

интенсивность тепловыделения данного материала в процессе воздействия на опухоль при ее локальной магнитной гипертермии.

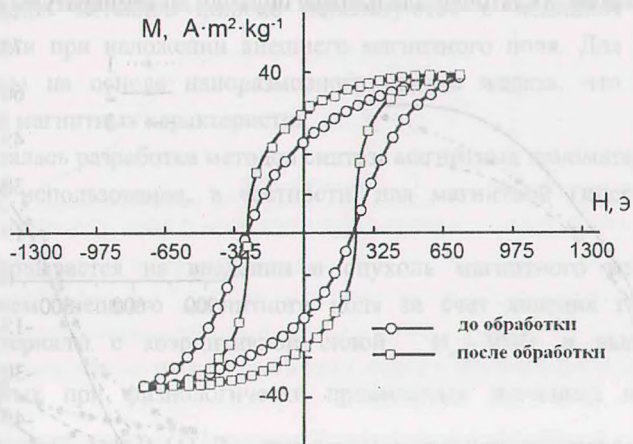


Рисунок 3 – Кривые намагничивания образца 2 [Co- γ -Fe₂O₃ (2,6 % Co)] до и после проведения термомагнитной обработки

Список литературы

1. Kashevsky B., Istomin Y., Ulashchik V. [et al.] // Proc. 8th International Conference on the scientific and clinical applications of magnetic carriers. – 2010. – Vol. 1311. – P. 280–287.
2. Interrante L.V., Caspar L.A., Ellis A.B. // Materials chemistry. An emerging discipline. – Washington: American Chemical Society, 1995. – 555 p.
3. Рабкин, Л.И., Ферриты: строение, свойства, технология производства / Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. – Л.: Энергия, 1968. – 384 с.
4. Летюк, Л.М. Химия и технология ферритов: учебное пособие для вузов / Л.М. Летюк, Г.И. Журавлев. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

Magnetic phases of Co- γ -Fe₂O₃ (2,6 mol % Co) for the low-frequency hyperthermia of cancer tumors were synthesized by combined hydrolysis of Fe²⁺/Fe³⁺/Co²⁺ salts and by oxidation of Co_xFe_{1-x}(OH)₂ suspensions. Structure of the samples was studied by XRD and IR-spectroscopy. Magnetic measurements were conducted at static and dynamic modes. The Co- γ -Fe₂O₃ (2,6 % Co) sample obtained by co-precipitation technique is characterized by specific energy adsorption $W \sim 6 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ under applied external magnetic field with $H = 1000 \text{ Oe}$.

Петрова Елена Геннадьевна, магистрант Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, pelena89@yandex.ru.

Котиков Дмитрий Анатольевич, кандидат химических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, kotsikau@bsu.by.

Паньков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, pankov@bsu.by.

Научный руководитель – Паньков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, pankov@bsu.by.

УДК 537.622

С. В. ПИЛЕЙКО, А. А. ЗАТЮПО, Л. А. БАШКИРОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТОВ-КОБАЛЬТИТОВ Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}Co_xO₃

Экспериментально установлены закономерности влияния изовалентного замещения ионов Bi³⁺ и Fe³⁺ в BiFeO₃ ионами Sm³⁺, Co³⁺ на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}Co_xO₃.

Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Sm_2O_3 и Co_3O_4 . В зависимости от состава условия синтеза образцов на воздухе варьировались в широких пределах: $T = (800 - 1250)^\circ\text{C}$ и длительность от 30 мин до 8 ч. Чем больше ионов Bi^{3+} замещалось ионами Sm^{3+} , тем выше была температура синтеза. Удельная намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) полученных образцов при 7 К в полях до 14 Тл и удельная магнитная восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 7–300 К измерялась вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London) и методом Фарадея в интервале температур 77–950 К в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

Анализ рентгенограмм образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$, показал, что в данной системе образуются твердые растворы со структурой перовскита как на основе BiFeO_3 , так и на основе SmCoO_3 , хотя некоторые из них содержали примесные фазы ферритов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, CoFe_2O_4 . Установлено, что в данной системе полярная фаза ($R3c$) устойчива в области составов со степенью замещения $x \leq 0,1$, а образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,25 \leq x \leq 1,0$ имеют орторомбическое искажение элементарной ячейки перовскита, т.е. наблюдается концентрационный структурный переход от ромбоэдрически к орторомбически искаженной структуре перовскита вблизи составов со степенью замещения $0,1 < x < 0,25$.

Зависимости удельной намагниченности, измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, приведены на рисунках 1а, 1б. Видно, что увеличение степени замещения x от 0,03 до 0,25 диамагнитных ионов Bi^{3+} парамагнитными ионами Sm^{3+} и парамагнитных ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} приводит к постепенному увеличению удельной намагниченности при температурах $T \geq 300$ К. Например, при 300 К удельная намагниченность для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03$ равна $0,63 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, а для образцов с $x = 0,05$; $0,10$; $0,25$ она равна $1,49 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, $3,97 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, $14,34 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. Увеличение $\sigma_{\text{уд}}$ при увеличении степени замещения x может являться следствием структурного искажения при введении ионов самария с меньшим ионным радиусом ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,97 \text{ \AA}$), чем у ионов висмута ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$), которое способствует разрушению спиральной пространственно-модулированной структуры феррита висмута и появлению слабого ферромагнетизма.

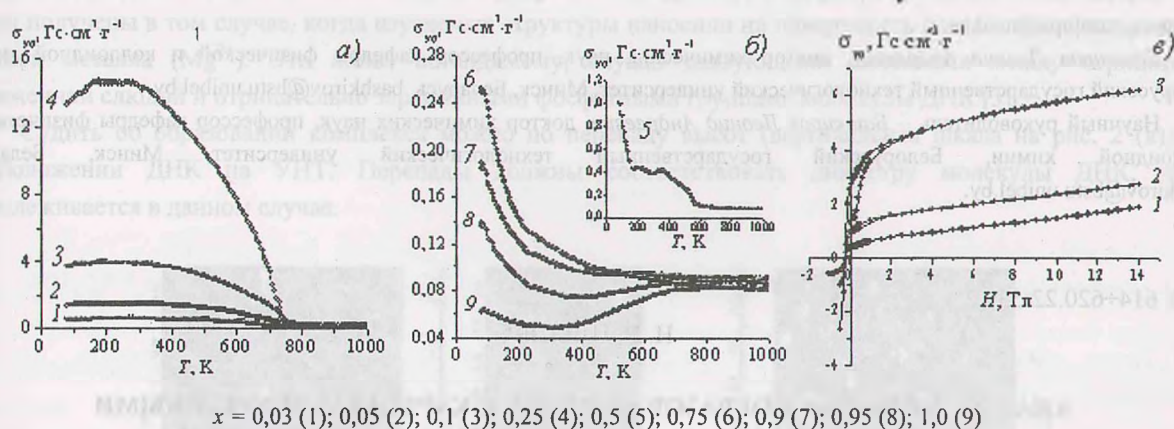


Рисунок 1 – Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) от температуры T (а, б) и магнитного поля H (при $T = 7$ К) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

Следует отметить, что вид кривых температурных зависимостей удельной намагниченности образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,03 \leq x \leq 0,5$) свидетельствует о присутствии в образцах ферромагнитной фазы, для которой температура Кюри в образцах изменяется незначительно. Так для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03$; $0,05$; $0,10$; $0,25$ температура Кюри (T_c) равна 789 К, 778 К, 767 К, 739 К соответственно. Однако на рентгенограммах ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со степенью замещения 10 % и 25 % присутствовал рентгеновский пик самого интенсивного рефлекса феррита кобальта CoFe_2O_4 ($2\theta = 35,43^\circ$, $d = 2,53144 \text{ \AA}$), для которого $T_c = 793$ К и удельная намагниченность насыщения σ_s при 0 К равна $90 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Это сильно затрудняет интерпретацию магнитных свойств данных твердых растворов. Однако есть основание считать, что ферромагнетизм образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$) обусловлен не только присутствием

ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 , но и слабым ферромагнетизмом основной фазы. Поскольку на рентгенограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03; 0,05$ примесь CoFe_2O_4 отсутствует, но температурные зависимости удельной намагниченности этих образцов (рис. 1а) показывают наличие в них ферромагнитной фазы.

На зависимостях $\sigma_{\text{уд}}$ от T для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со степенью замещения $0,03 \leq x \leq 0,25$ наблюдалась аномалия при $T \approx 620$ К, совпадающей с температурой Нееля для феррита BiFeO_3 , свидетельствующая о том, что замещение в BiFeO_3 до 25 % ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами Sm^{3+} , Co^{3+} не приводит к полному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} в базовом соединении BiFeO_3 .

Анализ зависимостей $\sigma_{\text{уд}}$ от T и $\sigma_{\text{уд}}$ от H (рис.1) показал, что замещение 3–25 % ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного упорядочения и существует переходная по степени замещения x область, в которой сосуществуют оба состояния магнитного упорядочения. Температурные зависимости $\sigma_{\text{уд}}$ для SmCoO_3 и твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,95$ (рис. 1б, кривые 8, 9), показывают, что, спиновый переход ионов Co^{3+} из диамагнитного низкоспинового в парамагнитное промежуточно- и высокоспиновое состояния в SmCoO_3 происходит в интервале температур 300–650 К, в твердом растворе с $x = 0,95$ – в интервале температур 400–800 К, а для твердого раствора с $x = 0,9$ уже не имеет участка увеличения $\sigma_{\text{уд}}$ при повышении температуры. Следовательно, в $\text{Bi}_{0,1}\text{Sm}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ спиновый переход ионов Co^{3+} в интервале температур 77–1000 К не наблюдается, и ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии вплоть до 1000 К. Таким образом, замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} приводит к стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном состоянии, что проявляется в постепенном смещении температуры спинового перехода ионов Co^{3+} от 300 К для SmCoO_3 до 1000 К для твердого раствора $\text{Bi}_{0,1}\text{Sm}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$.

In this paper the dependencies of isovalent substitution of Bi^{3+} and Fe^{3+} ions in BiFeO_3 by Sm^{3+} , Co^{3+} ions on the crystal structure and magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ solid solutions were established experimentally.

Пилейко Сергей Викторович, студент 4 курса Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь.

Затюпа Анна Анатольевна, студентка Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, zatsiupa@mail.ru.

Башкиров Леонид Андреевич, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь, bashkirov@bstu.unibel.by.

Научный руководитель – *Башкиров Леонид Андреевич*, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь, bashkirov@bstu.unibel.by.

УДК 614+620.22:539.2

Н. В. ПЛЕШКО

АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДНК С КАРБОКСИЛИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Целью статьи является исследование физико-химических свойств ДНК, карбоксилированных УНТ и комплексов ДНК-УНТ с помощью КР-спектроскопии, электронной и атомно-силовой микроскопии.

В последнее десятилетие возникли новые контакты, на первый взгляд, между очень далекими областями: электроникой и биохимией. Их взаимное проникновение друг в друга создало новую сферу интересов науки – биоэлектронику. Первым шагом в этой области было возникновение новых устройств для анализа и переработки информации, получивших название биосенсоров [1]. Начальным этапом на пути создания ДНК-содержащих биосенсоров является присоединение молекулы нуклеиновой кислоты к поверхности углеродной нанотрубки (УНТ). В связи с этим необходимо изучить процесс комплексообразования ДНК с УНТ, определить физические характеристики комплекса и его компонент.

Данные, полученные нами с помощью электронного микроскопа (JEM – 100 CX, JEOL, Japan), представлены на рис. 1. Электронно-микроскопическое исследование этих объектов показало, что УНТ характеризуются большим распределением по диаметру (от 10 до 40 нм) и имеют длину порядка микрон (рис. 1 (б)). ДНК имеет диаметр ~2 нм и длину, достигающую миллиметров (рис. 1 (а)). При рассмотрении электронно-микроскопического снимка комплекса УНТ-ДНК (рис. 1 (в)) можно проследить, что ДНК наматывается на УНТ. Характер данного взаимодействия требует детального исследования. Предполагается, что молекула ДНК своими концевыми одонитевыми участками образует связи в некоторых местах с поверхностью нанотрубки благодаря нековалентным взаимодействиям (π -стэкинг, гидрофобные силы и др.). Одонитевые участки обладают большой гибкостью, что позволяет им находить низкоэнергетические состояния с максимальным взаимодействием с поверхностью УНТ. Эти участки служат своего рода «якорем», удерживающим двунитевые ДНК на нанотрубке. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия и электростатические силы приводят к дальнейшему формированию комплекса, располагая ДНК на минимальном расстоянии от поверхности нанотрубки [2].

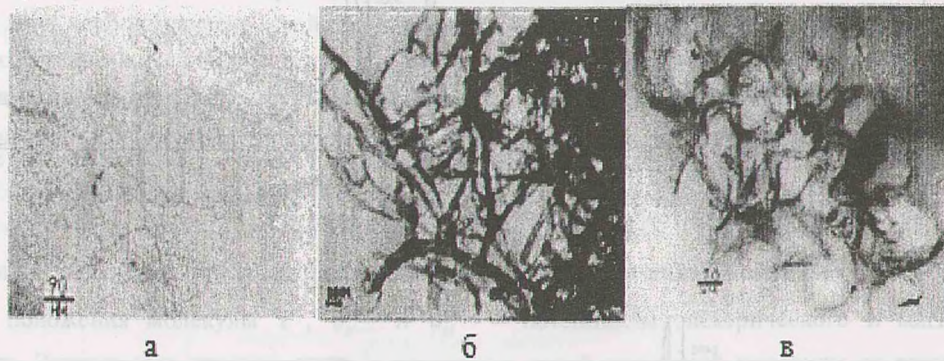


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки (а) – ДНК, (б) – УНТ, (в) – комплекс УНТ-ДНК

На рис. 2 представлены полученные нами снимки УНТ, ДНК и комплекса УНТ-ДНК на атомно-силовом микроскопе Solver P47 Pro. Надежные результаты исследования ДНК методом атомно-силовой микроскопии были получены в том случае, когда изучаемые структуры наносили на поверхность слюды, модифицированной ионами металла (Mg^{2+}). Эти ионы, по-видимому, служат связующими мостиками между отрицательно заряженной слюдой и отрицательно заряженными фосфатными группами молекулы ДНК [3].

Судить об образовании комплекса можно по перепаду высот (вертикальная шкала на рис. 2 (в)), при расположении ДНК на УНТ. Перепады должны соответствовать диаметру молекулы ДНК, что и прослеживается в данном случае.

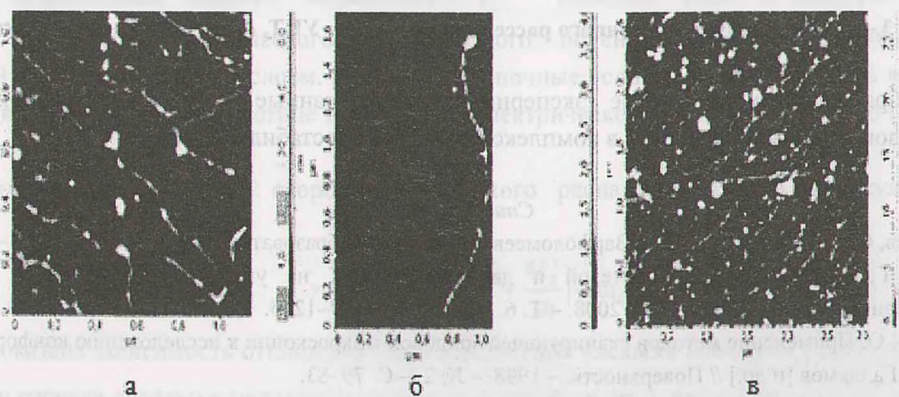


Рисунок 2 – Атомно-силовая микроскопия (а) – ДНК, (б) – УНТ, (в) – комплекс УНТ-ДНК

Изучение комплексообразования ДНК с УНТ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) (2 Д-сканирующий рамановский конфокальный микроскоп Nanofinder HE, Lotis ТП (Беларусь) – Tokyo Instruments (Japan)) позволило определить увеличение количества дефектов в карбоксилированных