

08,05

## Характеристика наноконплексов с железом $Fe^{3+}$ в порошке стеклоиномерного цемента методом ЭПР

© V.V. Sharovalov<sup>1</sup>, B.A. Шаповалов<sup>2</sup>, Ю.А. Службин<sup>2</sup>, Т.В. Дрокина<sup>3</sup>, А.М. Воротинов<sup>3</sup>, В.И. Вальков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Организация „Математика для Америки“, Нью-Йорк, США

<sup>2</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск, Россия

E-mail: vasharovalov1@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 29 сентября 2022 г.

Принята к публикации 1 октября 2022 г.

Исследование является частью наномедицинской биотехнологии и осуществляется при зондировании этих систем методом Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР). В работе исследуется широко используемый в зубоорудческой практике порошок стеклоиномерного цемента Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ. Для оценки качества glass-ionomer cement используется радиоспектроскопия ЭПР в диапазоне от низких ( $T = 4.2$  К) до комнатных ( $T = 300$  К) температур. Применяется новая характеристика соединений с наноконплексами магнитных ионов железа  $Fe^{3+}$ .

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), нанокристаллы, потенциал кристаллического поля, интенсивность линий спектра ЭПР.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54306.489

### 1. Введение

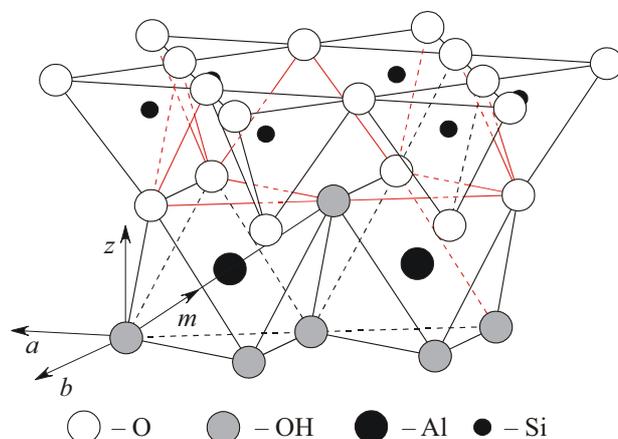
Вещества, содержащие магнитные ионы железа  $Fe^{3+}$  широко применяются. Исследование таких веществ с различной симметрией структуры требует различного подхода. Исследования монокристаллических веществ методом Электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко известны [1]. При исследовании порошкообразных веществ [2] в результате ориентационного усреднения хаотически ориентированных наноконплексов с магнитными ионами для определения магнитных свойств необходимо использование новых методов. В этом случае используется эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля, который проявляется в спектрах ЭПР с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  [3–7]. Такое проявление происходит при исследовании температурной трансформации спектров ЭПР с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  [3–7] в диапазоне от низких ( $T = 4.2$  К) до комнатных ( $T = 300$  К) температур. В этих работах [3–7] проведены исследования металлоорганических соединений с ионами группы железа, которые показали, что эффект многоминимумного потенциала является общим для веществ независимо от типа симметрии структуры.

### 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В состав стеклоиномерного цемента Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ входит каолинит  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$  с примесными ионами железа  $Fe^{3+}$ ,

которые входят в состав минерального каолинита. Примесные парамагнитные ионы  $Fe^{3+}$  в каолините изовалентно замещают ионы  $Al^{3+}$ . Содержание железа в каолините обычно около 0.3%. Исследуемый магнитный ион  $Fe^{3+}$  в нанокристаллах каолинита находится в октаэдре, состоящем из двух анионов кислорода О и четырех групп ОН (рис. 1). Ближайшее окружение магнитного центра железа имеет координационное число 6.

Исследование проведено на радиоспектрометре с частотой 10 GHz в диапазоне от низких ( $T = 4.2$  К)



**Рис. 1.** Элементарная ячейка каолинита  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ ;  $a, b$  — кристаллографические оси;  $m$  — магнитная ось;  $Z$  — ось, перпендикулярная плоскости ( $ab$ ).

до комнатных ( $T = 300$  К) температур. Спектр состоит из двух линий, принадлежащих иону железа  $Fe^{3+}$  (рис. 2, 3) в стеклоиномерном цементе Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ. Спектр не зависит от ориентации внешнего магнитного поля. На рис. 2 показан спектр ЭПР ионов железа  $Fe^{3+}$  in glass-ionomer cement при температурах:  $T = 3.7, 46, 64$  К. При увеличении температуры интенсивность резонансной линии 1 уменьшается, а интенсивность линии 2 увеличивается. Происходит перекачка интенсивностей линий 1 и 2 при неизменной суммарной интенсивности этих линий. Значение  $g$ -фактора линии 1 при температуре  $T = 4.2$  К равно  $g_1 = 4.13 \pm 0.16$ . Значение  $g$ -фактора линии 2 при температуре  $T = 4.2$  К равно  $g_2 = 2.15 \pm 0.1$ .

На рис. 3 представлено перераспределение интенсивностей линии 1 с  $g \cong 4$  и линии 2 с  $g \cong 2$  спектра ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в диапазоне от низких ( $T = 4.2$  К) до комнатных ( $T = 300$  К) температур. Характер перераспределения интенсивностей определяется высотой барьера потенциала кристаллического поля  $E_0 \cong kT$  (рис. 3). Высота барьера  $E_0$  потенциала кристаллического поля определяется из экспериментальных исследований температурных зависимостей спектров ЭПР. Для каждой температуры сумма приведенных интенсивностей линий 1 и 2 есть величина постоянная и равная 1. Высота барьера  $E_0$  зависит от структуры ближайшего окружения ионов  $Fe^{3+}$ . Параметры ближайшего окружения зависят от технологии применения стеклоиномерного цемента Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ и могут фиксироваться высотой барьера потенциала кристаллического поля  $E_0 \cong kT$  (рис. 3).

Зависимости, показанные на рис. 3, можно описать соотношением

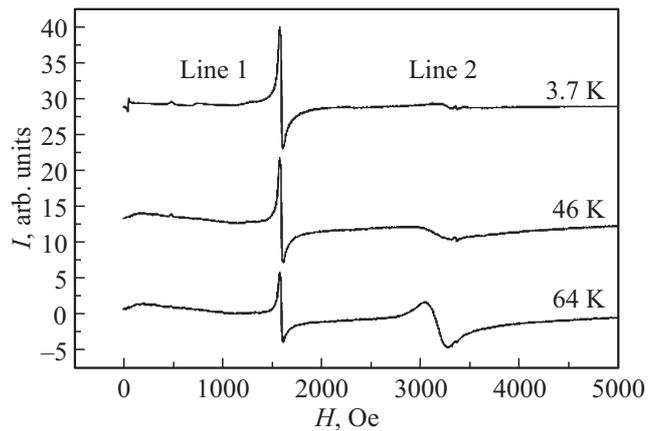
$$I = \exp(-E_0/kT),$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $E_0$  — высота барьера адиабатического потенциала кристаллического поля

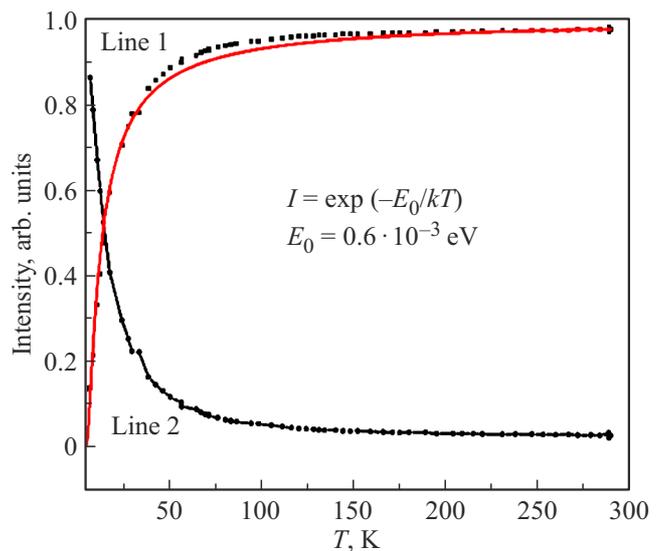
$$E_0 = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \quad (4.8 \text{ cm}^{-1}).$$

Свойства материала с каолинитом подвержены изменениям при механическом воздействии. Поэтому свойства используемого в зубоорудной практике материала в процессе работы изменяются.

Проведено изучение такого изменения свойств материала при внешнем воздействии. Изучены композиты с нанокристаллами каолинита. Кристаллы каолинита представляют собой тонкие пластинки размером  $0.2 \times 0.2 \times 0.01 \text{ mm}^3$  [8]. Проблема исследования расположения кристаллов каолинита в полимерной матрице является весьма актуальной. Ее изучению посвящены работы [9–11]. Одним из перспективных способов получения полимерных материалов с заданной ориентацией кристаллов наполнителя является твердофазная экструзия [12]. При последней осуществляется ориентационная вытяжка материала под высоким гидростатическим давлением. Исследован полимерный композит, содержащий 27 mass.% каолинита. Образцы для исследования изготавливали методом плунжерной экструзии [13].



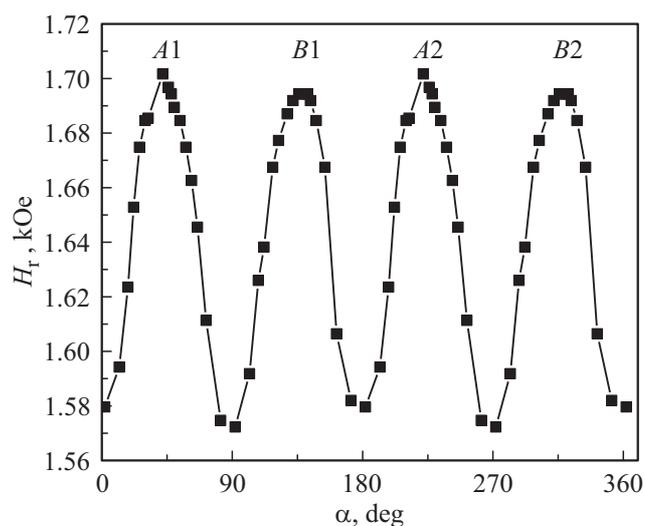
**Рис. 2.** Температурное изменение спектра ЭПР ионов железа  $Fe^{3+}$  in glass-ionomer cement. При увеличении температуры:  $T = 3.7, 46, 64$  К интенсивность резонансной линии 1 уменьшается, а интенсивность линии 2 увеличивается. Для каждой температуры сумма интенсивностей линий 1 и 2 есть величина постоянная.



**Рис. 3.** Температурная зависимость приведенных интегральных интенсивностей линий 1 и 2 спектра ЭПР ионов железа  $Fe^{3+}$  in glass-ionomer cement.

В результате твердофазной экструзии изготовлены образцы цилиндрической формы. Экструзионную степень вытяжки определяли отношением  $\lambda$  площадей поперечного сечения заготовки (канала контейнера) и отверстия фильеры. Исследовали образцы с  $\lambda = 7$ .

Изучена ориентация кристаллических пластинок каолинита в полимерном композите методами рентгеновской дифракции и спектроскопии ЭПР. Зависимость спектра ЭПР от ориентации магнитного поля исследована в плоскости, параллельной оси образца цилиндрической формы. Зависимость положения пика линии 1 от угла ориентации магнитного поля приведена на рис. 4.



**Рис. 4.** Угловая зависимость резонансных полей линии I спектра ЭПР при  $T = 4.2\text{ K}$  в плоскости, параллельной оси цилиндра.

Главная ось симметрии магнитного центра для октаэдрического окружения, как правило, совпадает с одной из осей четвертого порядка октаэдра лигандов. На рис. 1 такая магнитная ось обозначена вектором  $\mathbf{m}$ . Анализ экспериментальной угловой зависимости, приведенной на рис. 4, позволяет сделать вывод, что ось  $Z$  каждой пластины каолинита ориентирована преимущественно перпендикулярно оси экструдата. Т.е. плоскости  $(ab)$  пластин каолинита ориентированы преимущественно вдоль оси экструдированного образца.

Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что плоскости  $(ab)$  пластин каолинита приобретают преимущественное направление, параллельное оси образца. Т.е. ось  $Z$  оказывается расположенной вдоль торцевого слоя образца, что совпадает с данными по ЭПР.

### 3. Заключение

Данные исследования можно применять для оценки качества используемого в зубоорудной практике стеклономерного цемента Glass ionomer cement CX-Plus Triplekit-ТМ. Для этого применяется радиоспектроскопия ЭПР. В качестве зонда используется ион  $\text{Fe}^{3+}$ , который характеризует своё ближайшее окружение. Параметры этого окружения фиксируются высотой барьера потенциала кристаллического поля  $E_0 \cong kT$  (рис. 3), в котором находится ион  $\text{Fe}^{3+}$ . При механическом воздействии, которое происходит при лечении, упорядочиваются пластины каолинита. Это возможно благодаря наличию развитой плоскости огранки кристалла каолинита. Характер ориентирования пластин каолинита определяется направлением градиента деформации и его величиной. При этом соответственно изменяются свой-

ства используемого в зубоорудной практике материала и качество лечения зубов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 652 с.
- [2] R.G. Saifutdinov. Electron Paramagnetic Resonance in Biochemistry and Medicine. N.Y. (2019). 276 p.
- [3] V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, M. Rafailovich, S. Piechota, A. Dmitruk, E. Aksimentyeva, A. Mazur. J. Phys. Chem. C **117**, 7830 (2013).
- [4] V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, V.A. Shapovalov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **468**, 245 (2007).
- [5] V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov. J. Magn. Res. **154**, 15 (2002).
- [6] V.N. Vasyukov, V.P. Dyakonov, V.A. Shapovalov. Low Temp. Phys. **26**, 265 (2000).
- [7] V.N. Vasyukov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov. Int. J. Quantum Chem. **88**, 425 (2002).
- [8] R.B. Dow. J. Chem. Phys. **7**, 201 (1939).
- [9] Y.T. Lim. Macromol. Rapid Commun. **21**, 231 (2000).
- [10] M. Alexandre, P. Dubois. Mater. Sci. Eng. **28**, 1 (2000).
- [11] V.A. Beloshenko, G.V. Kozlov, V.N. Varyuhin, V.G. Slobodina. Acta Polimer **48**, 181 (1997).
- [12] A. Druts, A.A. Kashaev. Kristallografiya **5**, 224 (1960).
- [13] R.L. Adelman, E.G. Howard. Pat. 41511226, USA.

Редактор Д.В. Жуманов