във въведението.

Магнитната подсистема се описва със следния модифициран Хайзенбергов хамилтониан:

$$\mathcal{H}_m = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{ij} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) - \sum_i K_i (S_i^z)^2 - g\mu_B \sum_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i, \quad (3)$$

където \vec{S}_i е Хайзенберговият спин на i -то място.

Първият член в уравн. (3) задава изотропните супер-обменни взаимодействия в магнитната система. МФ вещества обикновено са фрустрирани магнитни системи с конкуриращи се взаимодействия между първи и втори съсед, което е причина за поява на слаб феромагнетизъм или неколинеарни съизмерими и несъизмерими (спирални) магнитни подреждания [17 – 19]. Тази неустойчивост в спиновата подсистема е причина за поява на магнитния фазов преход. Той е съпроводен и със структурен такъв, при което се появява макроскопична поляризация в системата. Вторият член определя антисиметричното обменно взаимодействие тип Дзялджински-Мория (ДМ), като \vec{D}_{ij} е векторът на ДМ, определящ интензивността на това взаимодействие и също е отговорен за появата на слаб феромагнетизъм и спирални структури без понижаване на симетрията. Като стойност ДМ-взаимодействието е много по-слабо от симетричните обменни взаимодействия. В условията на конкуриращи се изотропни супер-обменни взаимодействия J_{ij} , ДМ-взаимодействието оказва съществено влияние върху магнитното подреждане [20, 21]. Третият член описва магнито-кристалната анизотропия и определя z -оста като ос на най-лесно намагнитване, като $K_i > 0$. Последният член в уравн. (3) описва влиянието на външно магнитно поле \vec{H} .

При несобствени мултифероици (мултифероици от втори тип) кристалът е центросиметричен, като до температурата на магнитния фазов преход спонтанна поляризация не се наблюдава. При тях едновременно с появата на магнитно подреждане става структурен фазов преход към нецентросиметричен кристал. Тогава се появява т.нар. спин-асистирана поляризация [22 – 26].

Когато кристалната решетка на някои МФ съединения е нецентросиметрична при температури, по-високи от температурата на магнитния фазов преход T_C^{FM} , имаме поява на спонтанна поляризация. Наред със спонтанната поляризация, благодарение на магнитния фазов преход, се появява и допълнителна поляризация, която е спин-асистирана и се наслаждава към спонтанната. Това са т.нар. собствени мултифероици (мултифероици от първи тип). При тях се наблюдава преход от параелектрично във фероелектрично състояние, като температурата на този преход T_C^{FE} е значително по-висока в сравнение с тази на магнитния T_C^{FM} . По отношение на кристалната решетка това са структурни фазови преходи от тип отместване [27] или тип порядък-безпорядък [27]. От теоретична гледна точка поляризационните свойства и в двата случая могат да се опишат, чрез използване на псевдо-спиновия формализъм [28] и напречния модел на Изинг (НМИ) [29, 30]:

$$\mathcal{H}_e = -\Omega \sum_i B_i^x - \sum_{ij} J'_{ij} B_i^z B_j^z - \varepsilon \sum_i \vec{E} \cdot \vec{B}_i, \quad (4)$$

където B_i^z и B_i^x са псевдо-спиновите оператори, като B_i^x е операторът на тунелиране, а B_i^z е операторът на диполния момент по z -оста. Z -компонентите на псевдо-спина между съседни решетъчни места си взаимодействат посредством параметъра на удвояване J'_{ij} , който зависи от разстоянието между тях. Силата на взаимодействие между псевдо-спиновете се определя от решетъчните параметри, решетъчната симетрия и броя на най-близките съседи. Ω е честотата на тунелиране между двата минимума на двуминния потенциал.

При несобствените мултифероици структурният фазов преход, който се осъществява заедно с магнитния в T_C^{FM} , е такъв, че води до поява на полярни отмествания \vec{u}_{ij} . Това статично отместване нарушава инверсната симетрия и довежда до поява на допълнителна спин-асистирана поляризация $|\Delta\vec{P}| = e^* \langle u \rangle$, където e^* е зарядът на Вогн. Обменните изотропни магнитни взаимодействия и антисиметричните ДМ-взаимодействия са чувствителни по отношение на промяната на разстоянието и ъгъла между взаимодействащите си спинове. Полярните отмествания модулират магнитните взаимодействия и влияят на системата, като се установява самосъгласувана връзка между спиновата и решетъчната подсистема, т.е. в несобствените мултифероици има силно спин-фононно взаимодействие [31]. Тези отмествания променят и вътрешно кристалното поле и посредством спин-орбиталното взаимодействие могат да променят големината на константата на магнитната анизотропия, както и посоката на оста на най-лесно намагнитване. Отместванията могат да променят посоката, както и стойността на спина на i -тото място посредством промяна на g -фактора. От теоретична гледна точка, за да отчетем тези промени, ще развиваме в ред на Тейлор всички константи [32]. Това дефинира хамилтониан, описващ МЕ-взаимодействия в тези съединения:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{me1} = & -\gamma_1 \sum_{\beta ij} (\vec{u}_{ij})^\beta \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \gamma_2 \sum_{\beta \gamma ij} (\vec{u}_{ij})^\beta (\vec{u}_{ij})^\gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \\ & -\lambda_1 \sum_{\beta ij} (\vec{u}_{ij})^\beta [\vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)]^\beta - \delta_1 \sum_{\alpha \beta \gamma ij} (\vec{u}_{ij})^\beta S_i^\alpha S_j^\gamma - \eta_1 \mu_B \sum_{\alpha \beta \gamma ij} (\vec{u}_{ij})^\beta \vec{H} \cdot \vec{S}_i, \end{aligned} \quad (5)$$

където γ_1 и γ_2 са първите и вторите производни на J_{ij} по полярните равновесни решетъчни отмествания „ u “. λ_1 , δ_1 и η_1 са първите производни на \vec{D}_{ij} , K_i и g относно „ u “.

За да се отчете допълнителната степен на свобода под T_C^{FM} , т.е. решетъчните трептения, към хамилтониана на системата трябва да се включи еластичната енергия на решетката (A е еластичната константа) и влиянието на външното електрично поле \vec{E} :

$$\mathcal{H}_{el} = -\frac{A}{2} \sum_{ij} (\vec{u}_{ij})^2 - \varepsilon \vec{E} \sum_{ij} e^* \vec{u}_{ij}. \quad (6)$$

В случай на собствени мултифероици отместванията, свързани със спонтанната поляризация $\vec{P}_S \left(\frac{1}{N} \sum_i \langle B_i^x \rangle; 0; \frac{1}{N} \sum_i \langle B_i^z \rangle \right)$, също ще модулират магнитната подсистема

под T_C^{FM} . Предвид независимия характер на структурните кристални единици, формиращи магнетизъм и фероелектричество в тези съединения, се налагат симетрични ограничения и по отношение на пространствената и времевата инвариантност. Тогава хамилтонианът, който описва МЕ-взаимодействие между спиновата и псевдо-спиновата подсистема, има вида:

$$\mathcal{H}_{me2} = -\gamma^* \sum_{klj} (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \lambda^* \sum_{kij} (\vec{B}_k \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j). \quad (7)$$

За пълнота ще отбележим, че ако отчетем особеностите на Изинг модела, уравн. (7) може да бъде записано в по-проста форма [33]:

$$\mathcal{H}_{me2} = -\gamma^* \sum_{ij} (\vec{P}_S)^2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \lambda^* \sum_{ij} (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j). \quad (8)$$

Сравнявайки втория член в уравн. (7) и уравн. (8) с този в уравн. (3) може да заключим, че фероелектричната система индуцира ДМ-взаимодействие с вектор $\vec{D}_{ij}^{ind} = \lambda^* \sum_k (\vec{B}_k \times \vec{e}_{ij})$, т.е. спонтанната поляризация \vec{P}_S е отговорна за индуциране на антисиметрично взаимодействие под T_C^{FM} . Може да дефинираме температурно зависим ДМ-вектор $\vec{D}_{ij}^{eff} = \vec{D}_{ij} + \vec{D}_{ij}^{ind}$, чиято стойност под T_C^{FM} нараства с намаляване на температурата.

За собствените мултифероици, при които под точката на магнитния фазов преход се наблюдава допълнителна поляризация $\Delta\vec{P}$, трябва да се отчетат и ефектите, описани с \mathcal{H}_{me1} , като полярните отмествания не е задължително да съвпадат с тези, формиращи \vec{P}_S . Аналогично на горните разсъждения, първият член в уравн. (7) и уравн. (8) прави изотропното обменно взаимодействие J също температурно зависимо, т.е. $J^{eff} = J + \gamma^* \sum_{kl} (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) = J + \gamma^* |P_S|^2$.

На базата на горните разсъждения хамилтонианът, който ще описва собствени и несобствени МФ вещества, има вида:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{me1} + \mathcal{H}_{me2}. \quad (9)$$

За несобствени мултифероици спин-асистираната допълнителна поляризация се пресмята, минимизирайки енергията на системата по отношение на полярните решетъчни отмествания: $\frac{\partial E}{\partial \vec{u}_{ij}^\beta} = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \vec{u}_{ij}^\beta} = 0$. Така ще намерим равновесните $\langle \vec{u}_{ij}^\beta \rangle$, което ще ни

даде възможност да определим допълнителната поляризация $\Delta P^\beta = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^* \langle \vec{u}_{ij}^\beta \rangle$. След

прилагане на посочената процедура за β -тата компонента на спин-асистираната поляризация получаваме:

$$\Delta P^\beta = \frac{e^*}{A} \left[\gamma_1 \sum_{\beta ij} (\bar{e}_{ij})^\beta \langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle + \lambda_1 \sum_{\beta ij} \left\langle \left[\bar{e}_{ij} \times (\bar{S}_i \times \bar{S}_j) \right]^\beta \right\rangle + \delta_1 \sum_{\alpha \beta \gamma ij} (\bar{e}_{ij})^\beta \langle S_i^\alpha S_i^\gamma \rangle + \eta_1 \mu_B \sum_{\alpha \beta ij} (\bar{e}_{ij})^\beta \langle \bar{H} \cdot \bar{S}_j \rangle \right]. \quad (10)$$

Приемаме, че приложеното външно магнитно поле е по оста на най-лесно намагнитване, т.е. $\vec{H}(0;0;H^z)$ или перпендикулярна на тази ос $\vec{H}(H^x;0;0)$.

Уравн. (10) може да бъде записано в следния вид:

$$\Delta P = \Delta P^{AS} + \Delta P^{MS},$$

$$\Delta P^{AS} = \frac{e^*}{A} \left[\lambda_1 \sum_{ij} \langle S_j^z S_i^x - S_j^x S_i^z \rangle + \delta_1 \sum_i \langle S_i^z S_i^x + S_i^x S_i^z \rangle \right], \quad (11)$$

$$\Delta P^{MS} = \frac{e^*}{A} \left[\gamma_1 \sum_{ij} \langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle + \delta_1 \sum_i \langle (S_i^z)^2 \rangle + \eta_1 \mu_B H^z \sum_i \langle S_i^z \rangle + \eta_1 \mu_B H^x \sum_i \langle S_i^x \rangle \right]. \quad (12)$$

ΔP^{MS} е допълнителната поляризация, дължаща се на магнитострикционния механизъм, докато ΔP^{AS} се дължи на ДМ- и спин-орбиталното взаимодействие, т.нар. „инверсен“ ДМ-механизъм.

При теоретичните пресмятания вместо x , y , z компонентите на векторите \vec{S}_i , \vec{B}_i и \vec{D}_{ij} въвеждаме следните оператори:

$$S_i^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_i^x \pm i S_i^y); \quad S_i^z = S_i^z; \quad B_i^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (B_i^x \pm i B_i^y); \quad B_i^z = B_i^z. \quad (13)$$

За компонентите на спин-асистираната поляризация, излизайки извън рамките на метода на случайните фази (RPA), получаваме:

$$\Delta P^{AS} = \frac{e^*}{A} \left[2\lambda_1 \sum_{ij} \left(\langle S_i^z S_j^+ \rangle + \langle S_j^z S_i^- \rangle \right) + \delta_1 \sum_i \left(\langle S_i^z S_i^+ \rangle + \langle S_i^z S_i^- \rangle \right) \right]; \quad (14)$$

$$\Delta P^{MS} = \frac{e^*}{A} \left[\gamma_1 \sum_{ij} \left(\langle S_i^- S_j^+ \rangle + \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle \right) + \delta_1 \sum_i \langle S_i^z \rangle^2 + \eta_1 \mu_B H^z \sum_i \langle S_i^z \rangle + \frac{\eta_1 \mu_B H^x}{2} \sum_i \langle S_i^+ + S_i^- \rangle \right]. \quad (15)$$

Всички корелационни функции в уравн. (14) и уравн. (15) се пресмятат с помощта на функциите на Грийн.

В случаите на собствени мултифероици трябва да се пресметне и спонтанната поляризация \vec{P}_S . Имайки предвид, че диполният момент е по z -оста, уравн. (7) може да запишем както следва:

$$\mathcal{H}_{me2} = -\lambda^* \sum_{kij} B_k^x (S_j^z S_i^x - S_j^x S_i^z) - \gamma^* \sum_{klj} B_k^z B_l^z (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j). \quad (16)$$

Използвайки уравн. (13) и сравнявайки първите два члена от уравн. (4) със съответните от уравн. (16), НИМ ще запишем както следва:

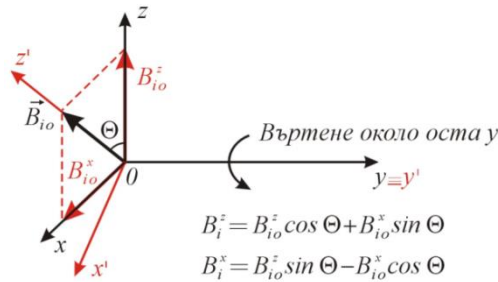
$$\mathcal{H}_e = -\Omega^{eff} \sum_i B_i^x - \sum_{ij} J_{ij}'^{eff} B_i^z B_j^z - \varepsilon \sum_i \vec{E} \cdot \vec{B}_i, \quad (17)$$

където:

$$\Omega^{eff} = \begin{cases} \Omega & \text{за } T \geq T_C^{FM} \\ \Omega + \lambda^* \sum_{ij} (\langle S_i^z S_j^+ \rangle + \langle S_j^z S_i^- \rangle) & \text{за } T < T_C^{FM}; \end{cases} \quad (18)$$

$$J_{ij}'^{eff} = \begin{cases} J_{ij}' & \text{за } T \geq T_C^{FM} \\ J_{ij}' + 2\gamma^* \sum_{kl} (\langle S_k^- S_l^+ \rangle + \langle S_l^z \rangle \langle S_k^z \rangle) & \text{за } T < T_C^{FM}. \end{cases} \quad (19)$$

Последните два израза определят влиянието на магнитното подреждане за $T < T_C^{FM}$ върху честотата на тунелиране и псевдо-спиновото взаимодействие. Те стават температурно зависими. Това означава, че \mathcal{H}_{me2} може да се разглежда като своеобразна обратна връзка, характеризираща влиянието на двете подсистеми една на друга.



Фиг. 1. Схематично представяне на въртенето в локалната координатна система на псевдо-спиновата подсистема

Под T_C^{FE} , за да преинем към един параметър на подреждане $\langle B_i^z \rangle$ (който определя поляризацията), ще завъртим локалната координатна система около y -оста на ъгъл Θ , така че за всяка температура T $\langle B_i^x \rangle = 0$, т.е. $\langle [B_i^x; H] \rangle = 0$. Това условие дава възможност за определяне на ъгъла Θ :

$$\sin\Theta_i = \frac{\Omega_{eff}}{\sum_j J_{ij}'^{eff} \langle B_j^z \rangle}, \quad (20)$$

където $\langle B_i^z \rangle$ е средната стойност на оператора на диполния момент.

За изследване на псевдо-спиновата система дефинираме следната функция на Грийн [34, 35]:

$$G_{ij}^e = \left\langle \left\langle B_i^+; B_j^- \right\rangle \right\rangle_E. \quad (21)$$

Използвайки уравнението за движение на функцията на Грийн:

$$EG_{ij}^e = \left(\frac{i}{2\pi} \right) \left\langle \left[B_i^+; B_j^- \right] \right\rangle + \left\langle \left\langle \left[B_i^+; \mathcal{H} \right]; B_j^- \right\rangle \right\rangle, \quad (22)$$

получаваме:

$$\langle B_i^z \rangle = \frac{1}{2} th \left(\frac{\omega_i}{2k_B T} \right) \cos\Theta_i, \quad (23)$$

където ω_i е енергията на псевдо-спиновото възбуждане и се определя от полюса на функцията на Грийн в уравн. (21):

$$\omega_i = 2\Omega^{eff} \sin\Theta_i + \sum_j J_{ij}'^{eff} \langle B_j^z \rangle \cos\Theta_j \cos\Theta_i. \quad (24)$$

Така за спонтанната поляризация получаваме:

$$P_S = \frac{1}{N} \sum_i \langle B_i^z \rangle = \frac{1}{2N} \sum_i th \left(\frac{\omega_i}{2k_B T} \right) \cos\Theta_i. \quad (25)$$

В МФ материали, в които имаме и спонтанна, и спин-асистирана поляризация, тоналната поляризация е:

$$P_{tot} = P_S + \Delta P. \quad (26)$$

МЕ-коэффициентът α_{HE} , съгласно уравн. (2), се определя от:

$$\alpha_{HE} = \frac{1}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \frac{\partial}{\partial H} [P_{tot}]. \quad (27)$$

Ако поляризацията е следствие само от магнитно подреждане, α_{HE} ще се определя от израза:

$$\alpha_{HE} = \frac{1}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \frac{\partial}{\partial H} [\Delta P]. \quad (28)$$

За описание на магнитната подсистема и пресмятане на поляризацията дефинираме следната система от спинови ретардиращи функции на Грийн в енергетично представяне:

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle S_i^+; S_j^- \right\rangle \right\rangle_E; \left\langle \left\langle S_i^-; S_j^+ \right\rangle \right\rangle_E; \left\langle \left\langle S_i^-; S_j^- \right\rangle \right\rangle_E; \left\langle \left\langle S_i^+; S_j^+ \right\rangle \right\rangle_E \\ & \left\langle \left\langle S_i^z; S_j^+ \right\rangle \right\rangle_E; \left\langle \left\langle S_i^z; S_j^- \right\rangle \right\rangle_E. \end{aligned} \quad (29)$$

Използвайки уравнението за движение (22), пресмятаме Грийновите функции в приближение на случайните фази (RPA), които са дадени в приложението.

Намагнитеността се определя от:

$$M = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle. \quad (30)$$

$\langle S_i^z \rangle$ се пресмята от израза [36]:

$$\langle S_i^z \rangle = (S + 0,5) \coth[(S + 0,5)\beta\phi_i] - 0,5 \coth[0,5\beta\phi_i], \quad (31)$$

където $\beta = k_B T$, $\phi_i = \frac{1}{N} \sum_j \phi_{ij}$. Аналитичният израз за ϕ_{ij} е даден в приложението.

За пресмятане на корелационните функции използваме спектралната теорема [35]:

$$\begin{aligned} \langle S_i^- S_j^+ \rangle &= \frac{1}{2\pi} [\Gamma_{ij}(E_{1ij}) + \Gamma_{ij}(E_{2ij})] \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}; \\ \langle S_i^+ S_j^- \rangle &= -\frac{1}{2\pi} [\Lambda_{ij}(E_{1ij}) + \Lambda_{ij}(E_{2ij})] \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}; \\ \langle S_i^- S_j^- \rangle &= -\langle S_i^+ S_j^+ \rangle = \frac{1}{2\pi} [Y_{ij}(E_{1ij}) + Y_{ij}(E_{2ij})] \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}; \\ \langle S_i^z S_j^- \rangle &= \langle S_i^z S_j^+ \rangle = \frac{8D^{eff}}{2\pi} [Y_{ij}(E_{1ij}) + Y_{ij}(E_{2ij})] \langle S_i^z \rangle^2 \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (32)$$

където:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij}(E) &= \frac{(E + \alpha' - \alpha'')}{[2E - (E_{1ij} + E_{2ij})]} * (e^{\beta E} - 1)^{-1}; \\ \Lambda_{ij}(E) &= \frac{(E - \alpha' - \alpha'')}{[2E - (E_{1ij} + E_{2ij})]} * (e^{\beta E} - 1)^{-1}; \\ Y_{ij}(E) &= \frac{\beta'}{[2E - (E_{1ij} + E_{2ij})]} * (e^{\beta E} - 1)^{-1}. \end{aligned}$$

$E_{1,2ij}$ е магнитната енергия между два локални спина на i и j места и се определя от полюсите на Грийновите функции:

$$E_{1,2ij} = \alpha'' \pm \sqrt{(\alpha')^2 - (\beta')^2}, \quad (33)$$

като α' , α'' и β' са дадени в приложението.

Трябва да се отбележи, че пресмятанията са направени при предположение, че магнитната система е фрустрирана и в подредено състояние магнитната ѝ структура е G-тип (първите съседи са разположени антиферомагнитно и обменното взаимодействие между тях е отрицателно $J_{ij,nn} < 0$, докато вторите са разположени феромагнитно и $J_{ij,nnn} > 0$). Тази конкуренция между изотропните взаимодействия, заедно с антисиметричното ДМ-взаимодействие, води до поява на слаб феромагнетизъм и спирални структури, нарушаване на центросиметричността в кристалите и поява на спин-асистирана поляризация. Изборът на магнитната структура не е случаен, защото тя е най-разпространената в МФ вещества, както собствени така и несобствени [24, 25, 37 – 39]. На нейна база ще направим числени пресмятания с цел верифициране на модела и изследване на зависимостта на МЕ-коэффициент α_{HE} от микроскопичните параметри на системата.

3. Заключение

В настоящата статия са представени теоретичните основи на магнетоелектропорацията. Създаден и анализиран е модел на МЕНЧ, приложим за *in vivo* и *in vitro* приложения за селективен и прицелен пренос на лекарствени субстанции до ракови клетки. Теоретичният модел описва МЕНЧ, в която се наблюдава спонтанна поляризация, свързана с подреждането на електричните диполи във фероелектричната фаза и поява на спин-асистирана допълнителна поляризация под температурата на магнитния фазов преход, отговорен за появата ѝ. По отношение на магнитните свойства тези съединения се класифицират като фрустрирани магнетици, чиято неустойчивост се премахва със структурен фазов преход заедно с магнитния, при които се появяват несъизмерими и не-колинearни спирални магнитни структури или слаб феромагнетизъм. От микроскопична гледна точка това са системи с конкуриращи се изотропни обменни взаимодействия между първи и втори съсед и антисиметрични обменни взаимодействия от тип ДМ. Само съединения с такива магнитни взаимодействия може да са кандидати за МЕНЧ. За да са подходящи за магнетоелектропорация, мултифероичната фаза (едновременна поява на фероелектричество и магнитно подреждане) трябва да съществува при стабилни температури.

4. Приложение

Пресметнатите функции на Грийн:

$$\left\langle \left\langle S_i^+; S_j^- \right\rangle \right\rangle_E = -\frac{i}{\pi} * \frac{(E + \alpha' - \alpha'') \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}}{(E + \alpha' - \alpha'')(E - \alpha' - \alpha'') + (\beta')^2}; \quad (П1)$$

$$\left\langle\left\langle S_i^-; S_j^+ \right\rangle\right\rangle_E = \frac{i}{\pi} * \frac{(E - \alpha' - \alpha'') \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}}{(E + \alpha' - \alpha'')(E - \alpha' - \alpha'') + (\beta')^2}; \quad (\text{П2})$$

$$\left\langle\left\langle S_i^-; S_j^- \right\rangle\right\rangle_E = \left\langle\left\langle S_i^+; S_j^+ \right\rangle\right\rangle_E = \frac{i}{\pi} * \frac{\beta' \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}}{(E + \alpha' - \alpha'')(E - \alpha' - \alpha'') + (\beta')^2}; \quad (\text{П3})$$

$$\left\langle\left\langle S_i^z; S_j^+ \right\rangle\right\rangle_E = \left\langle\left\langle S_i^z; S_j^- \right\rangle\right\rangle_E = \frac{i}{\pi} * \frac{8D^{eff} \beta' \langle S_i^z \rangle^2 \delta_{ij}}{(E + \alpha' - \alpha'')(E - \alpha' - \alpha'') + (\beta')^2}, \quad (\text{П4})$$

където:

$$\begin{aligned} \alpha' = & 2 \sum_l J_{il,nn}^{eff} \langle S_l^z \rangle \delta_{ij} + J_{ij,nn}^{eff} \langle S_i^z \rangle \delta_{ij} + \\ & + 2 \sum_l J_{il,nnn}^{eff} \langle S_l^z \rangle \delta_{ij} + J_{ij,nnn}^{eff} \langle S_i^z \rangle \delta_{ij} + K_i \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}; \end{aligned} \quad (\text{П5})$$

$$\alpha'' = 2 \sum_l D_{lj}^{eff} \langle S_l^z \rangle \delta_{ij} + g \mu_B h; \quad (\text{П6})$$

$$\beta' = - \sum_l J_{il,nn}^{eff} \langle S_l^z \rangle \delta_{ij} - \frac{1}{2} \sum_l J_{il,nnn}^{eff} \langle S_l^z \rangle \delta_{ij}; \quad (\text{П7})$$

$$\begin{aligned} \phi_j = & 2 \sum_l J_{il,nn}^{eff} \langle S_l^z \rangle \delta_{ij} - J_{ij,nn}^{eff} n_{ij}^{\pm} - J_{ij,nn}^{eff} n_{ij}^{\mp} - J_{ij,nn}^{eff} \langle S_i^z \rangle \delta_{ij} + 2 \sum_l J_{il,nn} n_{lj}^{\pm} + \\ & + 2 \sum_l J_{il,nn} n_{lj}^{\mp} + 2 \sum_l D_{lj}^{eff} (n_{ij}^{\pm} - n_{ij}^{\mp}) + 2 \sum_l J_{il,nnn}^{eff} \langle S_l^z \rangle \delta_{ij} + J_{ij,nnn}^{eff} \langle S_i^z \rangle \delta_{ij} + \\ & + K_i (n_{ij}^{\mp} - n_{ij}^{\pm} + \langle S_l^z \rangle \delta_{ij}) + g \mu_B H^z, \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

където:

$$n_{ij}^{\pm} = \frac{\langle S_i^+ S_j^- \rangle}{2 \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}}; \quad n_{ij}^{\mp} = \frac{\langle S_i^- S_j^+ \rangle}{2 \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}}. \quad (\text{П9})$$

Благодарности

Авторите благодарят за подкрепата на ЦНИП на Университета по архитектура, строителство и геодезия за финансовата подкрепа (номер на договора БН 257/22).

ЛІТЕРАТУРА

1. A. Kargol, L. Malkinski, G. Caruntu. *Advanced Magnetic Materials*. Chapter 4, ISBN 978-953-51-0637-1 (2012).
2. M. Arruebo, R. Fernandes-Pacheco, M. Ibarra, J. Santamaria, *Nanotoday* **3**, 22 (2007).
3. H. Azim. *J. Drug. Del. Sci. Technol.* **37**, 46 (2017).
4. F. Ryttsén, C. Farre, C. Brennan, S. Weber, K. Nolkrantz, K. Jardemark, D. Chiu, O. Orwar. *Biophys. Jour.* **79**, 1993 (2000).
5. W. Krassowska, P. Filev. *Biophysical. Journal* **92**, 404 – 417 (2007).
6. R. Guduru, P. Liang, C. Runowicz, M. Nail, V. Atluri, S. Khizroev. *Sci. Reports* **3**, 2953 (2013).
7. I. Apostolova, A. Apostolov. *Fizika s biofizika*. Avangard Prima, Sofia, ISBN 978-619-160-677-1 (2016).
8. R. Bingeli, I. Cameron. *Cancer Research* **40**, 1830 (1980).
9. R. Guduru, P. Liang, J. Hong, A. Rodzinski, A. Hadjikhani, J. Horstmyer, E. Levister, S. Khizroev. *Nanomedicine* **10**, 2015, (2015).
10. S. Betal, B. Shrestha, M. Dutta, L. Coica, E. Khachatryan, K. Nash, L. Tang, A. Bhalla, R. Guo. *Sci. Reports* **6**, 1 (2016).
11. E. Stimpfil, A. Nagesetti, R. Guduru, T. Stewart, A. Rodzinski, P. Liang, S. Khizroev. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 021101 (2017).
12. R. Islam, Sh. Priya. *Jour. Mater. Sci* **43**, 3560 (2008).
13. G. Srinivasan, E. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Yu. Bokhan, V. Laletin. *Phys. Rev. B* **64**, 214408 (2001).
14. M. Lorenz, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, F. Bern, M. Ziese, H. Modarresi, A. Volodin, M. van Bael, K. Temst, A. Vantomme, M. Grundmann. // *Jour. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 135303 (2014).
15. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature* **426**, 55 (2003).
16. B. B. van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin. *Nat. Mater.* **3**, 164 (2004).
17. J. Kang, S. Han, J.-G. Park, S. Wi, S. Lee, G. Kim, H. Song, H. Shin, W. Jo, B. Min. *Phys. Rev. B* **71**, 092405 (2005).
18. E. Gorovenchits, N. Morozov, V. Sanina, L. Sapozhnikova. *Sov. Phys. Solid State* **34**, 56 (1992).
19. J. Betouras, G. Giovannetti, J. van den Brink. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 257601 (2007).
20. S.-W. Cheong, J. Thompson, J. Fisk. *Phys. Rev. B* **39**, 4395 (1989).
21. A. Kadomtseva, A. Zvezdin, Yu. Popov, A. Pyatakov, G. Vorob'ev. *JETP Lett.* **79**, 571 (2004).

22. A. Inomata, K. Kohn. // J. Phys.: Condens. Matter **8**, 2673 (1996).
23. Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **101**, 097205 (2000).
24. N. Katsura, N. Nagaosa, A. Balatsky. Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
25. I. Sergienko, E. Darotto. Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
26. S. Mitsuda, M. Mase, K. Prokes, H. Kitazawa, H. Katori. // J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3513 (2000).
27. M. E. Lines, A. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (2004).
28. W. Cochran. Adv. Phys. **9**, 387 (1960).
29. R. Pirc, R. Blinc. Phys. Rev. B **70**, 134107 (2004).
30. H. X. Cao, Z. Y. Li. // J. Phys.: Condens. Matter **15**, 6301 (2003).
31. C. R. dela Cruz, B. Lorenz, M. M. Gospodinov, C. W. Chu. J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1185 (2007).
32. A. Apostolov, I. Apostolova, J. Wesselinowa. Modern Physics Letters B **29**, 1550251 (2015).
33. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper, J. M. Wesselinowa. Physica Status Solidi B **254**, 1600433 (2017).
34. Yu. Tserkovnikov. Theor. Math. Phys. **7**, 250 (1971).
35. S. V. Tyablikov. Methods in the Quantum Theory of Magnetism. 1967, (Plenum Press, New York).
36. J. Korcki, M. Przybylski, U. Gradmann. // J. Magn. Magn. Mater. **1889**, 325 (1990).
37. M. Mostovoy. Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
38. H. Wu, T. Burnus, Z. Hu, C. Martin, A. Maignan, J. Cezar, A. Tanaka, N. Brookes, D. Khomskii, L. Tjeng. Phys. Rev. Lett. **102**, 026404 (2009).
39. R. Fishman, J. Lee, S. Bordacs, I. Kezsmarki, U. Nage, T. Room. Phys. Rev. B **92**, 094422 (2015).

PHYSICAL ORIGIN OF MAGNETOELECTROPORATION. THEORETICAL MODEL (PART I)

A. Apostolov¹, I. Apostolova², J. Wesselinowa³

Keywords: *magneto electroporation, magnetoelectric nanoparticles, magnetoelectric coefficient, Green's functions*

ABSTRACT

The magneto electroporation is a method for opening pores in cell membranes with the aim of selective and targeted in vivo and in vitro delivery of medicinal substances to cancer cells. In this paper, the physical principles of the method are presented, using magnetoelectric nanoparticles with a size smaller than 25 nm. In these compounds the magnetoelectric effect makes it possible to control the polarization with an external magnetic field. When a magnetoelectric nanoparticle interacts with a magnetic field, an additional polarization is induced, which generates a local electric field with a given amplitude and polarity. The cell membrane depolarizes, a pore opens, and the magnetoelectric nanoparticle enters the cell. On the basis of a microscopic Hamiltonian describing the magnetic and ferroelectric subsystems and the interaction between them, the theoretical basis of the magneto electroporation was built. Based on an analysis of the possible interactions between the two ordering parameters, the magnetoelectric coefficient α_{HE} was theoretically calculated. This coefficient determines the quantitative relationship between the applied magnetic field and the generated local electric field. The calculations are made for a model of the magnetoelectric nanoparticle, in which a spontaneous polarization is observed due to arrangement of the electric dipoles and the so-called spin-assisted additional polarization as a consequence of a magnetic phase transition. Using the Green's function method, the contributions of all magnetoelectric mechanisms determining the influence of the magnetic ordering on the spontaneous polarization \vec{P}_S and the spin-assisted polarization $\Delta\vec{P}$ are theoretically calculated.

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

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

³ Julia Wesselinowa, Prof. M.Sc., Dept. "Solid State Physics", Sofia University, 5 James Boucher Blvd., Sofia 1164, e-mail: julia@phys.uni-sofia.bg