

УДК 54.057+54.31+577.1+539.122

**В.П. Іваницький¹, О.Б. Брик¹, Н.О. Дудченко¹,
Е.В. Польшин², О.А. Калініченко¹**

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, бульв. Акад. Вернадського, 36

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛОХІМІЧНОГО СТАНУ КАТІОНІВ ЗАЛІЗА В СИНТЕТИЧНИХ МАГНІТОВПОРЯДКОВАНИХ НАНОЧАСТИНКАХ ОКСИДІВ І ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА ЗА ДАНИМИ МЕССБАУЕРІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

За допомогою методу мессбауерівської спектроскопії на ядрах ⁵⁷Fe вивчено фазовий склад шести зразків магнітовпорядкованих наночастинок, створених за різними технологіями. Визначено валентний стан структурних катіонів заліза, їх розподіл по фазах та нееквівалентних структурних позиціях, внутрішні магнітні поля на ядрах резонансних іонів, а також вплив розмірів наночастинок на формування спектроскопічних параметрів. Отримані результати можуть бути використані для розробки технологій синтезу магнітовпорядкованих наночастинок з властивостями, близькими до властивостей біогенних магнітних наномінералів.

Вступ. Пізнання закономірностей утворення абіо- та біогенних наномінеральних систем і ролі останніх у життєдіяльності живих організмів можливе завдяки розробці технологій синтезу та вивченню фізико-хімічних властивостей їх аналогів. Важливе місце серед вказаних систем за об'ємом і практичним значенням належить оксидам і гідроксидам заліза — одного з найрозповсюдженіших у природі хімічних елементів. Серед залізовмісних наномінеральних об'єктів особливу увагу привертають біомагнетити, що утворюються внаслідок життєдіяльності живих організмів [4, 18, 25]. Біомагнетит, що локалізується в тканинах мозку, має унікальні властивості, пов'язані з його можливою роллю в роботі мозку як елемента системи обробки та зберігання інформації, як навігатора для орієнтування у просторі птахів, риб, бджіл і бактерій [4, 5, 11, 14, 25]. Магнітовпорядковані наночастинок, до яких застосовують термін "біомагнетит", є

багатофазними сполуками на основі різних оксидів і гідроксидів заліза.

Розроблено багато технологій синтезу наночастинок магнетиту [21, 24, 26]. Подальше їх вдосконалення передбачає максимальне наближення умов синтезу до умов, що реалізуються під час формування біомагнетиту у живих організмах, в органічній матриці. Синтез аналогів біогенного магнетиту та вивчення особливостей стану заліза в його структурі та структурах асоційованих з ним мінералів відкриває нові можливості для створення технічних пристроїв обробки та зберігання інформації з використанням принципів роботи мозку, а також для вивчення механізмів функціонування та захворювань цієї біологічної тканини [4, 5, 25].

Мета даної роботи — створення за допомогою різних методів синтезу магнітних наночастинок, які можна розглядати як синтетичні аналоги біомагнетиту, а також дослідження за допомогою мессбауерівської спектроскопії їх фазового складу, кристалохімічних особливостей стану заліза у фазах, що

співіснують, та розподілу внутрішніх магнітних полів на ядрах заліза.

Зразки, методи їх синтезу та дослідження. Нами з використанням різних технологій синтезу отримано шість зразків.

Зразок 1 синтезували за методом гідротермічного осадження в атмосфері азоту. Для цього змішували 1400 мл бідистильованої води, 200 мл розчину 2,5 М КОН, 200 мл розчину 1 М KNO_3 і 200 мл розчину 1 М $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Суміш інкубували за температури 90 °С протягом 4 год. До отриманої суспензії магнетиту в 1 М КОН додавали 100 мл 10 %-го розчину гідроксиетилкрохмалю та інкубували суміш протягом 2 год. Додавали 100 мг NaBH_4 і інкубували суміш ще 2 год за температури 50 °С. До отриманої суміші додавали 2,5 мл епіхлоргідрину та інкубували протягом 10 год за такої ж температури. Отриманий продукт ретельно промивали 0,25 М КОН, водою та ацетоном.

Зразок 2 отримали в результаті інкубації 0,3 г зр. 1 з 5 мл 1 %-го етіленгліколю у воді протягом 2 год за кімнатної температури. Отриманий продукт ретельно промивали 0,25 М КОН, водою та спиртом.

Зразок 3 синтезували шляхом співосадження 4 мл 1 М хлориду заліза (III) і 1 мл 2 М сульфату заліза (II) розчином 1 М NH_4OH у водному розчині. Отримані наночастинки покривали кремнеземом шляхом гідролізу тетраетоксисилану (ТЕОС) у водно-спиртовій суміші. Для цього до суспензії наночастинок по краплинах додавали 10 мл етанолу, 2 мл концентрованого NH_4OH і 3 мл ТЕОС (98 %), повільно перемішуючи. Гідроліз ТЕОС проводили протягом 20 год за нормальних умов. Отриманий продукт ретельно промивали 0,25 М КОН, водою та спиртом.

Зразок 4 отримали, покриваючи зр. 3 хітозаном у лужному розчині. Для цього до суспензії отриманих наночастинок у воді додавали 0,1 г хітозану в 1 %-й оцтовій кислоті та 8,25 г карбаміду й інкубували протягом 2 год за температури 95 °С. Отриманий продукт ретельно промивали 0,25 М КОН, водою та спиртом. Поверхня частинок була активована за допомогою глутаральдегідної активації. Для цього до отриманих наночастинок додавали 10 мл фосфатного буфера (рН 6,86) і 2 мл 25 %-го глутарового альдегіду. Суміш інкубували протягом 1 год за кімнатної температури, після чого тричі промивали фосфатним буфером (рН 6,86).

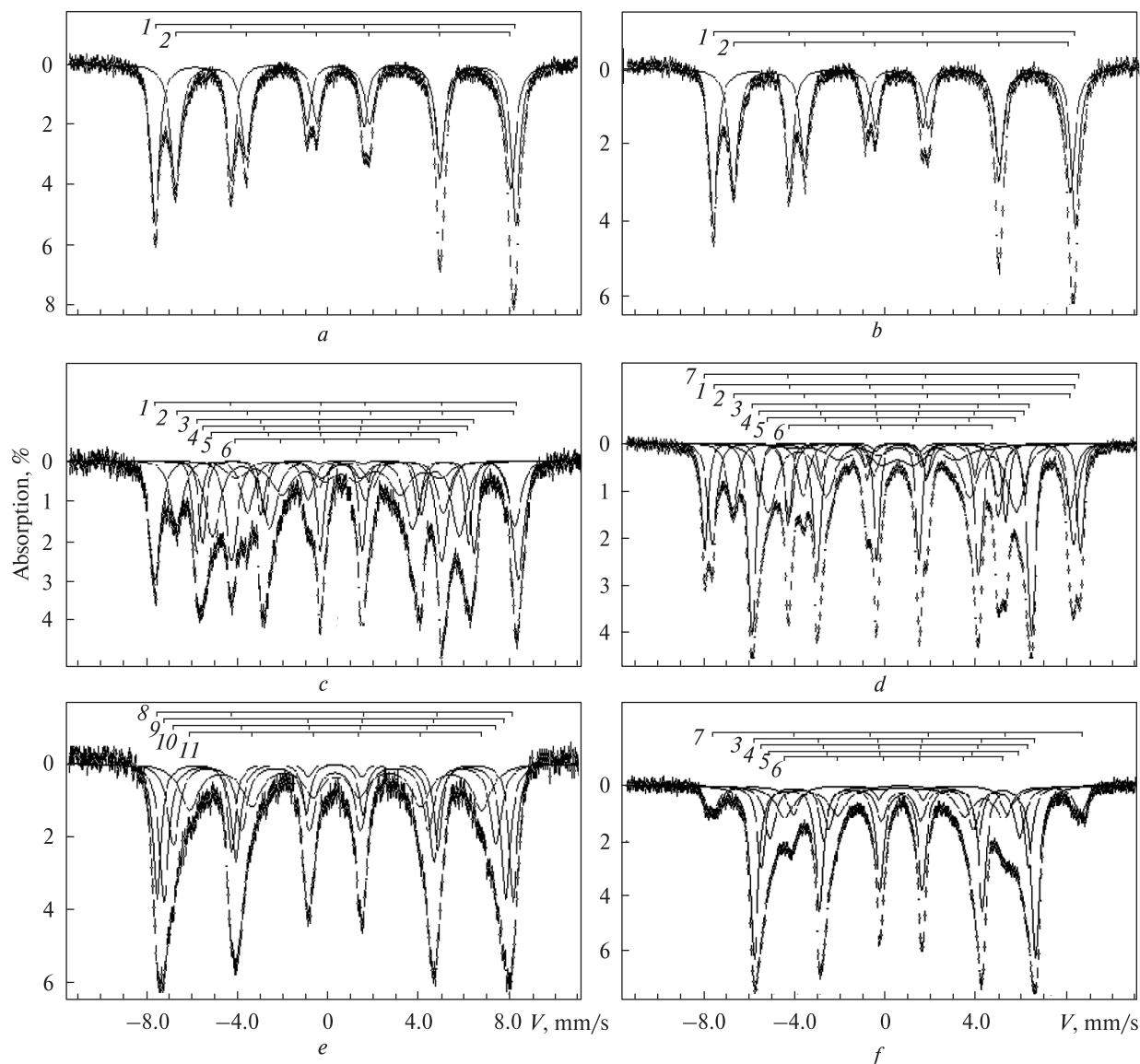
Зразок 5 одержано в результаті покриття зр. 3 хітозаном у лужному розчині. Для цього до суспензії отриманих наночастинок у воді додавали 0,1 г хітозану в 1 %-й оцтовій кислоті та 8,25 г карбаміду й інкубували протягом 2 год за температури 95 °С. Отриманий продукт ретельно промивали 0,25 М КОН, водою та спиртом.

Зразок 6 синтезували за методом співосадження 4 мл 1 М хлориду заліза (III) і 1 мл 2 М сульфату заліза (II) в присутності карбаміду в процесі нагрівання реакційної суміші до 90 °С і інкубації протягом 3 год за температури 90 °С для поступового підвищення рН розчину, яке досягається під час термічного розкладу карбаміду. Отриманий продукт ретельно промивали 0,25 М КОН, водою та спиртом.

За даними трансмісійної електронної мікроскопії, розмір частинок зразків 1–6 становив приблизно 40, 40, 100, 100, 100 і 80 нм відповідно. Для дослідження фазового складу синтезованих наночастинок, кристалохімічних особливостей стану заліза у фазах, що співіснують, та розподілу внутрішніх магнітних полів на ядрах заліза застосовано метод мессбауерівської спектроскопії.

Мессбауерівські спектри отримані за кімнатної температури $T \approx 300$ К на спектрометрі електродинамічного типу з джерелом γ -випромінювання ^{57}Co (Cr). Обробка спектрів проведена з використанням програми "Univem2", що реалізує метод найменших квадратів. Визначення концентрації іонів заліза в різних фазах та кристалохімічних позиціях проводили за площами відповідних компонент сумарного спектра, припускаючи рівність коефіцієнтів резонансного поглинання для різновалентних іонів заліза у фазах, що співіснують, і структурних позиціях. Використано дві схеми моделювання багатокомпонентних спектрів, у яких, за умови рівної інтенсивності пар ліній секстетів 1–6, 2–5 і 3–4 значення напівширини усіх ліній (схема 1) або ж попарно (схема 2) також були рівними.

Експериментальні результати та їх обговорення. Мессбауерівські спектри синтезованих зразків наведено на рисунку, а їх параметри, визначені за схемою 1, — у таблиці. Спектри зразків 1 і 2 апроксимовані сумою двох близьких за значеннями інтенсивності секстетів магнітного розщеплення (рисунок, *a*, *b*). За параметрами секстетів, наведеними у [9, 13], отримані спектри свідчать про поглинання гама-



Мессбауерівські спектри синтезованих магнітовпорядкованих наночастинок оксидів і гідроксидів заліза, апроксимовані відповідно схеми (1). *a–f* – зразки 1–6 відповідно. Штрихами над спектрами показано положення ліній поглинання секстетів: 1, 2 – іонів Fe^{3+} в тетраедричних (A) і Fe^{2+} та Fe^{3+} в октаедричних (B) позиціях структури магнетиту; 3–6 – Fe^{3+} в гетиті; 7 – Fe^{3+} в гематиті; 8–11 – Fe^{3+} в маггеміті

Mössbauer spectra of synthesised magnetic-ordered nanoparticles of iron oxides and hydroxides, fitted by model (1). *a–f* – samples 1–6 respectively. Position of the sextets absorption lines is shown by dash lines above the spectra: 1, 2 – Fe^{3+} ions in tetrahedral (A) and Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in octahedral (B) positions in magnetite structure; 3–6 – Fe^{3+} ion in goethite; 7 – Fe^{3+} ion in hematite; 8–11 – Fe^{3+} ion in maghemite

квантів катіонами заліза у структурі магнетиту. Магнетит за структурою кристалічної ґратки належить до групи кубічної оберненої шпінелі. Відповідно до викладених у літературі поглядів, мессбауерівські спектри магнетитів є результатом накладання двох частково розрізнених секстетів зеєманівського розщеплення A і B, що виникають внаслідок резонансного поглинання на ядрах іонів Fe^{3+} у тетраедричних та іонів Fe^{2+} , Fe^{3+} в октаедричних позиці-

ях відповідно. Нероздільність внесків різновалентних іонів заліза в серії ліній B пов'язана з усередненням електронної густини на іонах Fe^{2+} і Fe^{3+} в результаті електронного обміну між ними відповідно до схеми Вервея [27].

Із структурних даних щодо кількісного співвідношення позицій A і B в елементарній комірниці (8 : 16) випливає, що для магнетитів стехіометричного складу співвідношення площ резонансних секстетів A і B (S_A/S_B) дорівнює 0,5.

Відхилення значення співвідношення S_A/S_B від структурно обумовленого пов'язується з ізоморфними заміщеннями у структурі, з окисненням Fe^{2+} чи з наявністю домішкових фаз. Так, ізоморфізм в октаедричній підгратці типу $Fe^{2+} \rightarrow Me$ (метал) спричиняє виключення із вервеївського електронного обміну іонів Fe_B^{3+} і зближення їх спектроскопічних параметрів з іонами Fe_A^{3+} . Це призводить до зростання відносного внеску ліній серії A до сумарного спектра і збільшення значень S_A/S_B . Аналогічний ефект проявляється внаслідок окиснення іонів Fe_B^{2+} з утворенням вакансій (\square) в октаедричній підгратці B за схемою $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + \square$, а також завдяки уширенню ліній серії A за рахунок домішкових фаз із близьки-

ми спектроскопічними параметрами (гематит, маггеміт). Дефіцит катіонів Fe^{2+} в сполуках $Fe_{3-\square}O_4$ в усьому діапазоні значень \square від 0 (стехіометричний магнетит) до 1/3 (маггеміт) може бути реалізований за допомогою хімічних методів через окиснювально-відновні реакції за відповідних умов [19, 23]. Чистота використаних для синтезу матеріалів априорі виключає наявність катіонного ізоморфізму в структурі та його вплив на величину S_A/S_B .

Мессбауерівський спектр зр. 3 (рисунок, с) апроксимовано шістьма різними за інтенсивністю секстетамі магнітного розщеплення. Аналогічно до описаних вище підходів секстети з максимальним значенням H_{ef} 493 і 460 кЕ приписані поглинанню іонами заліза в A - і

Параметри мессбауерівських спектрів синтетичних зразків, апроксимовані секстетамі з рівними значеннями напівширин усіх їх ліній поглинання

Parameters of Mössbauer spectra of synthetic samples, fitted by sextets with equal half-width values of all absorption lines

Зразок	Фаза	Позиція (іон)	H_{ef} , кЕ	I. З.	К. Р.	Г	S, %	S_A/S_B	
				мм/с					
1	Магнетит	A (Fe^{3+})	491	0,30	0,00	0,43	50,4	1,016	
		B ($Fe^{2,5+}$)	457	0,64	0,00	0,51	49,6		
2	"	A (Fe^{3+})	491	0,30	0,00	0,41	50,8	1,033	
		B ($Fe^{2,5+}$)	457	0,64	0,00	0,47	49,2		
3	"	A (Fe^{3+})	492	0,29	0,01	0,58	26,1	1,621	
		B ($Fe^{2,5+}$)	458	0,68	0,01	0,65	16,1		
	Гетит	1 (Fe^{3+})	376	0,37	0,26	0,39	10,1		—
		2 (Fe^{3+})	360	0,37	0,25	0,37	14,7		
4	Гематит	1A (Fe^{3+})	510	0,36	0,19	0,33	12,6	—	
		Магнетит	A (Fe^{3+})	491	0,30	0,05	0,46		15,0
	B ($Fe^{2,5+}$)		459	0,63	0,03	0,55	13,5		
	Гетит	1 (Fe^{3+})	380	0,37	0,26	0,41	22,2		—
2 (Fe^{3+})		362	0,37	0,26	0,30	10,3			
3 (Fe^{3+})		337	0,38	0,25	0,87	19,0			
4 (Fe^{3+})		276	0,34	0,30	1,28	7,4			
5	Маггеміт	1 (Fe^{3+})	486	0,32	-0,01	0,41	23,7	—	
		2 (Fe^{3+})	467	0,32	0,00	0,48	25,2		
		3 (Fe^{3+})	440	0,32	0,02	0,60	26,9		
		4 (Fe^{3+})	399	0,37	0,02	0,99	24,2		
6	Гематит	1 (Fe^{3+})	496	0,35	0,11	0,70	11,7	—	
		Гетит	1 (Fe^{3+})	380	0,37	0,26	0,39		28,3
	2 (Fe^{3+})		362	0,37	0,27	0,45	26,2		
	3 (Fe^{3+})		338	0,37	0,27	0,71	19,9		
		4 (Fe^{3+})	294	0,35	0,30	0,85	13,9		

П р и м і т к а. H_{ef} — ефективне магнітне поле на ядрі заліза; I. З. — ізомерний зсув відносно α -заліза; К. Р. — квадрупольне розщеплення; Г — напівширина ліній поглинання; S — відносна площа компоненти. Похибка вимірів H_{ef} — ± 5 кЕ, I. З., К. Р., Г — $\pm 0,03$ мм/с, S — ± 5 %.

B-позиціях структури магнетиту. Концентрація заліза у структурі магнетиту відрізняється мало і складає близько 42 та 45 % незалежно від застосованої схеми обробки спектрів. Отримані при цьому значення $S_A/S_B = 1,621$ та 2,007 істотно відрізняються (що не спостерігалось для перших двох однофазних зразків) і вказують на максимальну серед розглянутих магнетитів ступінь окиснення октаедричного заліза. Ймовірно, істотні відхилення значення S_A/S_B пов'язані з неоднорідністю зразка та багатокомпонентністю його спектра.

Решта із чотирьох різноінтенсивних секстетів зі значеннями $H_{\text{сф}}$ 377, 361, 332 і 284 кЕ та близькими значеннями *I*. *З*. і *К*. *Р*. ми пов'язуємо з резонансним поглинанням на ядрах високоспінових іонів Fe^{3+} у структурі гетиту. Як показує аналіз ранніх літературних даних з мессбауєрівської спектроскопії гетиту та гідроgetиту [6], їх спектри описували одним чи двома резонансними секстетами зі значеннями $H_{\text{сф}}$ від 389 до 282 кЕ і температурою Нееля T_N від 60 до 170 °С. У проаналізованих роботах не було проведено визначення у зразках наявності інших елементів і стехіометрії *Fe* і H_2O , що вкрай необхідно для дослідження нееквівалентності станів катіонів заліза.

Відзначимо, що елементарна комірка структури гетиту вміщує чотири формульні одиниці FeOON , в яких чотири іони Fe^{3+} оточені по викривленому октаедру трьома іонами O^{2-} та трьома *ОН*-групами. Особливістю структури гетиту є можливість приєднання додаткових молекул води без зміни симетрії кристала з утворенням гідроgetиту. Останній відповідає хімічній формулі $\alpha\text{-FeOON} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де *n* може змінюватись у широкому діапазоні значень від 0 до 0,5 (чи до 33,3 мол. %). У результаті дослідження колекції зразків, у структурі яких кількість води змінювалась від 4,5 до 24,4 %, було встановлено [6], що приєднання молекул води спричиняє виникнення чотирьох можливих конфігурацій найближчого оточення іонів Fe^{3+} , які реалізуються з різними вірогідностями. Саме ці результати можуть бути покладені в основу інтерпретації чотирьохкомпонентного спектра гідроgetиту зр. 3.

Зазначимо, деякі із секстетів спектрів гідроgetитів характеризуються аномальним співвідношенням значень інтенсивності компонент, що проявляється у збільшенні інтенсивності ліній 2 і 5 порівняно з 1 і 6. Відхилення співвідношень від теоретично припустимого

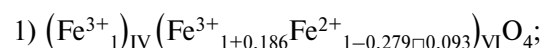
3 : 2 : 1 пояснено текстурованістю зразків, збереженням гольчатої форми частинок, характерної для анізотропної структури гетиту [1, 6]. У нашому випадку аномальність співвідношень проявлено в деяких із компонент як цього, так і шостого зразка.

Спектр зр. 4 (рисунок, *d*) апроксимовано сумою семи секстетів. Параметри першого із них з максимальним значенням $H_{\text{сф}} = 511$ кЕ, що складає 15,6 %, задовільно узгоджуються з такими для гематиту [13]. Керуючись попередніми підходами до ідентифікації спектрів, другий та третій секстети зі значеннями $H_{\text{сф}}$ 491 та 459 кЕ ми приписуємо резонансному поглинанню катіонів заліза в *A*- та *B*-позиціях структури магнетиту. Чотири останні секстети спектра зр. 4 пояснюємо поглинанням Fe^{3+} в магнітонееквівалентних позиціях структури гідроgetиту. Параметри цих секстетів добре узгоджуються з наведеними для гідроgetитової фази, виділеної у зр. 3.

Проведений аналіз причин відхилення значень S_A/S_B від стехіометричних показників свідчить про значне окиснення октаедричних катіонів Fe^{2+} з утворенням вакансій у структурах магнетитів розглянутих чотирьох зразків. Кількісний розрахунок вакансій катіонів Fe^{2+} , виходячи з експериментально отриманих значень S_A/S_B та формули загального вигляду для нестехіометричного магнетиту $(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}} (\text{Fe}^{3+}_{1+2x} \times \text{Fe}^{2+}_{1-3x})_{\text{VI}} \text{O}_4$, можна отримати з рівняння [28]:

$$S_A/S_B = (1 + 5x)/(2 - 6x),$$

де *x* — формульний коефіцієнт вакансій □. Такий підхід до визначення співвідношення S_A/S_B дещо ідеалізований і не враховує можливості впливу на його значення розмірів частинок [7, 17]. Пояснення механізму цього впливу неоднозначне і не виключає ролі розвинутої дефектної поверхні в окисненні катіонів заліза, у формуванні вакансій та їх впорядкуванні. Можливість розрахунку формульного коефіцієнта вакансій із експериментально отриманого співвідношення S_A/S_B дозволяє визначити кристалохімічну формулу магнетиту. Розраховані значення формульних коефіцієнтів вакансій *x* для магнетитів зразків 1—4 з використанням співвідношень S_A/S_B (таблиця) склали 0,093, 0,095, 0,152 і 0,105 відповідно. Виходячи з цього, кристалохімічні формули цих зразків магнетиту можуть бути записані так:



- 2) $(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}(\text{Fe}^{3+}_{1+0,190}\text{Fe}^{2+}_{1-0,285\Box 0,095})_{\text{VI}}\text{O}_4$;
- 3) $(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}(\text{Fe}^{3+}_{1+0,304}\text{Fe}^{2+}_{1-0,456\Box 0,152})_{\text{VI}}\text{O}_4$;
- 4) $(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}(\text{Fe}^{3+}_{1+0,210}\text{Fe}^{2+}_{1-0,315\Box 0,105})_{\text{VI}}\text{O}_4$.

Зазначимо, мессбауерівські спектри катіон-дефіцитних магнетитів з числом вакансій у межах $0 \leq x \leq 0,33$, подібні за формою до одержаних нами, можуть бути пов'язані або з впорядкованим розчином маггеміту в матриці магнетиту [12], або з сумішшю стехіометричного магнетиту з метастабільним маггемітом [29], або з нестехіометричним магнетитом, склад якого змінюється у наведених вище межах [8, 16]. Результати рентгенівської ідентифікації фазового складу таких зразків свідчили на користь останнього твердження.

Спектр зр. 5 (рисунок, e) представлений секстетом магнітного розщеплення з широкими резонансними лініями, асиметричними у внутрішній бік. Дослідження спектра за допомогою методу звуження ліній та з використанням програми *Distri* (реконструкція функцій розподілу внутрішніх полів на ядрах ^{57}Fe) показало можливість його представлення суперпозицією із чотирьох секстетів з параметрами, характерними для високоспінових октаедрично координованих іонів Fe^{3+} у ґратці, що належить до групи кубічної шпінелі. На останнє вказує відсутність чи низькі значення квадрупольних розщеплень в усіх виокремлених компонентах. Відповідність параметрів спектра зр. 5 даним мессбауерівської спектроскопії для масивних та дрібнокристалічних маггемітів ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [3, 13, 24], істотно менші значення намагнічування насичення ($M_S = 30 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$) частинок з $d = 100 \text{ нм}$ порівняно з магнетитом зр. 1 ($M_S = 87 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$; $d = 40 \text{ нм}$) — чинники, які дозволили пов'язати спектр зр. 5 з $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зменшення значень $H_{\text{еф}}$ у спектрах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ під час переходу від першого секстету до четвертого можна пов'язати з існуванням деякого розподілу частинок по розмірах від більших до менших та впливом дефектності поверхні [22], з ізоморфними заміщеннями в октаедричній підґратці [2, 15] чи з обводненням структури, подібно до гетиту [6]. Другий із вказаних чинників, зважаючи на чистоту використаних у синтезі матеріалів, можна не враховувати.

Спектр зр. 6 (рисунок, f) апроксимований сумою п'яти секстетів, ідентифікованих відповідно до прийнятих вище підходів. Низь-

коінтенсивний секстет з максимальним значенням $H_{\text{еф}} = 496 \text{ кЕ}$ та відносним внеском 10,3 % пов'язаний з поглинанням резонансними ядрами у структурі гематиту. Дещо менші значення $H_{\text{еф}}$ та К. Р., порівняно з еталонними для масивного зразка, можуть бути пов'язані зі зменшенням розмірів частинок [20, 22]. Чотири інші секстети з сумарним внеском $\sim 90 \%$ віднесені до резонансного поглинання Fe^{3+} у структурі гетиту.

Слід відзначити, що мессбауерівські спектри всіх досліджених зразків було апроксимовано сумами секстетів. З цього випливає, що за $T = 300 \text{ К}$ досліджені магнітні наночастинки перебувають у феромагнітному стані, коли виконується умова $\tau_{\text{relax}}/\tau_J \gg 1$, де τ_{relax} — час релаксації магнітного моменту магнітних наночастинок, τ_J — період ларморової прецесії спінів ядер ^{57}Fe . За таких умов магнітне поле на ядрах ^{57}Fe , обумовлене системою спінів іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} наночастинок, протягом τ_J майже постійне. Це відповідає даним, отриманим завдяки теоретичним розрахункам часу релаксації магнітного моменту наночастинок магнетиту: наночастинки магнетиту кубічної форми розміром $> 25 \text{ нм}$ і голкоподібної форми розміром $> 100 \text{ нм}$ за $T = 300 \text{ К}$ перебувають у феромагнітному стані [7].

Зауважимо, що за результатами застосування кожної з двох схем апроксимації спектрів спостережено деякі розбіжності значень параметрів, більше помітні під час вивчення багатокомпонентних спектрів багатofазних мінеральних систем. Для спектрів однофазних систем, у тому числі магнетитів, відмінності у визначених параметрах із застосуванням кожної зі схем зменшуються. Зазвичай вони не виходять за межі похибок їх експериментального (стабільність спектрометричного тракту) та теоретичного визначення. Відмічену неоднозначність ми пов'язуємо з проблемою математичного розділення резонансних ліній, що є сумою декількох компонент, рознесених між собою на відстань, меншу від значення напівширини ліній поглинання. Такі задачі відносять до класу некоректних задач, що виключає однозначність її вирішення та інтерпретації [10]. Таким чином, виходячи зі співставлення результатів обробки багатокомпонентних мессбауерівських спектрів магнетитів та оксидів і гідроксидів заліза, що співіснують з ними, з використанням двох схем апроксимації та зроблених зауважень, можна припус-

тити можливість використання кожної із них у спектроскопічній практиці. У цьому випадку розбіжності у визначенні параметрів спектрів магнетитів за умови використання кожної з розглянутих схем їх обробки істотно зменшуються, якщо виконується спектроскопічне вивчення зразків, представлених однією мінеральною фазою.

Результати визначення фазового складу синтезованих зразків та їх магнітних властивостей можуть бути використані для вибору та вдосконалення технологій синтезу магнітних наночастинок з заданими властивостями, що їх можна розглядати як синтетичні аналоги біомагнетиту.

Висновки. За допомогою методів гідротермічного осадження та співосадження солей заліза синтезовано шість зразків магнітовпорядкованих наночастинок оксидів та гідроксидів заліза. Отримано інформацію про фазовий склад синтезованих зразків, валентний стан структурного заліза в них, його координацію, симетрію оточення, розподіл по нееквівалентних позиціях, про величину внутрішніх магнітних полів на ядрах резонансних іонів та роль поверхні у формуванні цих параметрів. За даними мессбауерівської спектроскопії, зразки, синтезовані шляхом гідротермічного осадження, представлені магнетитом, а синтезовані шляхом співосадження представлені сумішшю фаз: магнетитом, маггемітом, гематитом та гетитом. Встановлено, що за кімнатної температури досліджені магнітні наночастинок перебувають у феромагнітному стані. Отримані результати можуть бути корисними для визначення ефективності використаних технологій синтезу під час отримання магнетитів з властивостями, близькими до властивостей біогенних магнітних мінералів, сформованих у органічній матриці.

Роботу виконано в рамках наукового проекту 7/11-Н цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій".

1. *Багин В.И.* Температурные превращения минералов гидрогетит-сидеритового рядов в магнетизме осадочных пород : Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М., 1979. — 40 с.
2. *Багин В.И., Рыбак Р.С.* Температурные превращения сидерита // Изв. АН СССР. Сер. "Физика Земли". — 1970. — 6, № 3. — С. 101—106.

3. *Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елианский В.А., Ивануцкий В.П.* Влияние условий осаждения гидроксидов железа (III, II) на фазовый состав, морфологию частиц и свойства осадков // Неорганические материалы. — 2000. — 36, № 4. — С. 431—439.
4. *Биогенный магнетит и магниторецепция.* Новое о биоманетизме : Пер. с англ. / Под ред. Дж. Киршвинка, Д. Джонса, Б. Мак-Фаддена. — М. : Мир, 1989. — 907 с.
5. *Брик А.Б., Шнак А.П., Розенфельд Л.Г. и др.* Свойства магнитоупорядоченных минеральных включений, локализованных в тканях мозга // Материалы четвертого междунар. минерал. сем. "Теория, история, философия и практика минералогии". — Сыктывкар, 2006. — С. 24—25.
6. *Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразабаева Т.К.* Исследование эффекта Мессбауэра в гидрогетите // Кристаллография. — 1970. — 21, вып. 4. — С. 774—781.
7. *Калиниченко Е.А.* Влияние формы и размеров наночастиц магнетита на время релаксации магнитного момента // Минерал. журн. — 2011. — 33, № 2. — С. 47—57.
8. *Новиков С.И., Лебедева Е.М., Штольц А.К. и др.* Распределение катионов в механосинтезированном магнетите // ФТТ. — 2002. — 44, вып. 1. — С. 119—127.
9. *Романов В.П., Чечерский В.Д.* Влияние нестехиометрии на мессбауэровские спектры магнетита // Там же. — 1970. — 12, № 6. — С. 1853—1855.
10. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. — М. : Наука, 1979. — 285 с.
11. *Шнак А.П., Розенфельд Л.Г., Брик О.Б. та ін.* Магнітний резонанс магнітовпорядкованих частинок у тканинах мозку // Фізіолог. журн. — 2005. — 51, № 5. — С. 16—22.
12. *Annersten H., Hafner. S.S.* Vacancy distribution in synthetic spinels of the series $Fe_3O_4-\gamma-Fe_2O_3$ // Z. Kristallogr. — 1973. — 137, No 5—6. — P. 321—340.
13. *Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A. et al.* Study of the low-temperature transition in magnetite and the internal fields acting on iron nuclei in some spinel ferrites, using Mössbauer absorption // Phys. Rev. — 1961. — 123, No 5. — P. 1447—1450.
14. *Brik A.B.* Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nanoscale particles of organic and mineral components of biominerals // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2002. — 24, No 5/6. — P. 29—39.
15. *Bucha V., Pokorna Z., Frolich F.* Paläomagnetische Komplexuntersuchungen an Biruptiv- und Seolimentgesteinen des Böhmisches Massivs // Pure and Appl. Geophys. — 1965. — 61, No 1. — P. 101—112.
16. *Daniels J.M., Rosenzweig A.* Mössbauer spectroscopy of stoichiometric and non-stoichiometric magnetite // J. Phys. and Chem. Solids. — 1969. — 30, No 6. — P. 1561—1571.
17. *Kalska-Szostko B., Zubowska M., Satula D.* Studies of the magnetite nanoparticles by means of Mössbauer spectroscopy // Acta Phys. Polonica. A. — 2006. — 109, No 3. — P. 365—369.
18. *Kirschvink J.L., Kobayashi-Kirschvink A., Woodford B.J.* Magnetite biomineralization in the human brain // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 1992. — 89. — P. 7683—7687.

19. Kullerud G., Donnay G., Donnay J.D.H. Omission solid solution in magnetite : Kenotetrahedral magnetite // *Z. Kristallogr.* — 1969. — **128**, No 1–2. — P. 1–17.
20. Kundig W., Bommel H., Constabaris G., Lindquist R.H. Some properties of supported small α -Fe₂O₃ particles determined with the Mossbauer effect // *Phys. Rev.* — 1966. — **142**, No 4. — P. 327–333.
21. Laurent S., Forge D., Port M. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles : synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // *Chem. Rev.* — 2008. — **108**, No 6. — P. 2064–2110.
22. Nakamura T., Shimizu S. Experimental study of the Mossbauer effect of Fe⁵⁷ in several iron compounds // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ.* — 1964. — **42**, No 5. — P. 310–318.
23. Selwood P.W. *Magnetochemistry.* — N.Y.-London : Intersci. Publ., 1956. — 457 p.
24. Shpak A.P., Brik A.B., Dudchenko N.O. et al. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesized by different technologies // *Mineral. Journ. (Ukraine).* — 2010. — **32**, No 1. — P. 5–13.
25. Shpak A.P., Brik A.B., Karbovskiy V.L., Rozenfeld L.G. Properties of nanoscale particles on the basis of metals localized into biological tissues // *Progr. Phys. Metals.* — 2003. — **4**, No 4. — P. 303–336.
26. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S. et al. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles : Handbook of Magnetic Materials. — Amsterdam : Elsevier, 2006. — 403 p.
27. Verwey E.J.W., Hasyman F.W., Rommesigh F.C. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures // *J. Chem. Phys.* — 1947. — **15**, No 4. — P. 181–187.
28. Volenik K., Seberini M., Neid J.A. Mössbauer and X-ray diffraction study of nonstoichiometry in magnetite // *Czech. J. Phys. B.* — 1975. — **25**, No 9. — P. 1063–1074.
29. Weber H.P., Hefner S.S. Vacancy distribution in nonstoichiometric magnetites // *Z. Kristallogr.* — 1971. — **133**, No 133. — P. 327–340.

Надійшла 25.03.2011

*В.П. Іваницький, А.Б. Брик, Н.А. Дудченко,
Э.В. Польшин, Е.А. Калиниченко*

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО
СОСТОЯНИЯ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА
В СИНТЕТИЧЕСКИХ
МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ
ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА
ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

С помощью метода мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe изучен фазовый состав шести образцов

магнитоупорядоченных наночастиц, созданных по разным технологиям. Определены валентное состояние структурных катионов железа, распределение их по фазам и неэквивалентным позициям, внутренние магнитные поля на ядрах резонансных ионов, а также влияние размеров наночастиц на формирование спектроскопических параметров. Результаты могут быть использованы для разработки и усовершенствования технологий синтеза магнитоупорядоченных наночастиц со свойствами, близкими к свойствам биогенных магнитных наноминералов.

*V.P. Ivanitsky, A.B. Brik, N.O. Dudchenko,
E.V. Polshin, E.A. Kalinichenko*

**PECULIARITIES OF IRON CATIONS
CRYSTAL-CHEMICAL STATE IN SYNTHETIC
MAGNETIC-ORDERED NANOPARTICLES
OF IRON OXIDES AND HYDROXIDES
BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY DATA**

The phase composition of six samples of magnetic-ordered nanoparticles, created by different technologies, were studied using method of ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. According to the data of transmission electron microscopy, the size of the particles of different samples ranged from 40 to 100 nm. Mössbauer spectra of the samples are presented by sextets of magnetic splitting, associated with the resonance absorption of ⁵⁷Fe in different phases. The nomenclature of the phases and their relationship are different for each sample. Among the phases represented in the samples there are nonstoichiometric magnetite, maghemite, hematite and goethite in different combinations. The content of magnetite in the samples ranged from 28 to 100 %. The area ratio of the absorption lines (concentrations) of Fe³⁺ ions in tetrahedral (*A*) and octahedral (*B*) positions of magnetite structure to the Fe³⁺ and Fe²⁺ ions in octahedral positions (*S_A/S_B*) ranged from 1.016 to 1.621 (scheme 1) and from 0.988 to 2.007 (scheme 2). Deviation of the ratio *S_A/S_B* from the value of 0.5, characteristic for the stoichiometric magnetite, indicates a significant oxidation of Fe²⁺ ions in octahedral positions. The content of goethite in four samples ranged from 42 to 81 %. The structure of goethite is characterized by a high degree of watering. The presence of water in the structure leads to appearance of four non-equivalent positions of the cations Fe³⁺, detected in the individual sextets. Hematite in the amount of 12–13 % was identified in two samples and maghemite (100 %) in one. The valence state of iron structural cations, their distribution by phases and non-equivalent positions, interior magnetic fields on the resonance ions' nuclei and the influence of nanoparticles' size on the formation of spectroscopic parameters were determined. The obtained results could be used for development and improvement of synthesis technologies of magnetic-ordered nanoparticles with special properties that are similar to the properties of their biogenic analogues.