

# Магнитные свойства биоминеральных наночастиц, продуцируемых бактериями *Klebsiella oxytoca*

© Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов, С.В. Столяр<sup>\*,\*\*</sup>, В.П. Ладыгина<sup>\*\*\*</sup>,  
Д.А. Балаев<sup>\*,\*\*</sup>, Л.А. Ищенко<sup>\*\*</sup>, М. Балашою<sup>\*\*\*\*</sup>

Институт механики сплошных сред УрО РАН,  
Пермь, Россия

\* Институт физики СО РАН,  
Красноярск, Россия

\*\* Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

\*\*\* Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма  
при Президиуме КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

\*\*\*\* Объединенный институт ядерных исследований,  
Дубна, Московская обл., Россия

E-mail: raikher@icmm.ru

(Поступила в Редакцию 13 мая 2009 г.)

Наночастицы ферригидрита размером 2–5 nm, производимые бактериями *Klebsiella oxytoca* при биоминерализации растворов солей железа из природной среды, обладают уникальными магнитными свойствами: в них сосуществуют антиферромагнитный порядок, присущий массивному ферригидриту, и спонтанный магнитный момент, обусловленный декомпенсацией спинов в подрешетках наночастицы. Усиленная эффектом суперантиферромагнетизма магнитная восприимчивость и наличие не зависящего от поля магнитного момента обеспечивают возможность магнитного управления этими природными объектами. Тем самым открывается возможность их использования в наномедицине и биотехнологиях. Приведены результаты измерений магнитных свойств ферригидрита *Klebsiella oxytoca* в его двух главных кристаллических модификациях и дан теоретический анализ этих данных, что позволило установить численные значения магнитных параметров реальных наночастиц биоминерала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проектам № 07-02-96026, 07-02-96017, 08-02-00802 и в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы.

## 1. Биоминерализованные окислы железа, общие замечания

В последние годы растет внимание к дисперсным системам, содержащим наночастицы антиферромагнетика. Наиболее известным и достаточно широко распространенным материалом такого типа является ферритин — цитозольный (внутриклеточный) комплекс, который представляет собой капсулу с наружным диаметром около 12 nm, состоящую из 24 полипептидных единиц белка, называемого апоферритином (см., например, [1,2]). Внутреннюю полость (диаметр ~ 8 nm) апоферритиновой капсулы заполняет наночастица гидроксида железа (ферригидрита) иногда с небольшой примесью феррогидрофосфата — химическая формула  $[\text{FeO}(\text{OH})_8][\text{FeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)]$  — диаметром до 7 nm. Минеральное ядро ферритина имеет выраженную кристаллическую структуру с антиферромагнитным спиновым упорядочением атомов трехвалентного железа.

Ферритин существует как в форме природных коллоидов (ферритины бактерий, растений, животных и человека), играющих важную роль в метаболизме [3–6], так и в форме синтетических нанодисперсий (искусственные ферритины, бинарные ферритины), предназначен-

ных для исследований и приложений [1,7,8]. Предметом настоящей работы является ферригидрит, синтезируемый бактериями *Klebsiella oxytoca*. Эти микроорганизмы хорошо известны в промышленной микробиологии и геохимии благодаря своей способности минерализовать большие удельные количества железа в анаэробных условиях, аккумулируя ферригидрит. Последний образуется в результате реакции окисления  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , из которой бактерия черпает энергию для жизнедеятельности. „Топливо“ (ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ) либо поступает из среды обитания, либо образуется из уже запасенного клеткой ферригидрита при его фотохимическом восстановлении, т. е. на свету [9].

Судя по всему, намагниченность биоминеральных наночастиц не имеет для *Klebsiella oxytoca* такого важного значения, как для магниточувствительных бактерий типа *Magnetospirillum* (см., например, [10]). Вероятно, именно потому магнитные свойства ферригидрита этих бактерий мало изучены. В то же время, как известно из обширной литературы, посвященной ферритинам человека и животных [11–14], эти свойства хорошо измеримы и вполне достаточны для того, чтобы использовать ферритин (ферригидрит) в магнитной наномедицине и биотехнологиях.

В настоящей работе изучены кривые равновесной намагниченности биоминерального ферригидрита, продуцируемого штаммом *Klebsiella oxytoca*, выделенным из сапропеля озера Боровое в Красноярском крае [15–17]. Поскольку эти бактерии легко размножаются в лабораторных условиях, их можно использовать как „биофабрики“ по производству таких наночастиц. Как было установлено в работах [15–17], в процессе роста *Klebsiella oxytoca* создает два „сорта“ ферригидрита, имеющих хорошо идентифицируемые различия, причем количественное соотношение этих модификаций изменяется со временем не монотонно. Впервые указанный вывод был получен из анализа мессбауэровских спектров [17]. Далее показано, что идентификация обоих типов наночастиц, синтезируемых *Klebsiella oxytoca*, возможна и более простым способом — по статическим магнитным измерениям.

## 2. Магнитные свойства наночастиц антиферромагнетика

Фундамент физики нанодисперсных антиферромагнетиков (НАФ) был заложен около полувека назад в работах Нееля [18,19]. В [18] был сделан вывод о том, что в наночастицах антиферромагнетика полная магнитная компенсация подрешеток невозможна по ряду причин: малое число спинов, наличие огранки кластера, дефектность решетки и пр. В результате у такой частицы должен образоваться равновесный постоянный магнитный момент  $\mu$ , и при конечной температуре она должна становиться суперпарамагнитной в том же смысле, в каком это понятие применяется к малым частицам ферромагнетика.

Неель рассмотрел несколько вариантов оценки величины  $\mu$ ; простейший из них — случайные нарушения спинового порядка. Тогда из статистических соображений сразу следует, что

$$\mu \sim \mu_B z N^{1/2}, \quad (1)$$

где  $z$  — число некомпенсированных спинов на атом,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $N$  — число магнитных атомов. При размере частицы  $\sim 2-10$  nm количество магнитных атомов в ней имеет порядок  $N \sim 10^2-10^5$ , откуда находим, что магнитный момент такого объекта должен составлять 1–10% от соответствующего значения для равновеликого объема массивного ферромагнетика или феррита. Взяв за характерное значение намагниченности 400 G (маггемит или магнетит), получаем, что эффективная спонтанная намагниченность лежит в интервале от единиц до десятков гауссов. Как видим, это значение отнюдь не мало и существенно больше, чем, например, намагниченность слабых ферромагнетиков. В то же время следует помнить, что гипотеза (1) является сугубо модельной.

Полагая, что антиферромагнетик состоит из двух простых подрешеток, обозначим магнитные моменты

последних в частице через  $\mathbf{m}_1$  и  $\mathbf{m}_2$ . С учетом декомпенсации запишем их абсолютные значения в виде

$$m_1 = \mathcal{M}_s v + \frac{1}{2} \mu, \quad m_2 = \mathcal{M}_s v - \frac{1}{2} \mu, \quad (2)$$

так что  $m_1 - m_2 = \mu$ ; здесь  $\mathcal{M}_s$  — намагниченность подрешетки в массивном образце, а  $v$  — объем частицы. При температурах много ниже точки Нееля будем полагать некомпенсированный магнитный момент постоянным по величине; это предположение справедливо до тех пор, пока внешнее поле много меньше обменного. В этих условиях антиферромагнитный вектор  $\mathbf{e} = (\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2)/2\mathcal{M}_s v$  должен сохранять свою длину, и единственным возможным для него типом движения является вращение. В частице НАФ вектор  $\mathbf{e}$  задает также и направление некомпенсированного магнитного момента

$$\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{e}.$$

Как известно (см., например, [20]), магнитная восприимчивость антиферромагнетика анизотропна, и ее значение максимально вдоль нормали к вектору антиферромагнетизма. Этот механизм обратимого намагничивания обусловлен „упругим наклоном“ подрешеток друг относительно друга под действием приложенного магнитного поля. Отметим, что, согласно другой гипотезе Нееля (так называемый суперантиферромагнетизм) [19], в малых частицах антиферромагнетика магнитная восприимчивость увеличивается по сравнению со случаем массивного кристалла. В результате, и это подтверждают измерения [11,12], эффективная объемная восприимчивость наночастицы может превосходить ту же величину макрокристалла в 2–3 раза.

Будем описывать индуцированный магнитный момент тензором линейной восприимчивости

$$\chi_{ik} = \chi_A (\delta_{ik} - e_i e_k), \quad (3)$$

который задаем в расчете на единицу объема частицы. В системе координат, где  $Oz$  направлена вдоль  $\mathbf{e}$ , тензор (3) диагонален: его  $zz$ -компонента равна нулю, а две другие положительны и равны между собой. Выражая магнитные моменты подрешеток из (2) и (3), получим

$$\mathbf{m}_{1,2} = \left[ \pm \mathcal{M}_s v + \frac{1}{2} \mu - \frac{1}{2} \chi_A v (\mathbf{eH}) \right] \mathbf{e}, \quad (4)$$

где для подрешетки 1 выбирается знак „плюс“, а для подрешетки 2 — „минус“. В этих условиях энергия частицы принимает вид

$$U = -\mu (\mathbf{eH}) + \frac{1}{2} \chi_A v (\mathbf{eH})^2, \quad (5)$$

коэффициент  $1/2$  во втором слагаемом обусловлен, как обычно, интегрированием по величине поля.

Магнитную анизотропию будем считать одноосной и обозначим через  $K$  и  $\mathbf{n}$  плотность ее энергии и единичный вектор направления легкого намагничивания.

Присоединяя соответствующий вклад к выражению (5), находим для энергии частицы НАФ

$$U = -\mu(\mathbf{e}\mathbf{H}) + \frac{1}{2}\chi_{Av}(\mathbf{e}\mathbf{H})^2 - K\nu(\mathbf{e}\mathbf{n})^2. \quad (6)$$

Как видно, магнитное состояние полностью задается ориентационными переменными  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{n}$ : единичными векторами магнитного момента и оси анизотропии. В этом отношении формула (6) очень похожа на феноменологическое выражение для ориентационно-зависимой части магнитной энергии однодоменной частицы ферромагнетика. Однако в (6) входят не одно, а два зависящих от поля слагаемых, минимумы которых соответствуют различным точкам ориентационного пространства  $\mathbf{e} \otimes \mathbf{n}$ , что создает конкуренцию равновесных ориентационных состояний частицы. Как видно из (6), если частица имеет возможность свободно вращаться (например, взвешена в жидкости), то в постоянном поле  $H < \mu/\chi_{Av}$  она устанавливается осью  $\mathbf{n}$  параллельно  $\mathbf{H}$ , а при  $H > \mu/\chi_{Av}$  ось частицы занимает наклонное положение по отношению к  $\mathbf{H}$ ; причем с ростом поля этот наклон плавно увеличивается, асимптотически стремясь к  $90^\circ$ . Таким образом, при  $H_* = \mu/\chi_{Av}$  в суспензии НАФ наступает кроссовер ориентации: система, находившаяся при  $H < H_*$  в состоянии „легкая ось“, при  $H > H_*$  переходит с „коническую фазу“, которая постепенно приближается к конфигурации „легкая плоскость“. Те же соображения определяют  $H_*$  для неподвижной частицы с той лишь разницей, что здесь фиксировано положение оси  $\mathbf{n}$ , а изменяется равновесная ориентация магнитного момента.

Определим набор безразмерных параметров, характеризующих частицу НАФ. Отношение

$$\xi = \mu H/kT \quad (7)$$

(ланжевеновский аргумент) из-за малости нескомпенсированного магнитного момента частиц антиферромагнетика оказывается существенно ниже, чем для феррочастиц того же размера. В то же время параметр

$$\sigma = K\nu/kT, \quad (8)$$

определяющий вероятность термофлуктуационного перемагничивания частицы (супермагнетизм), остается тем же, что и для феррочастицы с той же анизотропией. Третьим параметром является

$$\kappa = \frac{1}{2}\chi_{Av}H^2/kT, \quad (9)$$

он специфичен только для антиферромагнетика.

### 3. Статическое намагничивание

Удобной моделью для рассмотрения магнитоориентационных свойств нанодисперсного антиферромагнетика является газ невзаимодействующих магнитных диполей.

Это приближение, которое в физике магнитных жидкостей допустимо только для очень разбавленных систем, в случае НАФ, как коллоидных, так и твердых, имеет фундаментальное обоснование. Поскольку дипольное взаимодействие пропорционально квадрату магнитного момента частицы, в НАФ этот фактор оказывается на четыре-шесть порядков ниже, чем в их ферромагнитных аналогах. Таким образом, приближение разбавленной системы выполняется практически при любой концентрации частиц [13].

Определим наблюдаемый магнитный момент частицы в статистическом ансамбле стандартным образом: как производную от свободной энергии по приложенному полю:  $\mathbf{m} = -\partial F/\partial \mathbf{H}$ . Используя формулу (6), получаем

$$m_i = \mu \langle e_i \rangle_0 + \chi_{Av} (\delta_{ik} - \langle e_i e_k \rangle_0) H_k, \quad (10)$$

где угловые скобки с индексом 0 обозначают усреднение с равновесной функцией распределения  $W_0 \propto \exp(-U/kT)$ . В общем случае  $\mathbf{m}$  зависит от параметров (7)–(9) и от угла между направлениями легкой оси частицы и поля.

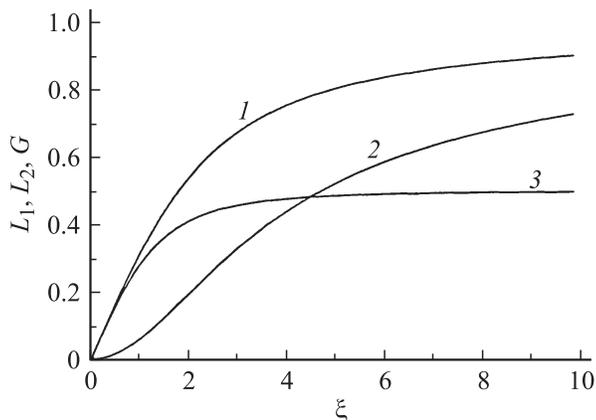
Намагниченность ансамбля невзаимодействующих частиц с числовой концентрацией  $c$  есть  $\mathbf{M} = c\mathbf{m}$ . При малых  $\xi$ , т.е. в слабых полях, ее можно найти аналитически. Так, для твердой дисперсии со случайным распределением осей анизотропии получаем

$$M = \frac{1}{3} c\mu\xi \left[ 1 - \frac{1}{15} \xi^2 (1 + 2S) - \frac{4}{15} \kappa (1 - S) \right] + \frac{2}{3} c\mu q \left[ 1 - \frac{1}{15} (\xi^2 - 2\kappa) (1 - S) \right], \quad (11)$$

где удобно использовать температурно-независимую безразмерную напряженность поля  $q = H/H_*$ . В формуле (11) введен также равновесный параметр ориентационного порядка  $S = \langle P_2(\mathbf{e}\mathbf{n}) \rangle_0$ , где  $P_2$  — второй полином Лежандра, описывающий ориентацию вектора  $\mathbf{e}$  относительно оси анизотропии частицы. Таким образом, функция  $S$  изменяется от нуля (магнитоизотропная частица) до единицы (магнито жесткая частица). Подставляя  $S = 0$  в уравнение (11), находим классический результат [18]

$$M = \frac{1}{3} c\mu\xi \left[ 1 - \frac{1}{15} (\xi^2 + 4\kappa) \right] + \frac{2}{3} c\mu q \left[ 1 - \frac{1}{15} (\xi^2 - 2\kappa) \right],$$

поскольку Неель в своих работах пренебрегал анизотропией частиц. Для произвольных значений полей намагниченность как твердых, так и коллоидных НАФ удобно находить из системы уравнений, связывающей равновесные средние от фазовых переменных  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{n}$ . Эффективным методом решения задач такого рода является метод обратной прогонки, описанный, например, в работе [21].



**Рис. 1.** Сравнение функции  $G$  (кривая 3) с функциями Ланжевена  $L_1(I)$  и  $L_2$  (2).

Константа магнитной анизотропии НАФ имеет обычный порядок величины; например, для ферритина это несколько единиц  $10^5 \text{ erg/cm}^3$  [12]. Как видно из формулы (11), при сильной анизотропии ( $\sigma \rightarrow \infty$ ,  $S_2 = 1$ ) магнитный момент зависит только от параметра  $\xi$ , причем это справедливо для любых значений ланжевеновского аргумента. Действительно, при сильной анизотропии вместо полного расчета можно использовать двухуровневое приближение, для намагниченности это дает

$$M = c\mu [\text{th}(\xi \cos \psi) + q(1 - \cos^2 \psi)], \quad (12)$$

где  $\psi$  — угол между направлением легкой оси частицы и полем; напомним, что параметр  $q$  пропорционален напряженности поля. При случайной ориентации осей, интегрируя соотношение (12), находим [12]

$$M = c\mu \left[ G(\xi) + \frac{2}{3}q \right], \quad G(\xi) = \int_0^1 \text{th}(\xi y) dy. \quad (13)$$

Последний интеграл может быть выражен через известную дилוגарифмическую функцию

$$\text{dilog}(x) = \int_1^x (1-t)^{-1} \ln t dt$$

(см., например, [22]) в виде

$$G(\xi) = (1/24\xi^2) \{ \pi^2 + 24\xi \ln[\exp(2\xi) + 1] - 12\xi^2 + 12 \text{dilog}[\exp(2\xi) + 1] \}.$$

На рис. 1 зависимость  $G(\xi)$  сопоставлена с функциями Ланжевена  $L_1(\xi)$  и  $L_2(\xi) = 1 - 3L_1/\xi$ , которые опре-

деляют соответственно намагниченность в ансамблях, образованных либо только дипольными, либо только поляризующимися (квадрупольными) частицами. Предельное поведение этих функций дается выражениями

$$G = \frac{1}{3}\xi - \frac{1}{15}\xi^3 + \dots, \quad L_1 = \frac{1}{3}\xi - \frac{1}{45}\xi^3 + \dots, \\ L_2 = \frac{2}{15}\xi^2 + \dots \quad \text{при } \xi \ll 1, \\ G = \frac{1}{2} - \frac{1}{24}(\pi^2/\xi^2) + \dots, \quad L_1 = 1 - (1/\xi) + \dots, \\ L_2 = 1 - (3/\xi) + \dots \quad \text{при } \xi \gg 1. \quad (14)$$

Видно, что по начальному наклону  $G(\xi)$  совпадает с  $L_1(\xi)$ , но выходит на насыщение существенно быстрее функций Ланжевена.

#### 4. Измерение кривых статического намагничивания

Используемые микроорганизмы были выделены из сапропеля озера Боровое (Красноярский край) пропусканием взятых проб через магнитный сепаратор. Бактериальная биомасса наращивалась как в микроаэрофильных, так и в аэрофильных условиях на среде Lovley следующего состава (g/l):  $\text{NaHCO}_3$  — 2.5,  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — 0.1,  $\text{KCl}$  — 0.1,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 1.5,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — 0.6. Концентрация цитрата  $\text{Fe}^{3+}$  составляла 0.5 g/l, дрожжевой экстракт 0.05 g/l. Бактерии культивировались при различной освещенности, в том числе в полной темноте. Согласно исследованиям, выполненным методом мессбауэровской спектроскопии [17], в биоминеральных наночастицах, продуцируемых *Klebsiella oxytoca*, реализуются две магнитоупорядоченные фазы. Каждая фаза характеризуется двумя состояниями ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  с близкими значениями квадрупольного расщепления QS. В фазе, которую условимся называть Fe12, величина QS составляет 0.6–1 nm/s, а в фазе, которую обозначим как Fe34, этот параметр лежит в интервале 1.5–1.8. Согласно стандартной интерпретации, меньшие значения QS отвечают меньшим локальным искажениям в решетке. Путем варьирования режимов культивирования микроорганизмов (продолжительность, освещенность, состав среды) для магнитных измерений были подготовлены наночастицы, мессбауэровские спектры которых идентифицируют состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$  либо исключительно как Fe12, либо только как Fe34. Порошки Fe12 и Fe34, исследуемые в настоящей работе, были выделены из биомассы микроорганизмов, культивированных в полной темноте в течение 7 и 21 дней соответственно.

Кривые намагничивания полученных наночастиц ферригидрита измерялись с помощью вибрационного магнитметра со сверхпроводящим соленоидом [23] в интервале температур от 4.2 до 33 К в полях до 65 кОе. При температурах выше  $\sim 40$  К зависимости  $M(H)$  были практически линейными. В поле  $H = 1$  кОе в

области высоких температур (150–300 К) зависимости  $1/M$  линейны по  $T$ ; их экстраполяция к  $1/M = 0$  дает значения асимптотической парамагнитной точки Кюри  $\Theta_a \approx -600^\circ\text{C}$  и  $-100^\circ\text{C}$  для Fe34 и Fe12 соответственно.

### 5. Оценка параметров частиц по кривой намагничивания

Предполагается, что изучаемый образец состоит из идентичных частиц ферригидрита со случайной ориентацией легких осей. Ввиду низкой намагниченности материала отличием между внутренним и приложенным полями будем пренебрегать. По той же причине диполь-дипольное взаимодействие частиц не должно оказывать сколько-нибудь заметного влияния на кривую намагничивания. В этих условиях функция  $M(H)$  представляет собой суперпозицию парциальных (относящихся к отдельным частицам) кривых. Результат усреднения намагниченности частиц порошкового образца по случайным направлениям легких осей частиц дается полученной выше формулой (13), которую для рассматриваемого случая удобно представить в виде

$$M_\rho / \phi = \frac{2}{3} \chi_\rho H + I_\rho G(\alpha I_\rho H / T), \quad (15)$$

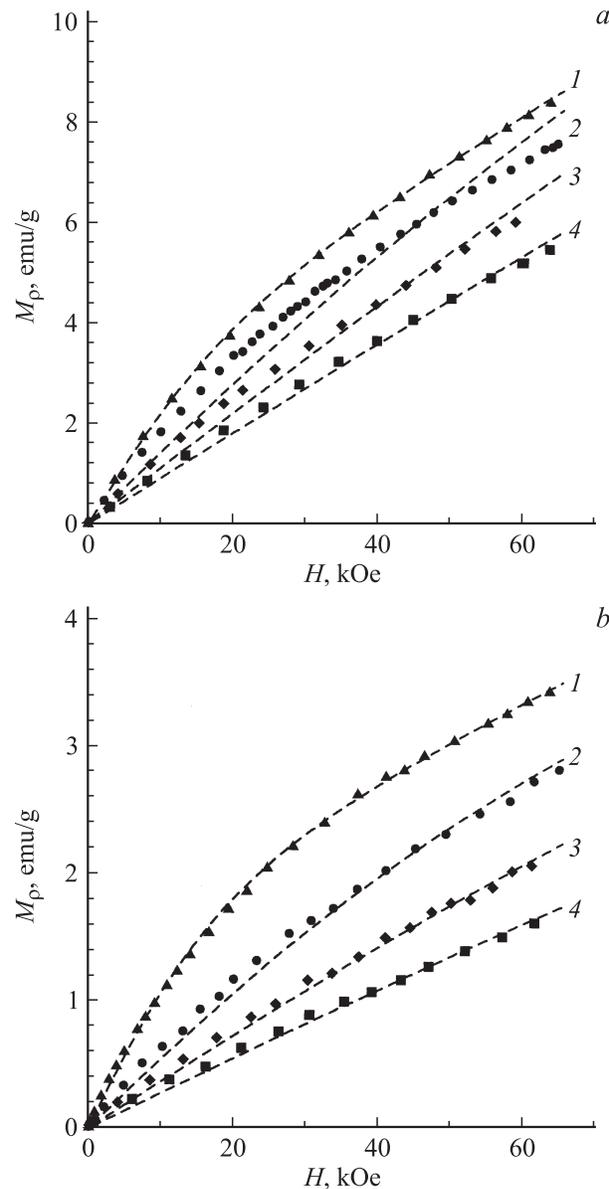
где  $M_\rho = M/\rho$  — намагниченность единицы массы образца, а  $\phi$  — доля магнитной фазы в нем. Правая часть формулы (15) содержит в качестве параметров магнитную восприимчивость  $\chi_\rho = \chi_A/\rho$  и намагниченность  $I_\rho = I_s/\rho$  единицы массы частицы; величина  $\alpha = m_p/k$  — это отношение массы частицы к постоянной Больцмана, так что нескомпенсированный магнитный момент  $\mu = m_p I_p$ .

Теоретические кривые намагничивания обоих образцов (Fe12 и Fe34) рассчитывались одинаковым способом. Полагая  $\phi = 1$ , экспериментальные точки  $M_\rho(H)$  при 4.2 К фитировали функцией (15) и при помощи этой процедуры находили числовые значения  $\chi_\rho$ ,  $I_\rho$  и  $\alpha$ . Затем, используя полученные значения  $I_\rho$  и  $\alpha$ , данные  $M_\rho(H)$  для остальных трех температур измерения фитировали функцией (15) с единственным подгоночным

Значения параметров  $\chi_\rho$  ( $\text{g}^{-1}$ ) в формуле (15) для кривых намагничивания образцов Fe12 и Fe34

Образец	T, K			
	4.2	12	22	33
Fe12	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-4}$
Fe34	$4.37 \cdot 10^{-5}$	$3.66 \cdot 10^{-5}$	$3.04 \cdot 10^{-5}$	$2.49 \cdot 10^{-5}$

Примечание. Для образца Fe12  $I_\rho = 6.25 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}^{-1}$ ,  $\alpha = 4.64 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{deg}/\text{erg}$ ; для образца Fe34  $I_\rho = 3.43 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}^{-1}$ ,  $\alpha = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{deg}/\text{erg}$ .



**Рис. 2.** Намагниченность порошков Fe12 (a) и Fe34 (b). Символы — экспериментальные значения при  $T = 4.2$  (1), 12 (2), 22 (3) и 33 К (4), линии — расчет по формуле (15) для тех же температур при значениях магнитных параметров из таблицы.

параметром —  $\chi_\rho$ . Тем самым учитывалась температурная зависимость магнитной восприимчивости — факт, отмеченный в ряде работ, где проводились измерения на ферритине животных [14]. Результаты сопоставления теоретических кривых с измерениями намагниченности порошков Fe12 и Fe34 приведены на рис. 2, а соответствующие числовые параметры формулы (15) — в таблице.

Как видно из рис. 2, в целом, указанная схема расчета позволяет удовлетворительно согласовать теоретические и экспериментальные данные. Используем найденные значения параметров кривых  $M(H)$  для оценки

среднего размера частиц в порошках бактериального ферригидрита. Рассмотрим сначала образец Fe12. Взяв из таблицы значение  $\alpha$ , находим для массы частицы  $m_p = 6.3 \cdot 10^{-21}$  г, что при плотности  $\rho \sim 4$  г/см<sup>3</sup> дает объем  $v \sim 1.6 \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup> и, таким образом, средний диаметр  $d \approx 1.5$  нм. Это значение весьма мало по сравнению со стандартным ферритином, где размер частиц достигает 7–8 нм. В самом деле, при постоянной решетки ферригидрита  $\sim 0.5$  нм [24] величина  $d$  составляет около трех периодов. Отсюда заключаем, что структурной единицей бактериального ферригидрита является кристаллит, где магнитные атомы лежат преимущественно вблизи поверхности.

Оценим магнитные свойства частицы Fe12. Из таблицы при том же значении плотности имеем  $I_s = \rho I_p \sim 25$  Г, т.е. около 6% от соответствующей величины для массивной подрешетки. Магнитный момент частицы составляет при этом  $\mu = m_p I_p \sim 4.0 \cdot 10^{-20}$  Г · см<sup>3</sup>  $\sim 4.3 \mu_B$  — порядка магнитного момента одного иона Fe<sup>3+</sup> в идеальной спин-упорядоченной решетке. В нашем случае, однако, собственный (нескомпенсированный) момент частицы — это совокупный результат неполной ориентации нескольких десятков спинов. Полагая для оценки  $N \sim 50$ , видим, что полученное значение  $I_s$  для Fe12 оказалось примерно в 2 раза ниже значения, предсказываемого гипотезой случайной объемной дезориентации (1), где  $\mu \propto N^{1/2}$ . Это неудивительно, поскольку формула (1) предполагает, что  $N^{1/2}$  спинов имеют ориентацию, антипараллельную равновесной; в реальности такое состояние привело бы к неоправданному росту обменной энергии. Из наших данных показатель степени в соотношении  $\mu \propto N^\gamma$  составляет  $\gamma \sim 0.3$ .

Рассмотрим свойства образца Fe34. Действуя аналогично предыдущему, находим  $m_p = 1.36 \cdot 10^{-20}$  г и  $v \sim 3.4 \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup>. Для среднего диаметра это дает  $d \approx 1.8$  нм, что не слишком значительно отличается от фазы Fe12. При оценке плотности  $\rho \sim 4$  г/см<sup>3</sup> для намагниченности Fe34 имеем  $I_s = \rho I_p \sim 14$  Г, т.е. около 3% от соответствующей величины для массивной подрешетки — это в 2 раза ниже, чем в Fe12. Магнитный момент частицы составляет при этом  $\mu = m_p I_p \sim 4.2 \cdot 10^{-20}$  Г · см<sup>3</sup>  $\sim 4.5 \mu_B$ . Округляя для оценки число магнитных атомов до  $N \sim 100$ , видим, что полученная для Fe34 величина  $I_s$ , так же как и для Fe12, оказывается много меньше значения, предсказываемого гипотезой случайной объемной дезориентации. Из наших данных следует, что при  $N \sim 100$  показатель степени в соотношении  $\mu \propto N^\gamma$  составляет  $\gamma \sim 0.2$ .

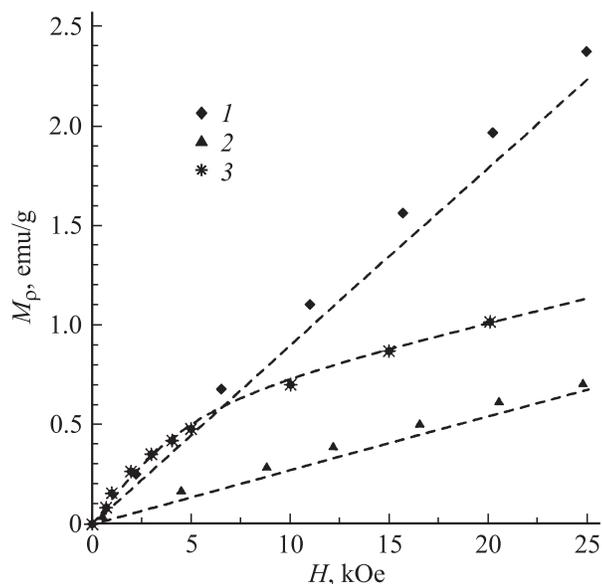
## 6. Обсуждение результатов

Проведенные магнитные измерения подтверждают наличие двух фракций биогенного ферригидрита *Klebsiella oxytoca*, что было обнаружено ранее при анализе мессбауэровских спектров. Из наших данных следует,

что главное различие заключается в величине магнитной восприимчивости. Параметр  $\chi_p$  частицы Fe12, как следует из таблицы, близок к  $10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г, что примерно втрое превышает ту же величину фазы Fe34. В гамма-резонансных спектрах параметром сравнения являлось квадрупольное расщепление QS; исходя из его величины был сделан вывод о том, что кристаллиты Fe12 более упорядочены, чем Fe34 [17]. По-видимому, указанная структурная разница и является причиной высокой восприимчивости Fe12. В самом деле, для возникновения суперантиферромагнетизма (увеличение  $\chi_p$ ) необходимо одновременное выполнение двух условий [10]: частица должна быть весьма малой (единицы периодов решетки) и при этом иметь выраженную кристаллическую структуру.

Согласно структурным исследованиям, в спектрах рентгеновской дифракции в интервале длин волн 0.15–0.25 нм регистрируются две модификации минерального ферригидрита — так называемые двухлинейчатый и шестилинейчатый [25], которые идентифицируются по числу рентгеновских пиков. Обе эти фазы являются кристаллическими, но двухлинейчатая имеет существенно больше дефектов. В обеих фазах минерального ферригидрита характерный размер области когерентного рассеяния рентгеновских лучей составляет  $\sim 2$  нм [25], что вполне коррелирует с полученными выше оценками размера биогенных магнитных кристаллитов обоих типов. Заметим, однако, что ни эффект Мессбауэра, ни рентгенография не позволяют установить, являются ли эти малые частицы механически независимыми или же объединены в плотные агрегаты большего размера; электронная микроскопия дает на этот счет противоречивые данные. Проведенные магнитные измерения показывают лишь, что между такими нанообъектами нет заметного обменного или магнитодипольного взаимодействия.

Сравним кривые намагничивания  $M_p(H)$  изученных образцов с аналогичными зависимостями их ближайшего аналога — стандартного биогенного ферригидрита (ферритин селезенки лошади, ФСЛ). Соответствующие данные, полученные при низких температурах на сухих порошках в работе [26], сопоставлены с нашими измерениями на рис. 3. Оценка нескомпенсированного магнитного момента ФСЛ дала  $\mu = 345 \mu_B$ , т.е. примерно в 70 раз больше, чем в изученном ферригидрите *Klebsiella oxytoca*. Поэтому в масштабе рис. 3 характерный „ланжевенский“ изгиб кривой  $M_p(H)$  для ФСЛ, обусловленный откликом нескомпенсированного момента, наблюдается при меньших полях и выражен гораздо отчетливее, чем для наших частиц. Однако удельные параметры частиц ФСЛ из [26] и изученного ферригидрита весьма схожи. Действительно, при отношении магнитных моментов, равном  $345/4.5 \approx 77$ , куб отношения диаметров частиц составляет  $(8/1.8)^3 \approx 87$ , так что эффективные намагниченности обоих веществ практически совпадают:  $I_s = \mu/v \sim 14$  Г. Это ожидаемый результат, поскольку доля поверхностных частиц велика в обоих случаях.



**Рис. 3.** Сопоставление измерений намагниченности: намагниченность порошков Fe12 (1), Fe34 (2) при  $T = 33$  К и натурального ферритина при  $T = 35$  К [26] (3). Штриховые линии для ферригидрита воспроизводят кривые, приведенные на рис. 2, для ферритина — фитирование из [26].

Данные по магнитной восприимчивости  $\chi_\rho$  нанодисперсного ферригидрита и ферритина, полученные разными авторами, имеют значительный разброс; например,  $\chi_\rho$  для ФСЛ и минерального ферригидрита различаются на порядок: от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  г<sup>-1</sup> [27]. Как показывает рис. 3, магнитные восприимчивости частиц Fe34 и ФСЛ из работы [26] очень близки: наклоны линий в области больших полей практически одинаковы; в то же время значение  $\chi_\rho$  частиц Fe12 примерно в 3 раза выше. Как указано в начале раздела, именно эта разница, обусловленная суперантиферромагнетизмом, позволяет в магнитных измерениях идентифицировать Fe12 и Fe34 как различные фазы.

В условиях суперантиферромагнетизма магнитная восприимчивость частиц ферригидрита и ферритина становится температурно-зависимой. Спад  $\chi_\rho$  с температурой обнаружен в целом ряде экспериментов [12,24,26,27]. Отметим, что имеется в виду именно зависимость  $\chi_\rho(T)$  для материала частиц, а не падение наблюдаемой магнитной восприимчивости образца пропорционально  $1/T$ , обусловленное „ланжевенским“ вкладом в намагниченность  $M_\rho(T)$ . В нашем случае зависимости  $\chi_\rho(T)$  для Fe12 и Fe34 оказались различными. В самом деле,  $\chi_\rho$  кристаллитов Fe12, предположительно суперантиферромагнитных, практически не уменьшается с температурой, а  $\chi_\rho$  менее упорядоченных частиц Fe34 демонстрирует отчетливое падение. Для того чтобы выяснить причину обнаруженных особенностей  $\chi_\rho(T)$ , необходимы дальнейшие исследования.

## 7. Заключение

Показано, что магнитные измерения на наночастицах ферригидрита бактерий *Klebsiella oxytoca* позволяют идентифицировать присутствие в образцах двух различных модификаций этого материала: Fe12 и Fe34. Тем самым установлено, что структурные различия между кристаллитами этих модификаций, обнаруженные с помощью мессбауэровской спектроскопии, хорошо коррелируют с различиями в их магнитных свойствах.

Согласно магнитогранулометрической оценке, размеры кристаллитов обоих типов близки: 1.5–2 nm, однако по магнитной восприимчивости частиц модификации Fe12 и Fe34 существенно различаются.

Установление связи между магнитными и структурными свойствами фаз Fe12 и Fe34 значительно расширяет инструментальные возможности изучения бактериального ферригидрита. Собранная информация о магнетизме биоминеральных частиц *Klebsiella oxytoca* будет полезна для разработки приложений, предполагающих использование природных нанодисперсий антиферромагнетика в качестве функциональных магнитоуправляемых материалов.

Авторы благодарят Р.С. Исхакова за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] F.C. Meldrum, W.J. Wade, D.L. Nimmo, B.R. Heywood, S. Mann. *Nature* **349**, 686 (1991).
- [2] Z. Wang, C. Li, M. Ellenburg, E. Soistman, J. Ruble, B. Wright, J.X. Ho, D.C. Carter. *Acta Cryst. D* **62**, 800 (2006).
- [3] P.D. Allen, T.G. St Pierre, W. Chua-anusorn, V. Strom, K.V. Rao. *Biochim. Biophys. Acta.* **1500**, 186 (2000).
- [4] Y. Gossuin, A. Roch, R.N. Müller, P. Gillis, F. Lo Bue. *Magn. Res. Medicine* **48**, 959 (2002).
- [5] T.Z. Kidane, E. Sauble, M.C. Linder. *Am. J. Physiol.: Cell Physiol.* **291**, C 445 (2006).
- [6] S.-L. Hsieh, Y.-C. Chiu, C.-M. Kuo. *Fish & Shellfish Immunology* **21**, 279 (2006).
- [7] D. Resnick, K. Gilmore, Y.U. Idzerd, M. Klem, E. Smith, T. Douglas. *J. Appl. Phys.* **95**, 7127 (2004).
- [8] A. Soriano-Portillo, M. Clemente-Leon, J. Gomez-Garcia, E. Coronado, N. Galvez, E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera. *Synth. Met.* **148**, 7 (2005).
- [9] В.В. Никандров. *Успехи биолог. химии* **40**, 357 (2000).
- [10] D. Schuler, R.B. Frankel. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **52**, 464 (1999).
- [11] S.F. Kylcone, R. Cywinski. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 1466 (1995).
- [12] C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J.M. Broto, K.K.W. Wong, S. Mann. *J. Magn. Magn. Mater.* **241**, 430 (2002).
- [13] F. Luis, E. del Barco, J.M. Hernández, E. Remiro, J. Bartolomé, J. Tejada. *Phys. Rev. B* **59**, 11 837 (1999).
- [14] C. Gilles, P. Bonville, K.K.W. Wong, S. Mann. *Europ. Phys. J. B* **17**, 417 (2000).

- [15] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, Е.А. Денисова, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, А.П. Пузырь, П.П. Пустошилов, Л.А. Чеканова, М.А. Битехтина. *Материаловедение* **7**, 34 (2006).
- [16] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, В.П. Ладыгина, Р.С. Исхаков, П.П. Пустошилов. *Неорган. материалы* **42**, 763 (2006).
- [17] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, Е.А. Денисова, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, А.П. Пузырь, П.П. Пустошилов, М.А. Битехтина. *Неорган. материалы* **43**, 1 (2007).
- [18] L. Néel. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **252**, 4075 (1961); **253**, 9 (1961).
- [19] L. Néel. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **253**, 203 (1961); **253**, 1286 (1961).
- [20] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). Гл. 23.
- [21] Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov. *Adv. Chem. Phys.* **129**, 419 (2004).
- [22] *Справочник по специальным функциям* / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. Наука, М. (1979). Гл. 27.
- [23] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. *ПТЭ* **3**, 167 (1985); Деп. в ВИНТИ № 69-85. 32 с.
- [24] M.S. Seehra, V.S. Babu, A. Manivannan, J.W. Lynn. *Phys. Rev. B* **61** 3513 (2000).
- [25] J.L. Lambor, J.E. Dutrizac. *Chem. Rev.* **98**, 2549 (1998).
- [26] S.A. Makhlof, F.T. Parker, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **55**, R 14 717 (1997).
- [27] M.S. Seehra, A. Punnoose. *Phys. Rev. B* **64**, 132410-4 (2001).