



Получена: 07.11.2019 г.

Приета: 22.11.2019 г.

**МИКРОСКОПИЧЕН МОДЕЛ НА ТРАНСФОРМАЦИЯТА НА
МАГНИТНА ЕНЕРГИЯ В ТОПЛИНА ПРИ ЛЕЧЕНИЕ НА
ТУМОРИ С ПОМОЩТА НА МАГНИТНИ НАНОЧАСТИЦИ
ПОСРЕДСТВОМ МАГНИТНА ХИПЕРТЕРМИЯ.
ТЕОРЕТИЧЕН МОДЕЛ И ПРЕСМЯТАНИЯ
(част I)**

А. Апостолов¹, И. Апостолова², Ю. Веселинова³

Ключови думи: магнитна хипертермия, наночастици, магнитно нагряване

РЕЗЮМЕ

Въпреки усилията на много изследователски колективи, оптимизирането на процеса на топлинна дисипация от магнитни наночастици в терапевтичния метод на самоконтролираща се магнитна хипертермия за борба с рака, остава предизвикателство. Макроскопичните модели, описващи количествено процеса на генерация на топлина, не могат еднозначно да съвместят изискванията на биосъвместимост на магнитните наночастици в хуманната медицина от една страна с високи стойности на SAR коефициента от друга. За първи път предлагаме изцяло микроскопичен модел, използващ модифициран Хайзенбергов хамилтониан, и метода на функциите на Грийн за пресмятане на абсорбираната мощност (топлинната енергия, абсорбирана от магнитна наночастица за единица време в променливо магнитно поле) за $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ и $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с $Me = Co, Ni, Cu, Mn$ съединения. Пресметнати са напречната магнитна възприемчивост, енергията на елементарните възбуждания и затихването, което ни дава възможност да изследваме SAR като функция на микроскопичните параметри на системите: константите на обмен-

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

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

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

ното взаимодействие и еднородната магнитна анизотропия. Получените изрази са в аналитичен вид и са удобни за числени пресмятания. Предложен е модел на магнитна хетерогенна наночастица, съставена от области: сърцевина, обвивка, интерфейс между сърцевината и обвивката и външна повърхност. Всички тези области могат да са с различна дебелина, което предоставя възможност да се моделират и композитни наночастици. От теоретична гледна точка това представлява още една степен на свобода (при фиксирани размер и концентрация на дотираните йони), с която могат да се модифицират магнитните свойства на наночастиците. Така предложеният модел на наночастица дава възможност за всяка област да се дефинират както различни константи на взаимодействие и магнитна анизотропия, така и различни магнитни конфигурации. На базата на този модел ще бъде изследвана числено (във част II на тази разработка) термичната ефективност на магнитни наночастици за самоконтролираща се магнитна хипертермия.

1. Въведение

Магнитната хипертермия (МХ) е сравнително нов и иновативен метод за борбата с онкологичните заболявания [1]. В света не престават търсенията на учените за преодоляване на една от най-коварните болести – рака. Многочислените експерименти, проведени върху животни, доказват, че локалното нагриване в интервала от 41 °С до 46 °С на злокачествените новообразувания води до тяхното унищожаване и в крайна сметка до пълното разпадане на тумора, като при това се запазват здравите клетки. Това се дължи на факта, че туморните образувания са по-чувствителни към прегряване в сравнение със здравите тъкани. Магнитната хипертермия е метод за нагриване на тумора с използването на магнитни материали. В зависимост от степента на повишаване на температурата МХ бива: а) термо „срязване“ – туморът се подлага на температури над 46 °С, което води до неговото незабавно некротиране или коагулиране; б) умерена хипертермия (температурно нагриване в интервала от 41 °С до 46 °С), където туморните клетки са подложени на температурен стрес, водещ до активизиране на механизми на деградация като протеинова денатурация, ДНК разкъсване и разпадане. Последната се разделя на локална (топлинното третиране се извършва в малка област, по възможност в самия тумор), регионална (третират се цели органи, в които има туморни образувания) и комплексна (третира се цялото тяло при наличие на метастази). Този начин на лечение допълва наличните в момента терапии, включващи химиотерапия, радиотерапия, хирургична интервенция, генна и имунна терапия.

Какъвто и вид хипертермия да се използва, целта е да се нагрива само туморът, без да се увреждат здравите клетки около него. Това може да се постигне с локалната хипертермия, която в настоящия момент е обект на засилен научен интерес [2, 3]. Основата на този терапевтичен метод се явява т.нар. магнитна хипертермия. Тя се базира на простия факт, че магнитни наночастици (МНЧ) при взаимодействието си с променливо електромагнитно поле „произвеждат“ топлина [4]. Възможността магнитна енергия да се превръща в топлина, посредством магнитни материали, и да се използва за терапия на туморни образувания, е предложена за първи път през 1957 година [5]. Базираната на МНЧ хипертермия има редица предимства пред конвенционалното термично нагриване за медицински цели: 1) Раковите клетки абсорбират МНЧ като по този начин се увеличава ефективността на терапевтичното нагриване вътре в тях; 2) МНЧ може да се насочват посредством специални свързващи и насочващи агенти (химична функционализация) към раковите образувания, правейки процедурата селективна и по-ефективна; 3) Електромагнитните полета преминават безпроблемно през тялото и генерират топлина само в тъканите, свързани с МНЧ, като по този начин се „доставя“ топлина на клетъчно

ниво [6, 7]. 4) МНЧ в стабилни колоидни суспензии могат да бъдат доставени до раковите образувания по неинвазивен път: венозно или мускулно.

Обобщавайки казаното дотук: идеалният механизъм за „доставяне“ на топлина е неинвазивен, селективен към тъканите, по възможност с прецизна локализация, с висока интензивност на загряване и температурно управляем.

Както вече бе подчертано, нагриването трябва да се извършва в температурен интервал от 41 °С до 46 °С, защото над тази температура ще настъпи денатурация на белтъците в здравите тъкани и образуване на некрози с последващ летален изход за пациентите [7, 8]. Основен проблем при *in vitro* и *in vivo* приложението на МНЧ е мониторингът на температурното поле около тумора. Решението на този проблем е използването на МНЧ (ферромагнитни и феримагнитни) с температура на магнитния фазов преход от магнитно подредено към магнитно неподредено състояние T_C в интервала от 41 °С до 46 °С. Над тази температура частицата преминава в парамагнитно състояние и процесът на загряване спира, т.е. имаме самоконтролиращ се процес по отношение на температурата. Тогава се говори за самоконтролираща се магнитна хипертермия (СМХ). Температурата на магнитния фазов преход се явява необходимо условие МНЧ да е приложима за метода на СМХ, защото гарантира превенцията на живота на пациента. Допълнителните условия МНЧ да са приложими за СМХ са: а) голяма стойност на намагнитването на насищане M_S за по-голям отклик на външното магнитно поле; б) голяма стойност на коерцитивното поле H_C , която определя по-голяма ефективност на процеса на термично загряване; в) размер на МНЧ, по-малък от 25 nm, което осигурява възможност за транспорт през капилярните кръвоносни съдове; г) нетоксичност и биосъвместимост; д) честотата f и амплитудата H_0 на външното променливо електромагнитно поле да са биосъвместими. Магнитното поле трябва да е безопасно от биологична гледна точка и да е в рамките на човешкия толеранс за болка. Високочестотните магнитни полета водят до безволево възбуждане на периферни и основни мускули, на нерви, сърдечна стимулация и аритмия и неконтролируемо нагриване на тъкани. Този лимит се дефинира от израза: $H_0 * f < 5.10^9$ A/m.s – наречен $H_0 * f$ фактор [9].

Важно условие МНЧ да са приложими за МХ е тяхната нетоксичност. Доколкото тази статия няма да изследва проблемите с токсичността, ние ще отбележим само някои съществени моменти. Подобряването на биосъвместимостта на МНЧ се осъществява чрез добавяне на специална обвивка („обличат се“). Изследванията на МНЧ „облечени“ с обвивки от SiO_2 [10], декстран [11], циртантни лиганди [12], мастни аминокиселини [13] и поливинилпиролidon (PVP) [14] показват колоидна стабилност и биосъвместимост.

Процедурата за използване на МНЧ за целите на СМХ е следната: разпределение на частиците около тумора с последващо генериране на топлина в тумора при прилагане на променливо магнитно поле. Динамичният отговор на магнитния момент на магнитния дипол в променливото магнитно поле се управлява от термичните флукуации, които възникват в наночастиците. Механизмът на топлинна генерация може да се дължи на три явления: хистерезисни загуби, релаксационен механизъм на Neel и релаксационен механизъм на Brownian. Първият механизъм е свързан с преместване на доменните стени и се наблюдава в магнитни наночастици с размер над 100 nm [15]. За частици с размери под 25 nm (подходящи за *in vivo* и *in vitro* приложения) нагриването се дължи на магнитния момент на наночастицата като цяло (частиците се намират в суперпарамагнитно състояние). В еднодомени суперпарамагнитни частици, генерирането на топлината се дължи на релаксационен механизъм тип Neel [16] и релаксационен механизъм тип Brownian [17], наречен още ротационен. При релаксационния механизъм на Neel магнитните моменти, които са блокирани в направлението на лесната ос на намагнитване, се отклоняват от тази ос по направление на външното поле. Този механизъм е подо-

бен на хистерезисните загуби при мултидоменни частици, като при това има „вътрешно триене” поради завъртане на магнитните моменти по посока на полето, което води до възникване на топлина. При Brownian тип цялата частица осцилира с магнитен момент по направление на лесната ос, като топлината възниква поради вискозното съпротивление на средата. Neel и Brownian механизмите действат едновременно, като последният преобладава за частици с по-голям обем в ниско вискозна среда [18], докато Neel релаксацията доминира за частици с малки размери и високо вискозни биологични разтвори [16].

Кой от двата механизма (хистерезисния или релаксационния) доминира, зависи от обема на МНЧ. Съществува критичен обем на наночастиците V_c [19], под който преобладава релаксационният. Доколкото времето на релаксация τ на МЧН зависи силно от размера на частиците, се доказва, че доминирането се появява, когато τ е равно на реципрочната стойност на честотата на променливото магнитно поле ω [20], т.е. $\omega\tau = 1$ ($\omega = 2\pi f$).

За типични честоти на променливите магнитни полета, използвани в СМХ ($f = 200$ kHz) релаксационните времена на МНЧ трябва да са от порядъка на $10^{-5} - 10^{-6}$ s, което съгласно [21] определя Neel релаксацията като доминиращ механизъм за еднородни наночастици с размер под 25 nm (подходящи за *in vivo* и *in vitro* приложения).

За оценка на ефективността на трансфер на топлина от МНЧ към тъканите се използва т.нар. SAR (specific absorption rate) коефициент, който се дефинира като абсорбираната топлинна мощност, нормирана към масата на МНЧ при приложено външно променливо електромагнитно поле с определена честота f и амплитуда H_0 .

$$SAR = \frac{\text{Adsorbed power}}{\text{Mass of MNPs}} \quad (1)$$

Ако магнитни наночастици се поставят в променливо магнитно поле с честота f и амплитуда H_0 , ще се отдели топлина A при един цикъл на променливото магнитно поле, равна на площта на хистерезисната крива. Тогава SAR към единица маса от инфилтрираната проба от МНЧ се определя като:

$$SAR = Af \quad (2)$$

Количественото характеризирание на ефективността на трансформиране на магнитната енергия в топлина се определя от възможността за пресмятане на лицето на хистерезисната крива и зависимостта на тази площ от параметрите, характеризиращи свойствата на МНЧ. Ако се знае зависимостта на A от статичните и динамичните характеристики на наночастиците, ще намерим режим, при който най-ефективно се отделя топлина, за най-кратко време, при спазване на биологичната толерантност. Максимизирането на A , а следователно и на SAR, се оказва нелека задача и предизвикателство. Експериментални изследвания предлагат оптимизиране на нагряването в зависимост от размера на МНЧ, намагнитването на насищане, коерцитивността и ефективната константа на магнитна анизотропия. Показано е, че SAR има немонотонна зависимост от тези параметри [21 ÷ 24]. Установено е, че стойността на SAR зависи от методите на синтезиране на МНЧ [25, 26], от междучастичното дипол-диполно взаимодействие [27, 28] и от формата на МНЧ [29].

Методите на синтез на МНЧ определят дисперсността на пробата, т.е. разликата в размера на МНЧ. Например при синтез на желязно оксидни наночастици с т.нар. sol-gel и co-precipitations техники се наблюдава значителна полидисперсност, достигаща до 15% [25], което значително променя ефективността на генериране на топлина. При използване на т.нар. thermal decomposition method пробите са на практика монодисперсни [26], но имаме ограничение по отношение на размерите на МНЧ (максимум до 15 nm). При зна-

чителна концентрация за МНЧ в третираната област интер-частичното диполно взаимодействие променя магнитния отклик и влияе на Neel релаксацията. Няма яснота как дипол-диполното взаимодействие влияе на стойността на SAR . В някои статии е докладвано, че то води до нарастване на ефективността на термично нагриване [28, 30], в други до намаляване [28, 31, 32].

Първото теоретично пресмятане на SAR е направено на базата на описанието на Дебай за диелектричните загуби, което води до създаването на т.нар. теория на линейния отклик (linear response theory – LRT). Тя предполага, че всички спинове в МНЧ реагират по един и същ начин на променливото магнитно поле. Това е макроскопична теория, при която се постига добро качествено съвпадение с експерименталните данни в случай на режим на малки амплитуди на външното магнитно поле H_0 по отношение на полето на магнитната анизотропия H_A , т.е. $H_0 \ll H_A$ [16, 19]. Въпреки своите ограничения, тази теория предсказва, че ефективността на нагриване зависи от параметрите на външното електрично поле (амплитуда и честота) и от характеристиките на МНЧ (размер d , намагнитеност на насищане M_S , коерцитивно поле H_C , константа на анизотропия D и време на релаксация τ).

Друго приближение за пресмятане на SAR е Stoner-Wohlfarth моделът и числено пресмятане на уравнението на Ландау-Лифшиц симулации с метода на Monte-Carlo [33-35]. Тези модели са макроскопични и предполагат хомогенни МНЧ. Последното предположение не е характерно за наноструктурите. Благодарение на прекъсването на периодичната инвариантност на повърхността, структурата и взаимодействията в наночастиците се променят. С намаляване на размера на МНЧ повърхностният слой започва да оказва съществено влияние върху свойствата на нанообектите (т.нар. повърхнинни и размерни ефекти) и предизвиква драстични промени в техните магнитни свойства. Ето защо Biasi et al. [36] разглеждат хетерогенни МНЧ, използвайки т.нар. core/shell модел и обясняват експерименталните резултати за магнитните характеристики на метални аморфни наночастици. Vasilakaki et al. [29] прилагат Monte Carlo симулации за хетерогенни МНЧ, за да изследват влиянието на размера и формата върху стойностите на SAR за фери/ферромагнитни наночастици.

Моделирайки хетерогенността на наночастиците чрез промяна на константите на обменно взаимодействие, на магнитната анизотропия и броя на най-близките съседи на повърхността и във вътрешността, ние подробно изследвахме в предишни наши работи МНЧ със структурни формули $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) [37] и $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (MZFO) с $Me = Co, Ni, Cu, Mn$ [38]. Определихме набор от наночастици, подходящи за магнитна хипертермия, на базата на тяхната температура на магнитен фазов преход, размери и магнитна характеристика. Изградихме микроскопичен модел, използвайки модифициран Хайзенбергов хамилтониан и пресметнахме техните магнитни характеристики с помощта на функциите на Грийн (ФГ).

Както бе посочено по-горе, МНЧ, подходящи за CMX, имат определени изисквания за стойности на T_C , H_C , M_S и D . Тези магнитни характеристики определят термичните параметри на SAR за наночастиците. От микроскопична гледна точка тези магнитни характеристики зависят от: 1) размера на МНЧ (от съотношението shell/core, т.е. т.нар. размерни и повърхнинни ефекти, водещи както до промяна на магнитните взаимодействия на повърхността спрямо обема, така и на броя на най-близките съседи поради прекъсване на трансляционната инвариантност и процеси на оксидация на повърхността); 2) формата на наночастиците, което определя промяна в обменните взаимодействия и магнитната анизотропия. Това дава възможност да се манипулират магнитните свойства на МНЧ чрез промяна на размера, дотиране и специални повърхнинни обработки.

За терапия на тумори чрез CMX са изследвани основно три групи от съединения.

1) Еднодоменни магнетити (Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$), които имат отлична биосъвместимост. Те имат високи стойности на SAR, но въпреки това е трудно да се контролират техните магнитни характеристики поради проблеми в синтеза на МНЧ [39]. Непреодолими трудности има при контролиране на температурата на нагряване в биологично приемливия интервал от 41 °C до 46 °C. Дори при размер 10 nm температурата на магнитния фазов преход на МНЧ е 585 °C [40]. Трудността в манипулирането на T_c идва от това, че при тези съединения тя може да се контролира само с промяна на размера и формата на МНЧ.

2) Решаването на проблема с температурата на фазовия преход е осъществено посредством дотиране със Sr-йони на манганов перовскит със структурна формула LaMnO_3 , който има температура на магнитния фазов преход 133 °C. Експериментално е установено, че в обемни образци $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ T_c нараства, минавайки през максимум при $x = 0,33$, след което бавно намалява [41, 42]. Например за $x = 0,24$ и $x = 0,27$ T_c има стойности 40 °C и 45 °C, съответно. Така дотирането се явява още една „степен на свобода“, която ни позволява да манипулираме температурата на магнитния фазов преход заедно с намаляване на размера на МНЧ.

3) Друга група широко изучавани материали, които са подходящи за CMX, са ферритите, т.е. железните оксиди със структурна формула MeFe_2O_4 , където $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$. Експерименталните изследвания показват, че при т.нар. смесени ферити със структурна формула $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, с нарастване на концентрацията на диамагнитните цинкови йони или с намаляване на размера на МНЧ драстично се променя температурата на магнитния фазов преход [43 ÷ 46]. Чрез дотиране с Zn-йони и намаляване на размера на МНЧ температурата на магнитния фазов преход може да се „настрои фино“, така че да се намира в интервала от биологично приемливи температури.

За последните две групи вещества има сравнително малко изследвания на техните SAR коефициенти [24, 34, 47]. Причината за това са трудният синтез, биосъвместимостта и химичната нестабилност [48]. Част от нерешените проблеми напоследък започват успешно да се решават посредством т.нар. „обличане“ на МНЧ със защитни полимери или стабилизиращи добавки за химичните връзки [49, 50].

Прегледът на достъпната ни литература показва, че много от представените експериментални данни за SAR за гореописаните МНЧ са измерени за честоти и амплитуди на външните магнитни полета, които са над биоприемливите нива за $H_0 * f$ фактора. Информация за стойностите на температурата на магнитния фазов преход за изследвани образци липсва или е със стойности, надхвърлящи биоприемливия температурен интервал от 41 °C до 46 °C.

В предишни наши разработки [37, 38, 51 ÷ 54] на базата на теоретични изследвания и числени пресмятания на магнитните характеристики са определени набор от МНЧ, които отговарят на критериите за приложимост в терапевтичния метод CMX. Във всички тези изследвания, като необходимо условие за приложимост при терапевтични манипулации, определяме биосъвместимостта на температурата на фазовия преход с възможност за *in vivo* и *in vitro* приложения. Оптимизирането на температурата на фазовия преход постигаме посредством вариране на размера на МНЧ и степента на тяхното дотиране. За съединения със структурни формули $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ след достигане на тези параметри изследваме зависимостта на намагнитването на насищане и коерцитивността от размера, форма и концентрация на примесите на заместване. На базата на тези изследвания определихме МНЧ от двата типа съединения, които имат оптимални магнитни параметри за CMX. Те са дадени в табл. 1 и табл. 2:

Таблица 1. Числено пресметнати магнитни характеристики T_C , M_S , H_C , размер d и SAR коефициент за различни МНЧ със структурна формула $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, подходящи за *in vivo* и *in vitro* приложения за CMX [37]

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	T_C (K)	d (nm)	M_S ($\mu_B/f.u.$)	H_C (Oe)	SAR (W/g)
$x = 33$	315	17,9	1,98	26	2,19
$x = 27$	315	20,4	1,70	29	2,30
$x = 25$	315	25,0	1,75	33	1,85
$x = 24$	315	30,0	2,25	38	1,71

Таблица 2. Числено пресметнати магнитни характеристики T_C , M_S , H_C и размер d за различни МНЧ със структурна формула $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, подходящи за *in vivo* и *in vitro* приложения за CMX [38]

$Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	T_C (K)	d (nm)	M_S ($\mu_B/f.u.$)	H_C (Oe)
$Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	315	17,05	3,25	92,86
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	315	11,36	1,50	40,00
$Cu_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	315	13,26	1,67	24,17
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	315	20,00	2,11	9,17

Във всички изследвания сме разглеждали невзаимодействащи сферични хетерогенни, еднодомени МНЧ. При $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ предполагаме, че в повърхнинния слой обменните магнитни взаимодействия и повърхнинната магнитна анизотропия са по-малки в сравнение със сърцевината, и запазват феримагнитния характер на магнитната подредба. При $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ повърхнинният слой е „магнитно мъртъв“ (т.нар. magnetically dead layer). На микроскопично ниво са дефинирани Хамилтониани, описващи детайлно обменните взаимодействия между магнитните йони и еднородната магнитна анизотропия. Представени са числено пресметнати зависимости на T_C , M_S , H_C от размера d на НЧ и от концентрацията на дотираните йони, като са дискутирани причините за тези зависимости на микроскопично ниво.

В рамките на посочените от нас научни разработки определянето на SAR става на базата на макроскопичните модели, дискутирани по-горе. За M_S и H_C използваме пресмятанята на микроскопично ниво, т.е. използваме статичните характеристики на системата, определени от микроскопичните модели, но не и динамичните характеристики, като време на релаксация, пресметнато чрез затихването. Изследванията показват, че максимизирането на SAR без предварително да се отчетат необходимите условия за CMX, дава нереалистични и неприложими стойности за SAR .

Досегашните наши изследвания не могат да предложат едновременно максимизиране на SAR и удовлетворяване на изискването за биосъвместимост на T_C . Този проблем обстоятелствено е дискутиран от нас в [54]. Ясно е показано, че МНЧ, удовлетворяващи условията на приложимост за CMX, не дават добра термична ефективност и обратно, условията, при които се достига максимизиране на SAR , не са биологично шадящи за човешкия организъм. За удовлетворяване на двете условия трябва да се създаде подходящ микроскопичен модел, чрез който да се определи зависимостта на SAR от константите на магнитните взаимодействия, магнитната анизотропия, от размера на МНЧ и от дебели-

ната на повърхностния слой. Това налага да се пресметнат динамичните характеристики на системите: енергия на спиновите възбуждания, затихването им и времето на релаксация, описващи отклика на магнитната система на външно променливо въздействие. Основна цел на настоящата научна разработка е: ПРЕСМЯТАНЕ НА SAR НА БАЗАТА НА МИКРОСКОПИЧЕН МОДЕЛ И АНАЛИЗ НА ЗАВИСИМОСТТА НА НЕГОВИТЕ СТОЙНОСТИ ОТ МИКРОСКОПИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА СИСТЕМАТА И СЪСТАВА НА МНЧ ПРИ ОТЧИТАНЕ НА НЕЙНАТА ХЕТЕРОГЕННОСТ. РАЗГЛЕЖДАНИЯТА ЩЕ НИ ДАДАТ ОТГОВОР НА ВЪПРОСА ДАЛИ Е ВЪЗМОЖНО ЕДНОВРЕМЕННО МАКСИМИЗИРАНЕ НА SAR И УДОВЛЕТВОРЯВАНЕ НА УСЛОВИЯТА ЗА БИОСЪВМЕСТИМОСТ.

За целта е удобно да използваме т.нар. Кубо формализъм, описващ реакция на система, подложена на смущение, зависещо от времето [55]. За определеност ще смятаме, че имаме линейно поляризирано променливо магнитно поле, действащо на МНЧ. За средната абсорбирана мощност (енергията, която се абсорбира за единица време) P от МНЧ получаваме:

$$P = -2 \sum_{\omega > 0} \sum_{p,q} \omega \chi''_{pq}(\omega) h_{max}^p h_{max}^q, \quad p, q = x, y, z, \quad (3)$$

където $\chi''_{pq}(\omega)$ е имагинерната част на магнитната възприемчивост и на микроскопично ниво се изразява чрез ретардиращата функция на Грийн. За антиферромагнитни и ферромагнитни наночастици магнитната възприемчивост има вида:

$$\chi_{pq}(\omega) = - \sum_{\alpha\beta} g^2 \mu_B^2 \langle\langle (\vec{S}_i^\alpha)^p; (\vec{S}_j^\beta)^q \rangle\rangle_\omega, \quad (4)$$

където α, β са спиновите вариabли в дефинираните подрешетки, i, j определят сумирането по най-близките съседи, $\omega = 2\pi f$, g е жиромагнитното отношение и μ_B е магнетонът на Бор. От (3) може да се пресметне лицето на хистерезисната крива чрез величини, характеризиращи системата от микроскопична гледна точка. Това ни дава възможност, на базата на подходящо дефиниран моделен хамилтониан, да се пресметнат необходимите ретардиращи функции на Грийн $\langle\langle (\vec{S}_i^\alpha)^p; (\vec{S}_j^\beta)^q \rangle\rangle_\omega$ с помощта на метода на Tserkovnikov [56]. От израза $SAR = \frac{Pf}{\rho}$ може да се определят зависимостите на ефективността на топлинното загряване от микроскопичните характеристики на магнитната система.

В част I на настоящата разработка, на базата на модифицирани Хамилтониани се предлага изцяло микроскопичен модел за пресмятане на SAR коефициента за $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ и $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с $Me = Co, Ni, Cu, Mn$ съединения. На базата на ФГ се пресмятат енергиите на елементарните възбуждания, тяхното затихване и имагинерната част на напречната магнитна възприемчивост. Изграден е модел на хетерогенна наночастица, съставена от 4 области.

В част II, на базата на експериментални резултати и изградена методология, се определят моделните параметри на системата: константите на обменните магнитни взаимодействия и тяхната зависимост от концентрацията на дотираните елементи. Представят се числени пресмятания и се прави анализ и дискусия за зависимостта на енергиите на елементарните възбуждания, тяхното затихване и SAR коефициента от микроскопичните параметри на системата.

2. Модел и метод

Както споменахме по-горе, за теоретичните пресмятания ще използваме метода на двувременните температурни ФГ. Този метод намира широко приложение в изследване на многочастичните комплексни системи, чиито обособени подсистеми интензивно си влияят. Това води до възникване на нелинейни взаимодействия, в които липсва малък параметър и прилагането на стандартния метод на пертурбациите е немислимо. Функциите на Грийн са универсален подход за пресмятане на статичните и динамичните характеристики на различни системи. Формализмът е много удобен, защото при него не се разглеждат оператори, а комплексни функции, които притежават прости аналитични свойства. ФГ позволява единно решение на цялата квантово статистическа проблематика на многочастичните системи, без да е необходимо да се развиват отделни методи. Методът е подходящ за изследване и на ниско размерни системи, понеже е приложим и за правото пространство. Изразите, които се получават, са в аналитичен вид и са удобни за числено програмиране и изследване на температурни зависимости на статични и динамични свойства в широки температурни интервали. За пресмятане на елементарните възбуждания и тяхното затихване ще използваме метода на Церковников [56]. Всеки хамилтониан, описващ реална многочастична система, може да се запише като $H = H_0 + H_{int}$, където H_0 е хамилтонианът на свободната еволюция, а H_{int} характеризира взаимодействието. След формално интегриране на уравнението на движение за спиновата гринова се получава:

$$G_{ij}(t) = -i\theta(t)\langle [S_i^+; S_j^-] \rangle \exp(-iE_{ij}(t)t), \quad (5)$$

където:

$$E_{ij}(t) = E_{ij} - \frac{i}{t} \int_0^t dt' t' \left(\frac{\langle [j_i(t); j_j^+(t')] \rangle}{\langle [S_i^+(t); S_j^-(t')] \rangle} - \frac{\langle [j_i(t); S_j^-(t')] \rangle \langle [S_i^+(t); j_j^+(t')] \rangle}{\langle [S_i^+(t); S_j^-(t')] \rangle^2} \right), \quad (6)$$

с обозначението $j_i(t) = \langle [S_i^+, H_{int}] \rangle$. Независещият от времето член:

$$E_{ij} = \frac{\langle [S_i^+, H]; S_j^- \rangle}{\langle [S_i^+; S_j^-] \rangle} \quad (7)$$

е енергията на спиновото възбуждане в така нареченото от Церковников обобщено приближение на Хартри-Фок (ОПХФ), в което се отчитат всички корелационни функции. Зависещият от времето член в уравнение (6) включва ефектите на затихване. Изразът, от който се пресмята затихването на елементарните възбуждания, има следният вид:

$$\gamma_{ij} = \lim_{t \rightarrow \infty} \text{Im} \left\{ \frac{i}{t} \int dt' t' \left[\frac{\langle j_i(t); j_j^+(t') \rangle}{\langle [S_i^+(t); S_j^-(t')] \rangle} \right] \right\}. \quad (8)$$

В рамките на настоящото изследване за моделни образци ще използваме МНЧ със структурни формули $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Доколкото в предишни наши статии правим обстойна аргументация на моделните Хамилтониани, описващи магнитните свойства на тези съединения, тук ще маркираме само основните моменти.

LSMO са примесни метални оксиди с перовскитна кристална структура (ABO_3), където La^{3+} или Sr^{2+} са катиони, заемащи А-местата, а Mn^{3+} или Mn^{4+} са катиони, заемащи В-местата. Когато по-големият Sr^{2+} -йон ($1,44\text{\AA}$) замести La^{3+} -йон, се наблюдава отклонение от идеалната кубична симетрия. При определена концентрация x на Sr^{2+} -йони се наблюдава структурен фазов преход от орторомбична в ромбедрична кристална решет-

ка [57]. Това води до поява на напрежения в решетката и промяна на дължината и ъгъла на Mn-O-Mn връзките. В недотирания LaMnO_3 Mn-атомите са трикратно йонизирани, магнитните взаимодействия са супер-обменни антиферромагнитни с $T_N = 140$ K. С нарастване на концентрацията на примесните Sr^{2+} -йони става преионизиране на Mn-атоми от Mn^{3+} до Mn^{4+} . С нарастването на x се наблюдават три магнитни фазови прехода: 1) За $x < 0,1$ (област на слабо дотирание) в LSMO се наблюдава слаб феромагнетизъм от A-тип и съединението е антиферромагнитен изолатор. Sr-йони дестабилизируют антиферромагнитната фаза, която се наблюдава при LaMnO_3 [58, 59]; 2) В концентрационния интервал $0,1 < x < 0,33$ се наблюдава феромагнитно поведение. С нарастване на x нараства температурата на фазовия преход T_C и намагнитеността M_S , като достигат до максимум ($T_C = 363$ K) при $x = 0,33$. Това е следствие от конкуренция между двойно-обменното феромагнитно взаимодействие $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ и антиферромагнитното супер-обменно взаимодействие $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$. При $x = 0,33$ съединението е чисто феромагнитно и концентрацията на Mn^{4+} -йони достига до оптимална концентрация за реализирането на феромагнитно състояние. При концентрации $0,1 < x < 0,15$ имаме феромагнитен изолатор, а над $x > 0,15$ феромагнитна метална фаза [57 ÷ 59]; 3) За $x > 0,33$ антиферромагнитните взаимодействия преобладават и нарастването на x води до намаляване на T_C и M_S [60]; 4) При $x = 1$ SrMnO_3 е антиферромагнетик от G-тип с четирикратна йонизация на Mn-йони и $T_N = 233$ K [57].

На базата на експериментално установената връзка между концентрацията на Sr-йони и температурата на магнитния фазов преход може да се направи обосновано предположение, че МНЧ, подходящи за СМХ, трябва да се търсят измежду съединения със стойности на концентрацията x в интервала от 0,23 до 0,50. В статии [60, 61] експериментално е установено, че в този концентрационен интервал T_C на МНЧ са по-ниски в сравнение с обемните материали, като при фиксиран размер на наночастиците с промяна на x T_C се мени много слабо [59]. Значителна промяна в T_C се наблюдава, при промяна на размера на МНЧ при фиксирана концентрация на Sr-йони [38, 62]. Трябва да се отбележи, че за $0,23 < x < 0,50$ се наблюдават най-големите стойности на намагнитеността на насищане [63, 64] и коерцитивността H_C , което също е важно изискване за приложимост на МНЧ за СМХ [65].

На базата на тези експериментални факти Хамилтонианът на системата е конструиран при следните предположения:

1) Имаме само дотирание на заместване, като Sr-йони заместват само La-йони на A-местата. Процеси на внедряване и нестехиометричност не се разглеждат.

2) Разглеждаме само феромагнитната метална фаза с ромбодрична кристална решетка ($R\bar{3}C$), защото се интересуваме от концентрационния интервал $0,23 < x < 0,50$.

3) Независимо от концентрацията на Sr-йони разпределението на Mn^{4+} -йони е хомогенно в образците. Това зависи от начина на синтез на МНЧ и е в сила особено при израстване от течна фаза [66].

4) Промяната в нивата на дотирание не влияе на големината на супер-обменните взаимодействия $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$.

5) Разглеждаме еднодомени МНЧ. Критичният размер на МНЧ със структурна формула $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, под който тя е еднодоменна, се оценява от експерименти в интервала от 40 nm до 80 nm [67, 68].

6) За отчитане на размерните и повърхнинните ефекти ще предполагаме хетерогенна частица. Моделът ще изградим и доразвием за композитни частици, използвайки т.нар. core/shell модел. В наша предишна статия [37] предполагаме константна дебелина на повърхнинния слой, който на практика е „магнитно мъртъв“.

Хамилтонианът, описващ магнитните характеристики на LSMO МНЧ, има вида:

$$\begin{aligned}
H = & -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+}) \vec{S}_i(Mn^{3+}) \cdot \vec{S}_j(Mn^{4+}) \\
& -\frac{1}{2} \sum_{ik} J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) \vec{S}_i(Mn^{3+}) \cdot \vec{S}_k(Mn^{3+}) \\
& -\frac{1}{2} \sum_{il} J_{jl}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) \vec{S}_j(Mn^{4+}) \cdot \vec{S}_l(Mn^{4+}) \\
& - \sum_i D_i(Mn^{3+}) [S_i^z(Mn^{3+})]^2 - \sum_i D_i(Mn^{4+}) [S_i^z(Mn^{4+})]^2 \\
& - g\mu_B h \sum_i [S_i^z(Mn^{3+}) + S_i^z(Mn^{4+})], \tag{9}
\end{aligned}$$

където $\vec{S}_i(Mn^{\alpha+})$, с $\alpha = 3, 4$ е Хайзенберговият спинов оператор на i -място. $J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+}) > 0$, $J_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) < 0$ и $J_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) < 0$ са константите на обменното взаимодействие. Първият член задава феромагнитното двойно-обменно взаимодействие между спиновете на $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ йоните, а последните два определят супер-обменното взаимодействие между $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ и $Mn^{4+} - Mn^{4+}$ магнитни йони. D_i е константа на еднйонната анизотропия, h е постоянно магнитно поле по z -оста, която се явява и ос на най-лесно намагнитване.

Съединенията със структурна формула $MeFe_2O_4$ могат да кристализират в нормална и инверсна (обратна) шпинелна кристална структура. В нормалните шпинели Fe^{3+} -йоните са локализирани в октаедричните (В) празнини, докато двувалентните Me^{2+} -йони са разположени в тетраедричните (А) празнини. В инверсните шпинели А-местата са заети от Fe^{3+} -йони, а В-местата от равно количество Me^{2+} - и Fe^{3+} -йони. Магнитните йони в А и В празнините си взаимодействат посредством супер-обменни взаимодействия посредством междинен кислороден йон А-О-А, А-О-В и В-О-В, като за взаимодействията е в сила следната релация $|J_{A-B}| > |J_{BB}| \gg |J_{A-A}|$. Антиферомагнитно А-О-В взаимодействие е най-важно за кооперативното поведение на диполните моменти във феритите и е с най-голяма интензивност [69,70].

Характерно за $MeFe_2O_4$ съединенията е, че тяхната базова структура не се променя при дотиране на заместване. При дотиране с Zn, който замества Me -йони, магнитните характеристики на $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($0 \leq x \leq 1$) се променят драстично. При $x = 0$ съединението е феромагнитно, температурата на фазовия преход е висока и в зависимост от Me -йона се мени в граници $T_C = 585 - 858$ К, като магнитната структура е инверсна. За $x = 1$ съединението е антиферомагнитно, с температура на магнитния фазов преход 9 К и е с нормална магнитна структура. Механизмът на заместване е следният: Zn^{2+} -йони заместват Fe^{3+} -йони от тетраедричните празнини, като на свой ред последните заместват Me^{2+} -йони от октаедричните празнини. Така, с нарастване на концентрацията на Zn^{2+} -йони количеството Me^{2+} -йони намалява. Намагнитването на А-местата (образувайки по модела на Neel магнитна А-подрешетка) намалява с нарастване на концентрацията на Zn^{2+} -йони, докато на В-подрешетката нараства. Това е в сила, когато x се мени в границите между 0 и 0,5. В този случай магнитната структура е колинеарна. При по-високи нива на дотиране ($x > 0,5$) нетният магнитен момент започва да намалява, което се обяснява с отклонения на спиновете от z -оста в В-подрешетката [71, 72]. За Zn- дотираните ферити коерцитивността H_C намалява, защото константата на еднйонната анизотропия на Zn- йоните е по-малка в сравнение с тази на Me -йоните [73]. В смесените ферити $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с нарастване на нивата на дотиране температурата на фазовия преход намалява. Силната зависимост на T_C от концентрацията x определя възможността да манипулираме магнитните свойства на смесените ферити посредством дотиране. Важен за СМХ е концентрационният интервал $0,0 < x < 0,4(0,5)$, защото в този интервал M_S нараства, кое-

то благоприятства ефективността на термичното загряване. В наша предишна работа [38] доказваме, че при Zn-Me феритите с $x = 0,4(0,5)$ благодарение на намаляване на размера на МНЧ достигаме до биологично приемливи температури на магнитния фазов преход 315 K-317 K за частици с размер до 20 nm (вж. табл. 2).

Хамилтонианът, който описва поведението на спиновата подсистема на MZFO, е конструиран при следните предположения:

1) Разглеждаме колинеарно подреждане на спиновете в тетраедричните и октаедричните места, което се осъществява в концентрационния интервал $0 < x < 0,5$.

2) Zn^{2+} -йони изместват Fe^{3+} -йони от тетраедричните места (А-подрешетка), докато Me^{2+} заемат само октаедричните места (В-подрешетка), т.е. не отчитаме възможна несъсиметричност.

3) Магнитното взаимодействие между спиновете в тетраедричните празнини (А-О-А) се пренебрегва, защото експериментално е доказано, че е 10 пъти по-малко в сравнение с А-О-В и В-О-В взаимодействията [69].

4) За дадено x , в $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ смяната на един тип Me-йон с друг, не води до промяна в характера на взаимодействието на Fe-йони между А- и В-подрешетките.

При така направените предположения, Хамилтонианът, описващ магнитните свойства на MZFO, има следният вид:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{ij} J_{ij}(Fe^A - Fe^B)\vec{S}_i(Fe^A) \cdot \vec{S}_j(Fe^B) + \sum_{ij} J_{ij}(Fe^A - Me^B)\vec{S}_i(Fe^A) \cdot \vec{S}_j(Me^B) \\
 & + \sum_{ij} J_{ij}(Fe^B - Me^B)\vec{S}_i(Fe^B) \cdot \vec{S}_j(Me^B) - \sum_i D_i(Me^B)[S_i^z(Me^B)]^2 \\
 & - \sum_i D_i(Fe^B)[S_i^z(Fe^B)]^2 - \sum_i D_i(Fe^A)[S_i^z(Fe^A)]^2 - g_{Me}\mu_B h \sum_i S_i^z(Me^B) \\
 & - g_{Me}\mu_B h \sum_i [S_i^z(Fe^B) + S_i^z(Fe^A)].
 \end{aligned} \tag{10}$$

$S_i(X^\alpha)$ ($\alpha = A, B$ -подрешетки и $X = Fe, Me$) е Хайзенберговият спинов оператор на i -място. $J_{ij}(Fe^A - Fe^B)$, $J_{ij}(Fe^A - Me^B)$ и $J_{ij}(Fe^B - Me^B)$ са константите на обменното взаимодействие между А-В и В-В магнитите йони на i и j местата. D_i е константа на ед-нойонната анизотропия, h е постоянно магнитно поле по z -оста, която се явява и ос на най-лесно намагнитване.

Ако линейно поляризираното магнитно поле е приложено по x -оста, за пресмятане на абсорбционната мощност P трябва да пресметнем напречната възприемчивост $\chi^{xx}(\chi_\perp)$. Тогава изразът (4) придобива следния вид:

$$\chi_\perp(\omega) = \chi^{xx}(\omega) = - \sum_{\alpha\beta} g^2 \mu_B^2 \langle \langle [\vec{S}_i(X^\alpha)]^x; [\vec{S}_i(X^\beta)]^x \rangle \rangle_\omega, \tag{11}$$

където в зависимост от това дали разглеждаме LSMO или $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $X = Mn$ или $X = Fe, Me$. $\alpha, \beta = 3^+, 4^+$ са степени на йонизация или $\alpha, \beta = A, B$ - подрешетки и i, j определят кристалографските позиции на спиновете $\vec{S}_i(X)$.

За LSMO, снемайки сумирането по подрешетки, $\chi_\perp(\omega)$ ще има следния вид:

$$\begin{aligned}
 \chi_\perp^{LSMO}(\omega) = & - \sum_{ij} g^2 \mu_B^2 \left\{ \langle \langle [\vec{S}_i(Mn^{3+})]^x; [\vec{S}_i(Mn^{3+})]^x \rangle \rangle_\omega + \langle \langle [\vec{S}_i(Mn^{3+})]^x; [\vec{S}_i(Mn^{4+})]^x \rangle \rangle_\omega + \right. \\
 & \left. \langle \langle [\vec{S}_i(Mn^{4+})]^x; [\vec{S}_i(Mn^{3+})]^x \rangle \rangle_\omega + \langle \langle [\vec{S}_i(Mn^{4+})]^x; [\vec{S}_i(Mn^{4+})]^x \rangle \rangle_\omega \right\}.
 \end{aligned} \tag{12}$$

Ако вместо операторите $S_i^x(Mn^{\alpha+})$, $S_i^y(Mn^{\alpha+})$ и $S_i^z(Mn^{\alpha+})$, въведем операторите $S_i^{\pm}(Mn^{\alpha+}) = S_i^x(Mn^{\alpha+}) \pm iS_i^y(Mn^{\alpha+})$, за напречната възприемчивост ще получим:

$$\begin{aligned} \chi_{\perp}^{LSMO}(\omega) = & - \sum_{ij} g^2 \mu_B^2 \{ \langle \langle S_i^+(Mn^{3+}); S_i^-(Mn^{3+}) \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle S_i^+(Mn^{3+}); S_i^-(Mn^{4+}) \rangle \rangle_{\omega} + \\ & \langle \langle S_i^-(Mn^{3+}); S_i^+(Mn^{3+}) \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle S_i^-(Mn^{3+}); S_i^+(Mn^{4+}) \rangle \rangle_{\omega} + \\ & \langle \langle S_i^+(Mn^{4+}); S_i^-(Mn^{4+}) \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle S_i^+(Mn^{4+}); S_i^-(Mn^{3+}) \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle S_i^-(Mn^{4+}); S_i^+(Mn^{4+}) \rangle \rangle_{\omega} + \\ & \langle \langle S_i^-(Mn^{4+}); S_i^+(Mn^{3+}) \rangle \rangle_{\omega} \}. \end{aligned} \quad (13)$$

Като се има предвид: $\langle \langle +; - \rangle \rangle_{\omega} = \langle \langle -; + \rangle \rangle_{-\omega}$, за да пресметнем $\chi_{\perp}^{LSMO}(\omega)$, трябва да дефинираме следните функции на Грийн:

$$\begin{aligned} G_{ij,E}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) &= \langle \langle S_i^+(Mn^{3+}); S_i^-(Mn^{3+}) \rangle \rangle_E; \\ G_{ij,E}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) &= \langle \langle S_i^+(Mn^{4+}); S_i^-(Mn^{4+}) \rangle \rangle_E; \\ G_{ij,E}(Mn^{3+} - Mn^{4+}) &= \langle \langle S_i^+(Mn^{3+}); S_i^-(Mn^{4+}) \rangle \rangle_E; \\ G_{ij,E}(Mn^{4+} - Mn^{3+}) &= \langle \langle S_i^+(Mn^{4+}); S_i^-(Mn^{3+}) \rangle \rangle_E. \end{aligned} \quad (14)$$

За да включим ефектите на затихване за определеност, ще предположим, че функциите на Грийн имат полюси в долната част на комплексната равнина, т.е. $\tilde{E}_{ij} = \pm E_{ij} - i\gamma_{ij}$, където затихването γ_{ij} се пресмята от (9). Това не е опростяващо условие и по никакъв начин няма да наруши общността на нашите разглеждания. Използвайки уравнението за движение на функцията на Грийн:

$$EG_{ij} = \left(\frac{i}{2\pi} \right) \langle \langle [S_i^+; S_j^-] \rangle \rangle + \langle \langle [S_i^+; H]; S_j^- \rangle \rangle \quad (15)$$

и следвайки Tiablikov [74], след трудоемки пресмятания получаваме в експлицитен вид аналитичните изрази за ФГ, които са дадени в Приложение А.

В LSMO двата типа йонизирани Mn-йони могат да заемат едно и също кристалографско място с вероятност, която зависи от степента на дотиране, т.е. от концентрацията x на Sr-йони. В рамките на метода на кохерентния потенциал, при дадено x вероятността дадено място да е окупирано от Mn^{3+} -йон със стойност на спина $S(Mn^{3+}) = 2$ е $\Pi(Mn^{3+}) = 1 - x$, а вероятността дадено място да е окупирано от Mn^{4+} -йон със стойност на спина $S(Mn^{4+}) = 3/2$ е $\Pi(Mn^{4+}) = x$. Тогава намагнитеността на $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ образец е:

$$M_S(x, T) = \Pi(Mn^{3+})M(Mn^{3+}) + \Pi(Mn^{4+})M(Mn^{4+}), \quad (16)$$

където: $M(Mn^{\alpha+}) = \frac{1}{N(Mn^{\alpha+})} \sum_i \langle S_i^z(Mn^{\alpha+}) \rangle$ и $N(Mn^{\alpha+}) = [(1-x)\delta_{Mn^{3+}, Mn^{\alpha+}} - x\delta_{Mn^{4+}, Mn^{\alpha+}}]$ за $\alpha = 3, 4$.

$\langle S_i^z(Mn^{\alpha+}) \rangle$ се определя от следния израз [75]:

$$\begin{aligned} \langle S_i^z(Mn^{\alpha+}) \rangle = & [S(Mn^{\alpha+}) + 0.5] \coth\{[S(Mn^{\alpha+}) + 0.5]\beta\omega_i(Mn^{\alpha+})\} \\ & - 0.5 \coth[0.5\beta\omega_i(Mn^{\alpha+})], \end{aligned} \quad (17)$$

където: $\beta = 1/k_B T$ и $\omega_i(Mn^{\alpha+}) = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_j \omega_{ij}(Mn^{\alpha+})$.

Аналитичните изрази за енергиите $\omega_{ij}(Mn^{\alpha+})$ са получени и публикувани от нас в [37]. $\omega_{ij}(Mn^{\alpha+})$ са пресметнати извън приближението на случайните фази (RPA), т.е. с отчитане на следните корелационни функции $\langle S_i^-(Mn^{3+})S_j^+(Mn^{3+}) \rangle$, $\langle S_i^-(Mn^{4+})S_j^+(Mn^{3+}) \rangle$, $\langle S_i^-(Mn^{4+})S_j^+(Mn^{4+}) \rangle$ и $\langle S_i^-(Mn^{3+})S_j^+(Mn^{4+}) \rangle$. Така осигуряваме самосъгласуваност при пресмятането на статичните и динамичните свойства на разглежданата система.

От израза (8) получаваме аналитични изрази за затихванията в магнитните под-системи $\gamma_{ij}(Mn^{\alpha+} - Mn^{\beta+})$. Изразите са дадени в Приложение В.

След заместване на А(1) и В(1)-В(4) в израза (12) за $\chi_{\perp}^{LSMO}(E)$ получаваме:

$$\chi_{\perp}^{LSMO}(E) = -i \sum_{ij} \frac{2g^2 \mu_B^2}{\pi} * \frac{EA_2}{E^2 + A_1} * \left[\frac{\{[E - E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) + 2E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})]\langle S_i^z(Mn^{3+}) \rangle\}}{\Lambda(E) - i2E\gamma_{tot}} + \frac{\{[E - E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) + 2E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})]\langle S_i^z(Mn^{4+}) \rangle\}}{\Lambda(E) - i2E\gamma_{tot}} \right], \quad (18)$$

където: $\Lambda(E) = \frac{(E^2 - A_1)^2 - E^2 A_2^2 - E^2 (\gamma')^2 + A_3^2}{E^2 + A_1}$, $\gamma_{tot} = \gamma' + \frac{A_2 A_3}{E^2 + A_1}$, като изразите за A_1, A_2, A_3, γ' са дадени в Приложение С.

Интерес представлява γ_{tot} , което задава затихването в системата. Важна е зависимостта на E от честотата на външното въздействие и от енергиите на елементарните спинови възбуждания и затихванията във всяка от магнитните подрешетни и тяхното взаимно влияние. Само ще отбележим, че в този случай **не може** да се работи в приближение на реалните взаимодействия (взаимодействията, отчитащи сдвояването между елементарните възбуждания от различни магнитни подрешетки са реални, т.е. $\gamma_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+}) = \gamma_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+}) = 0$) защото именно взаимодействието между Mn^{3+} и Mn^{4+} йоните определя магнитния характер на LSMO.

Тогава за средната абсорбирана мощност P от LSMO магнитна наночастица на базата на израза имаме :

$$P^{LSMO} = 4 \sum_{ij} \frac{2g^2 \mu_B^2}{\pi} * \frac{EA_2}{E^2 + A_1} * \gamma_{tot} * \left[\frac{\{[E - E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) + 2E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})]\langle S_i^z(Mn^{3+}) \rangle\}}{[\Lambda(E)]^2 + 4E^2(\gamma_{tot})^2} + \frac{\{[E - E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) + 2E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})]\langle S_i^z(Mn^{4+}) \rangle\}}{[\Lambda(E)]^2 + 4E^2(\gamma_{tot})^2} \right] E^2 (h_{max})^2. \quad (19)$$

Ако умножим P по броя на МНЧ в една проба в случай на невзаимодействащи си моно-дисперсни частици, ще определим стойността на SAR . В израза (19) термичната ефективност е изразена само на базата на микроскопичните характеристики на системата – спинови елементарни възбуждания и техните затихвания, т.е. чрез магнитните обменни взаимодействия и магнитната кристална анизотропия. Корените на уравнението $[\Lambda(E)]^2 + 4E^2(\gamma_{tot})^2 = 0$ определят стойността на E , при която имагинерната част на магнитната възприемчивост χ''_{ij} има максимум (в случая $\chi'' = \frac{P}{E^2(h_{max})^2}$). Определянето на максималната стойност ни дава възможност да пресметнем ширината на кривата, определяща зависимостта $\chi'' = \chi''(E)$. Оценката, направена от нас за стойността на P , когато E клони към нула или безкрайност, показва, че $P = 0$. Това поведение за зависимостта на термичната ефективност от честотата на външното магнитно поле е типично за SAR и е експериментално наблюдавано в [76]. Изразът (19) е удобен с това, че при фиксирани стойности на променливото магнитно поле (честота и амплитуда) стойността

на *SAR* зависи от микроскопичните параметри на системата (както ще видим по-нататък зависимостта на *SAR* от размер на наночастицата и степен на дотиране ще изразим посредством промяна в микроскопичните параметри на системата).

Аналогично от израза (11), снемайки сумирането по подрешетки, за напречната диелектрична възприемчивост $\chi_{\perp}(\omega)$ за *MZFO* ще получим:

$$\begin{aligned} \chi_{\perp}^{MZFO}(\omega) = & -\sum_{ij} g^2 \mu_B^2 \{ \langle \langle [\vec{S}_i(Fe^A)]^x; [\vec{S}_i(Fe^A)]^x \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle [\vec{S}_i(Fe^A)]^x; [\vec{S}_i(Fe^B)]^x \rangle \rangle_{\omega} + \\ & \langle \langle [\vec{S}_i(Fe^A)]^x; [\vec{S}_i(Me^B)]^x \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle [\vec{S}_i(Fe^B)]^x; [\vec{S}_i(Fe^B)]^x \rangle \rangle_{\omega} + \\ & \langle \langle [\vec{S}_i(Fe^B)]^x; [\vec{S}_i(Fe^B)]^x \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle [\vec{S}_i(Fe^B)]^x; [\vec{S}_i(Me^B)]^x \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle [\vec{S}_i(Me^B)]^x; [\vec{S}_i(Fe^A)]^x \rangle \rangle_{\omega} + \\ & \langle \langle [\vec{S}_i(Me^B)]^x; [\vec{S}_i(Fe^B)]^x \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle [\vec{S}_i(Me^B)]^x; [\vec{S}_i(Me^B)]^x \rangle \rangle_{\omega} \}. \end{aligned} \quad (20)$$

Като се възползваме то операторите $S_i^{\pm}(X^{\alpha})$, където $X = Fe, Me$ и $\alpha = A, B$ за $\chi_{\perp}^{MZFO}(\omega)$, получаваме:

$$\begin{aligned} \chi_{\perp}^{MZFO}(\omega) = & -\sum_{ij} g^2 \mu_B^2 \{ \langle \langle S_i^+(Fe^A); S_i^-(Fe^A) \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle S_i^+(Fe^A); S_i^-(Fe^B) \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle S_i^+(Fe^A); S_i^-(Me^B) \rangle \rangle_{\omega} + \\ & \langle \langle S_i^-(Fe^A); S_i^+(Fe^A) \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle S_i^-(Fe^A); S_i^+(Fe^B) \rangle \rangle_{\omega} + \langle \langle S_i^-(Fe^A); S_i^+(Me^B) \rangle \rangle_{\omega} + \\ & \text{всички останали възможни пермутации на спиновеите оператори} \}. \end{aligned} \quad (21)$$

Като се има предвид равенството: $\langle \langle +; - \rangle \rangle_{\omega} = \langle \langle -; + \rangle \rangle_{-\omega}$, за да пресметнем $\chi_{\perp}^{MZFO}(\omega)$ трябва да дефинираме следните функции на Грийн:

$$\begin{aligned} & \langle \langle S_i^+(Fe^A); S_i^-(Fe^A) \rangle \rangle_E; \langle \langle S_i^+(Fe^A); S_i^-(Me^B) \rangle \rangle_E; \\ & \langle \langle S_i^+(Me^B); S_i^-(Fe^A) \rangle \rangle_E; \langle \langle S_i^+(Fe^B); S_i^-(Fe^A) \rangle \rangle_E; \\ & \langle \langle S_i^+(Fe^A); S_i^-(Fe^B) \rangle \rangle_E; \langle \langle S_i^+(Me^B); S_i^-(Me^B) \rangle \rangle_E. \end{aligned} \quad (22)$$

Начинът на пресмятане на абсорбирана мощност P от *MZFO* магнитна наночастица вече изложихме по-горе и няма да се спираме на пресмятанията. Изразът за P^{MZFO} има вида:

$$P^{MZFO} = 4 \sum_{ij} \frac{2g^2 \mu_B^2}{\pi} * \gamma_{AB} * \left[\frac{\{\Phi_{ij}(Fe^A)\langle S_i^z(Fe^A) \rangle + \Phi_{ij}(Fe^B)\langle S_i^z(Fe^B) \rangle\}}{[B(E)]^2 + 4E^2(\gamma_{AB})^2} \right] E^2 (h_{max})^2, \quad (23)$$

където изразите за $\Phi_{ij}(Fe^{\alpha})$, $\alpha = A, B$; $B(E)$ и γ_{AB} са дадени в приложение D.

Отново в израза (23) термичната ефективност е изразена само на базата на микроскопичните характеристики на системата – спинови елементарни възбуждания и техните затихвания, т.е. чрез магнитните обменни взаимодействия и магнитната кристална анизотропия. Корените на уравнението $[B(E)]^2 + 4E^2(\gamma_{AB})^2 = 0$ определят стойността на E , при която имагинерната част на магнитната възприемчивост χ''_{ij} има максимум (в случая $\chi'' = \frac{P}{E^2(h_{max})^2}$). Определянето на максималната стойност ни дава възможност да пресметнем ширината на кривата, определяща зависимостта $\chi'' = \chi''(E)$.

Специфичният начин на дотиране при $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ определя по-различен подход при пресмятане на намагнитеността за определено x . $\tilde{\Pi}(Fe^A) = 1 - x$ е тегловият

фактор на Fe-йони в А-магнитната подрешетка, $\tilde{\Pi}(Fe^B) = 1 + x$ е тегловият фактор на Fe-йони в В-магнитната подрешетка и $\tilde{\Pi}(Me^B) = 1 - x$ е тегловият фактор на Me-йони в В-магнитната подрешетка при определена концентрация x на Zn-дотираните йони (ще отбележим че за целите на нашето разглеждане концентрацията се мени в граници от 0 до 0,5). Тогава намагнитеността на MZFO образец е:

$$M_S(x, T) = |M_A(x, T) - M_B(x, T)|. \quad (24)$$

$M_A(x, T)$ и $M_B(x, T)$ са намагнитеностите на А- и В-подрешетките, съответно, които се пресмятат както следва:

$$\begin{aligned} M_A(x, T) &= \tilde{\Pi}(Fe^A)M(Fe^A); \\ M_B(x, T) &= \tilde{\Pi}(Fe^B)M(Fe^B) + \tilde{\Pi}(Me^B)M(Me^B), \end{aligned} \quad (25)$$

където: $M(X^{\alpha+}) = \frac{1}{N(X^{\alpha+})} \sum_i \langle S_i^z(X^{\alpha+}) \rangle$, като $X = Fe, Me$ и $\alpha = A, B$.

$\langle S_i^z(X^{\alpha+}) \rangle$ се определя от следния израз:

$$\langle S_i^z(X^{\alpha+}) \rangle = [S(X^{\alpha+}) + 0.5] \coth\{[S(X^{\alpha+}) + 0.5]\beta\omega_i(X^{\alpha+})\} - 0.5 \coth[0.5\beta\omega_i(X^{\alpha+})], \quad (26)$$

където: $\beta = 1/k_B T$ and $\omega_i(X^{\alpha+}) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_j \omega_{ij}(X^{\alpha+})$.

Аналитичните изрази за енергиите $\omega_{ij}(X^{\alpha+})$ за пресметнати и публикувани от нас в [38].

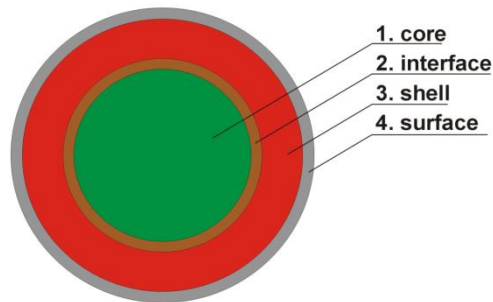
3. Модел на хетерогенна наночастица

Както подчертахме във въведението, макроскопичните теории, определящи термичната ефективност на МНЧ в променливи магнитни полета, разглеждат хомогенни наночастици, т.е. съставени от един материал. Дори и хомогенните наночастици са хетерогенни, защото повърхнините атоми реагират различно на външните магнитни полета в сравнение със сърцевината. От микроскопична гледна точка това води до промяна в характера на взаимодействие на спиновете на повърхността, в сърцевината и между тях, като променя значително магнитите свойства на МНЧ. С намаляване на размера на МНЧ, поради промененото съотношение повърхност/обем, влиянието на обвивката на повърхността става все по-осезаемо. Съвременните технологии позволяват посредством обработки и дотиране да се променя дебелината на обвивката на МНЧ и магнитите й свойства. През последните години идеята за използване на комплексни (композитни) наночастици със сърцевина, което има висока стойност на намагнитването на насищане, и оксидна обвивка, която ги прави биосъвместими, имат по-голяма термична ефективност в сравнение с чистите оксидни МНЧ [77, 78]. Експериментално е показано, че комплексните МНЧ с морфология с меко (в магнитно отношение) Fe ядро и твърда Fe₃O₄ обвивка [79, 80] или твърдо CoFe₂O₄ ядро и мека MnFe₂O₄ обвивка [81] имат по-голяма стойност на SAR, отколкото еднофазните Fe₃O₄, CoFe₂O₄ и MnFe₂O₄ МНЧ.

Според нас друг алтернативен път за подобряване на SAR и неговото манипулиране в хода на терапевтичната процедура е наличието на допълнителни функционалности в наночастиците. Такива са мултифероичните наночастици, при които поради наличието на магнитоелектрична връзка може посредством електрични полета да се променят и управляват магнитните им характеристики. Тази идея е сравнително нова и в

предишни наши работи ние я разглеждаме от теоретичен аспект [82, 83]. Редица експериментални статии показват, че термичната ефективност на малки хетерогенни МНЧ с размер под 30 nm е по-голяма от теоретично предсказаната за хомогенни наночастици [84].

Теоретичният модел сърцевина/обвивка (CSh) досега основно се използва в Monte-Carlo (MC) симулации. E. de Biasi et al. [36] използва този модел за обяснение на магнитните експериментални резултати за метални аморфни наночастици. Verde et al. [22] изследват частици от кобалтов ферит с размери от 3 nm до 14 nm. Използвайки CSh модела и уравнението на Landau-Lifshitz, на базата на MC метод те определят оптималните параметри, при които тези МНЧ имат максимална термична ефективност. Стандартен Metropolis MC метод е използван за изследване на нивото на загряване като функция на амплитудата на променливото магнитно в [85]. В [86] е изследвано влиянието на размера и формата на феро/феримагнитни (CSh) наночастици.



Фиг. 1. Модел на хетерогенна магнитна наночастица, съставена от слоеве с различни свойства и структура

На базата на горната дискусия за числените пресмятания ще използваме следния модел на наночастица: Наночастицата е разделена на две части: сърцевина (core) и обвивка (shell) (вж. фиг. 1). Сърцевината е най-вътрешната част и се формира от две части: ядро на сърцевината и интерфейс на сърцевината. Ядрото на сърцевината е съставено от магнитни йони, чиито първи съседи са само от сърцевината, докато при интерфейса на сърцевината част от първите съседи са от обвивката. По подобен начин обвивката е разделена на 3 части. Интерфейсът на обвивката е съставен от магнитни йони, които имат за първи съседи магнитни йони от сърцевината. Ядрото на обвивката се формира от спинове, които имат най-близки съседи от обвивката. Повърхността на обвивката се състои от спинове с редуциран брой съседи поради прекъснатата периодична инвариантност на „ръба“ на наночастицата. Спрямо моделите, които сме използвали досега, различното е появата на интерфейсен слой между обвивката и сърцевината, в които да се дефинират различни по характер взаимодействия между двете основни части на МНЧ. Ако познаваме константите на кристалната решетка на сърцевината и обвивката, може да пресметнем каква част от спиновете или материалите (при композитни наночастици) съставят двете части. На базата на прости геометрични разсъждения построяваме зависимостта на процентно съотношение сърцевина/обвивка на хетерогенната НЧ от диаметъра \dot{y} – фиг. 2.

За количествени пресмятания дефинираме обменни взаимодействия в сърцевината J_c , в интерфейса J_{cs} , в обвивката J_{sh} и на повърхността на МНЧ J_{sur} . В рамките на Хайзенберговия хамилтониан ще предположим наличието на еднйонна магнитна анизотропия по z -оста, имаща различни стойности в сърцевината D_c и обвивката D_{sh} , като за интерфейсния слой определяща ще бъде анизотропията, която има по-голяма стойност. Повърхнинната анизотропия D_{sur} ще считаме случайно разпределена. Ако предполо-

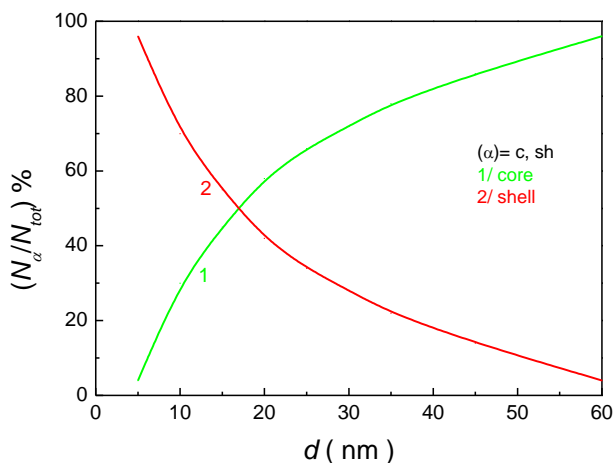
жим, че имаме хетерогенна феромагнитна наночастица в рамките на метода на средното поле, ограничавайки се до най-близките съседи и извършвайки сумиране по спиновете, за двете основни области за намагнитеността на сърцевината M_c и обвивката M_{sh} имаме:

$$\begin{aligned} M_c &= \frac{N_{ck}}{N_c} B_S(E_{ck}) + \frac{N_{ci}}{N_c} B_S(E_{ci}) \\ M_{sh} &= \frac{N_{shk}}{N_{sh}} B_S(E_{shk}) + \frac{N_{shi}}{N_{sh}} B_S(E_{shi}) + \frac{N_{sur}}{N_{sh}} B_S(E_{sur}). \end{aligned} \quad (27)$$

Тогава за намагнитеността на насищане на системата M_s ще имаме:

$$M_s = \frac{N_c}{N_{tot}} M_c + \frac{N_{sh}}{N_{tot}} M_{sh}, \quad (28)$$

където $N_{tot} = N_c + N_{sh}$.



Фиг. 2. Процентно съотношение сърцевина/обвивка на хетерогенната МНЧ като функция на диаметъра d

За всяка област на МНЧ може да имаме и сложна магнитна решетка (антиферомагнитна, феримагнитна), като могат да се дефинират необходимият брой подрешетки, за които да се пресметне намагнитеността. Например за $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ МНЧ в сърцевината ще преобладава феромагнитното двойно-обменно взаимодействие между спиновете на Mn^{3+} и Mn^{4+} , което ще определя феромагнитния характер на сърцевината, докато в обвивката поради отслабване на феромагнитното двойно-обменно взаимодействие ще доминират супер-обменните взаимодействия между йоните с еднаква йонизация, което ще определи феримагнитния характер на обвивката. В интерфейса ще отчитаме феромагнитно взаимодействие между спиновете на Mn^{4+} -йоните и антиферомагнитно взаимодействие между спиновете на Mn^{3+} -йоните между двете области. Поради промяна на броя на най-близките съседи, поява на конфигурационен безпорядък и случайно ориентирана анизотропия на повърхността ще смятаме повърхнинния слой на LSMO МНЧ за магнитно мъртъв. Новият момент тук е, че без да променяме размера на МНЧ и концентрацията на примесните йони, получаваме още една степен на свобода чрез промяна на размерите на отделните области, водеща до промяна на магнитните свойства, стойността на SAR и термичната ефективност на МНЧ.

4. Заключение

За $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$ наночастици, подходящи за СМХ, на базата на моделен Хамилтониан, характеризиращ основните магнитни взаимодействия в тези системи, е изграден за първи път изцяло микроскопичен модел за пресмятане на термичната ефективност на МНЧ в биоприемливо осцилиращо магнитно поле. На базата на Кубо формализма е определена връзка между топлинната мощност P и температурните двувременни функции на Грийн. На базата на уравнението на ФГ и метода на Церковников са пресметнати статичните и динамичните характеристики на магнитните наночастици извън метода на случайните фази (с отчитане на корелационните функции). Представени са аналитични изрази за енергиите на елементарните възбуждания и затихването им. Тези изрази позволяват да се изследва зависимостта на магнитните характеристики на наночастици от микроскопичните параметри на системата (константи на обменни магнитни взаимодействия и магнитна анизотропия). Получен е аналитичен израз за SAR , подходящ за числени пресмятания за определяне на максимума на термичната ефективност и полуширината на кривата. Изразът дава възможност за изследване на зависимостта на SAR от размера, структурата и степента на дотиране на МНЧ, подходящи за СМХ. Всички тези параметри се моделират посредством дефиниране на взаимодействия, зависещи от макроскопичните характеристики на МНЧ. Изграден и обоснован е модел на хетерогенна наночастица, съставена от сърцевина и обвивка като е дефиниран интерфейс между двете основни съставни части на МНЧ. Повърхността на МНЧ определя четвърта област, свързана с появата на повърхнинни ефекти. Всички тези отделни области се характеризират с различна дебелина, обменни взаимодействия, магнитна структура и магнитна анизотропия. Това позволява да се моделират и композитни наночастици, при които сърцевината и обвивката могат да са от различни съединения, с различни магнитни характеристики. Дефинира се допълнителна степен на свобода, която заедно с размера на МНЧ и концентрацията на примесите може да покаже пътя за едновременно постигане на максимизиране на термичната ефективност и изискванията за биологична съвместимост на процеса на хипертермия. При избор на подходящи за системите микроскопични параметри може детайлно да се изследва зависимостта на SAR от константите на взаимодействие и получените резултати да се сравнят с досега изградените макроскопични теории. Това ще бъде представено във втората част на това изследване.

5. Приложения

Приложение А

Пресметнатите функции на Грийн за LSMO в приближението на случайните фази са:

$$\begin{aligned}
 G_{ij,E}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) &= \frac{\left(\frac{i}{\pi}\right)[E - \tilde{E}_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})](S_i^z(Mn^{3+}))\delta_{ij}}{\{[E - \tilde{E}_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})][E - \tilde{E}_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})] - \tilde{E}_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})\tilde{E}_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})\}}, \\
 G_{ij,E}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) &= \frac{\left(\frac{i}{\pi}\right)[E - \tilde{E}_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})](S_i^z(Mn^{4+}))\delta_{ij}}{\{[E - \tilde{E}_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})][E - \tilde{E}_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})] - \tilde{E}_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})\tilde{E}_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})\}}, \\
 G_{ij,E}(Mn^{4+} - Mn^{3+}) &= \frac{\left(\frac{i}{\pi}\right)\tilde{E}_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})(S_i^z(Mn^{3+}))\delta_{ij}}{\{[E - \tilde{E}_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})][E - \tilde{E}_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})] - \tilde{E}_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})\tilde{E}_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})\}},
 \end{aligned}
 \tag{A1}$$

където $\tilde{E}_{ij}(Mn^{\alpha+} - Mn^{\beta+}) = E_{ij}(Mn^{\alpha+} - Mn^{\beta+}) - i\gamma_{ij}(Mn^{\alpha+} - Mn^{\beta+})$ като $\alpha, \beta = 3, 4$. $E_{ij}(Mn^{\alpha+} - Mn^{\beta+})$ е енергията на взаимодействие между i - и j -спин. Аналитичният вид на тези енергии са пресметнати от нас и публикувани в [37].

Приложение В

Пресметнатите затихвания за LSMO, като са дадени само тези изрази, за които е изпълнен законът за запазване на енергията:

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) = & \frac{4\pi}{N_{Mn^{3+}}} \sum_l (J_{il}(Mn^{3+} - Mn^{3+})^2 \langle S_l^z(Mn^{3+}) \rangle) \{n_l(Mn^{3+} - Mn^{3+}) * [2\langle S_j^z(Mn^{3+}) \rangle + n_l(Mn^{3+} - Mn^{3+}) + \\ & n_i(Mn^{3+} - Mn^{3+})] - n_j(Mn^{3+} - Mn^{3+})n_l(Mn^{3+} - Mn^{3+})\} \delta(E_l(Mn^{3+} - Mn^{3+}) + E_j(Mn^{3+} - \\ & Mn^{3+}) - E_i(Mn^{3+} - Mn^{3+}) - E_l(Mn^{3+} - Mn^{3+})); \end{aligned} \quad (B1)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) = & \frac{4\pi}{N_{Mn^{4+}}} \sum_l (J_{il}(Mn^{4+} - Mn^{4+})^2 \langle S_l^z(Mn^{4+}) \rangle) \{n_l(Mn^{4+} - Mn^{4+}) * [2\langle S_j^z(Mn^{4+}) \rangle + n_l(Mn^{4+} - Mn^{4+}) + \\ & n_i(Mn^{4+} - Mn^{4+})] - n_j(Mn^{4+} - Mn^{4+})n_l(Mn^{4+} - Mn^{4+})\} \delta(E_l(Mn^{4+} - Mn^{4+}) + E_j(Mn^{4+} - \\ & Mn^{4+}) - E_i(Mn^{4+} - Mn^{4+}) - E_l(Mn^{4+} - Mn^{4+})); \end{aligned} \quad (B2)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+}) = & \frac{4\pi}{\min(N_{Mn^{4+}}; N_{Mn^{3+}})} \sum_l (J_{il}(Mn^{3+} - Mn^{4+})^2 n_l(Mn^{3+} - Mn^{4+}) * \\ & n_l(Mn^{3+} - Mn^{4+}) \delta(E_i(Mn^{3+} - Mn^{4+}) - E_l(Mn^{3+} - Mn^{4+})) \delta_{ij}; \end{aligned} \quad (B3)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+}) = & \frac{4\pi}{\min(N_{Mn^{4+}}; N_{Mn^{3+}})} \sum_l (J_{il}(Mn^{4+} - Mn^{3+})^2 n_l(Mn^{4+} - Mn^{3+}) * \\ & n_l(Mn^{4+} - Mn^{3+}) \delta(E_i(Mn^{4+} - Mn^{3+}) - E_l(Mn^{4+} - Mn^{3+})) \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (B4)$$

където $n_i(Mn^{\alpha+} - Mn^{\beta+}) = \langle S_i^-(Mn^{\alpha+}) S_j^+(Mn^{\beta+}) \rangle$, $\alpha, \beta = 3, 4$ са спиновите корелационни функции, пресметнати в [37].

Приложение С

$$A_1 = E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) - E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+}) - \gamma_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})\gamma_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) - \gamma_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})\gamma_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+}); \quad (C1)$$

$$A_2 = E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) + E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}); \quad (C2)$$

$$A_3 = E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+})\gamma_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) + E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+})\gamma_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}) + E_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+})\gamma_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+}) + E_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{4+})\gamma_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{3+}); \quad (C3)$$

$$\gamma' = \gamma_{ij}(Mn^{3+} - Mn^{3+}) + \gamma_{ij}(Mn^{4+} - Mn^{4+}). \quad (C4)$$

Приложение D

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}(Fe^A) &= \{E_{ij}(Fe^A - Me^B)[E - E_{ij}(Fe^A - Fe^A)] + E_{ij}(Fe^A - Fe^B)E_{ij}(Fe^B - Fe^A)\}; \\ \Phi_{ij}(Fe^B) &= \{E_{ij}(Fe^A - Fe^B)[E - E_{ij}(Fe^B - Fe^B)] + E_{ij}(Fe^A - Fe^B)E_{ij}(Fe^B - Fe^A)\}; \\ B(E) &= B_1 - B_2, \end{aligned}$$

където:

$$B_1 = E^2 - E[E_{ij}(Fe^A - Fe^A) + E_{ij}(Fe^B - Fe^B)] - \gamma_{ij}(Fe^A - Fe^A)\gamma_{ij}(Fe^B - Fe^B) + \gamma_{ij}(Me^B - Fe^A)\gamma_{ij}(Fe^A - Me^B) - E_{ij}(Me^B - Fe^A)E_{ij}(Fe^A - Me^B);$$

$$B_2 =$$

$$\gamma_{ij}(Me^B - Me^B) \left\{ [\gamma_{ij}(Fe^A - Fe^A) + \gamma_{ij}(Fe^B - Fe^B)]E - \frac{\gamma_{ij}(Fe^A - Fe^A)E_{ij}(Fe^B - Fe^B) + \gamma_{ij}(Fe^B - Fe^B)E_{ij}(Fe^A - Fe^A)}{E - E_{ij}(Me^B - Me^B)} \right\};$$

$$\gamma_{AB} = \gamma_{ij}(Fe^A - Fe^A) + \gamma_{ij}(Fe^B - Fe^B) - \frac{\gamma_{ij}(Me^B - Me^B)E}{E - E_{ij}(Me^B - Me^B)} - \frac{E_{ij}(Fe^A - Fe^A) + E_{ij}(Fe^B - Fe^B)}{E - E_{ij}(Me^B - Me^B)} + \frac{\gamma_{ij}(Fe^A - Me^B)E_{ij}(Me^B - Fe^A) + \gamma_{ij}(Me^B - Fe^A)E_{ij}(Fe^A - Me^B)}{E}$$

$E_{ij}(X^{\alpha+} - X^{\beta+})$ е енергията на взаимодействие между i - и j -спин в магнитните подрешетки и между тях:

$$E_{ij}(Me^B - Me^B) = \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ikeff}(Me^B - Me^B) \langle S_k^z(Me^B) \rangle \delta_{ij} - 2J_{ijeff}(Me^B - Me^B) \langle S_i^z(Me^B) \rangle \delta_{ij} - \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ik}(Me^B - Fe^B) \langle S_k^z(Fe^B) \rangle - \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ik}(Me^B - Fe^A) \langle S_k^z(Fe^A) \rangle;$$

$$E_{ij}(Fe^B - Fe^B) = \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ikeff}(Fe^B - Fe^B) \langle S_k^z(Fe^B) \rangle \delta_{ij} - 2J_{ijeff}(Fe^B - Fe^B) \langle S_i^z(Fe^B) \rangle \delta_{ij} - \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ik}(Me^B - Fe^B) \langle S_k^z(Me^B) \rangle - \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ik}(Fe^B - Fe^A) \langle S_k^z(Fe^A) \rangle;$$

$$E_{ij}(Fe^A - Fe^A) = \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ikeff}(Fe^A - Fe^A) \langle S_k^z(Fe^A) \rangle \delta_{ij} \delta_{ij} - \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ik}(Me^B - Fe^A) \langle S_k^z(Me^B) \rangle - \left(\frac{2}{N}\right) \sum_k J_{ik}(Fe^B - Fe^A) \langle S_k^z(Fe^B) \rangle;$$

$$E_{ij}(Fe^B - Fe^A) = 2J_{ij}(Fe^B - Fe^A) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle \delta_{ij};$$

$$E_{ij}(Fe^A - Fe^B) = 2J_{ij}(Fe^A - Fe^B) \langle Fe^B \rangle \delta_{ij};$$

$$E_{ij}(Me^B - Fe^A) = 2J_{ij}(Me^B - Fe^A) \langle S_i^z(Fe^A) \rangle \delta_{ij};$$

$$E_{ij}(Fe^A - Me^B) = 2J_{ij}(Fe^A - Me^B) \langle Me^B \rangle \delta_{ij}.$$

$J_{ijeff}(X^\alpha - X^\alpha) = J_{ij}(X^\alpha - X^\alpha) + K_i(X^\alpha) \delta_{ij}$ и $\gamma_{ij}(X^\alpha - X^\beta)$ са затихванията на елементарните възбуждания:

$$\gamma_{ij}(Fe^A - Fe^A) = \frac{4\pi}{N_{Fe^A}} \sum_l (J_{il}(Fe^A - Fe^A)^2 \langle S_l^z(Fe^A) \rangle \{n_i(Fe^A - Fe^A) * [2 \langle S_j^z(Fe^A) \rangle + n_l(Fe^A - Fe^A) + n_i(Fe^A - Fe^A)] - n_j(Fe^A - Fe^A)n_l(Mn^{3+} - Mn^{3+})\} \delta(E_i(Fe^A - Fe^A) + E_j(Fe^A - Fe^A) - E_l(Fe^A - Fe^A) - E_l(Fe^A - Fe^A));$$

$$\gamma_{ij}(Fe^B - Fe^B) = \frac{4\pi}{N_{Fe^B}} \sum_l (J_{il}(Fe^B - Fe^B)^2 \langle S_l^z(Fe^A) \rangle) \{n_l(Fe^B - Fe^B) * [2\langle S_j^z(Fe^B) \rangle + n_l(Fe^B - Fe^B) + n_i(Fe^B - Fe^B)] - n_j(Fe^B - Fe^B)n_l(Fe^B - Fe^B)\} \delta(E_l(Fe^B - Fe^B) + E_j(Fe^B - Fe^B) - E_i(Fe^B - Fe^B) - E_l(Fe^B - Fe^B));$$

$$\gamma_{ij}(Me^B - Me^B) = \frac{4\pi}{N_{Me^B}} \sum_l (J_{il}(Me^B - Me^B)^2 \langle S_l^z(Me^B) \rangle) \{n_l(Me^B - Me^B) * [2\langle S_j^z(Fe^B) \rangle + n_l(Me^B - Me^B) + n_i(Me^B - Me^B)] - n_j(Me^B - Me^B)n_l(Me^B - Me^B)\} \delta(E_l(Me^B - Me^B) + E_j(Me^B - Me^B) - E_i(Me^B - Me^B) - E_l(Me^B - Me^B));$$

$$\gamma_{ij}(Fe^A - Me^B) = \frac{4\pi}{\min(N_{Fe^A}; N_{Me^B})} \sum_l (J_{il}(Fe^A - Me^B)^2 n_l(Fe^A - Me^B) * n_l(Fe^A - Me^B) \delta(E_i(Fe^A - Me^B) - E_l(Fe^A - Me^B)) \delta_{ij};$$

$$\gamma_{ij}(Me^B - Fe^A) = \frac{4\pi}{\min(N_{Fe^A}; N_{Me^B})} \sum_l (J_{il}(Me^B - Fe^A)^2 n_l(Me^B - Fe^A) * n_l(Me^B - Fe^A) \delta(E_i(Me^B - Fe^A) - E_l(Me^B - Fe^A)) \delta_{ij},$$

където $n_i(X^{\alpha+} - X^{\beta+}) = \langle S_i^-(X^{\alpha+}) S_j^+(X^{\beta+}) \rangle$ са спиновите корелационни функции, пресметнати на базата на спектралната теорема [74].

Благодарности

Авторите благодарят за подкрепата на ЦНИП на Университета по архитектура, строителство и геодезия за финансовата подкрепа (номер на договора БН 219/2019).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nagarajan, Z. Yong, Recent Parents Biomed. Eng. **1**, 34 (2008).
2. R. Habash, R. Bansal, D. Krewski, H. Alhafid, Crit. Rev. Biomed. Eng. **34**, 491 (2006).
3. M. Fark, R. Issels, Int. J. Hyperther. **17**, 1 (2001).
4. G. Goya, V. Grazilu, M. Idarra, Curr. Nanosci. **4**, 1 (2008).
5. R. Gilchrist, R. Medal, W. Shorey, R. Hanselman, J. Parrott, C. Taylor, Ann. Surg. **146**, 596 (1957).
6. A. Ito, H. Honda, T. Kobayashi, Cancer Immunol. Immunother. **55**, 320 (2006).
7. Z. Shateradadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani, Prog. Biophys. Mol. Biol. **133**, 9 (2018).
8. P. Wust, U. Gneveckow, M. Johannsen, D. Böhmer, T. Henkel, F. Kahmann, J. Sehouli, R. Felix, J. Rieke, A. Jordan, Int. J. Hyperthermia **22**, 673 (2006).
9. S. Dutz, R. Hergt, J. Murbe, R. Muller, M. Zeisberger, W. Andra, J. Topfer, M. Bellemann, J. Magn. Magn. Mater. **308**, 305 (2007).

10. K. R. Bhayani, S. Arora, R. Rajagopal, H. Mamgain, R. Kaul-Ghanekar, D. C. Kundaliya, S. D. Kulkarni, R. Pasricha, S. D. Dhole, S. B. Ogale, K. M. Paknikar, S. N. Kale, *Nanotechn.* **18**, 345101 (2007).
11. R. A. K. Pradhan, R. Bah, R. B. Konda, R. Mundle, H. Mustafa, O. Bamiduro, R. R. Rakhimov, *J. Appl. Phys.* **103**, 07F704 (2008).
12. R. Y. Hong, J. H. Li, J. M. Qu, L. L. Chen, H. Z. Li, *Chem. Eng. J.* **150**, 572 (2009).
13. O. R. Rajagopal, J. Mona, S. N. Kale, T. Bala, R. Pasricha, P. Poddar, M. Sastry, B. L. V. Prasad, D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 023107 (2006).
14. S. Jadhav, D. Nikam, V. M. Khot, N. Thorat, M. Phadatare, R. S. Ningthoujam, A. B. Salunkhe, S. H. Pawar, *New J. Chem.* **37**, 3121 (2017).
15. Z. Li, M. Kawashita, N. Araki, M. Mitsumori, M. Hiraoka, M. Doi, *Mater. Sci. Eng.-Mater. Biol. Appl.* **30**, 990 (2010).
16. R. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 370 (2002).
17. W. Brown, *Phys. Rev. B* **130**, 1677 (1963).
18. B. Jeyadevan, *J. Chem. Soc. Jpn.* **118**, 391 (2010).
19. R. Hergt, W. Andra, C. d'Ambly, I. Hilger, W. Kaiser, U. Richter, H. Schmidt, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 3745 (1998).
20. K. Krishnan, *IEEE Trans. Magn.* **46**, 2523 (2010).
21. G. Landi, *Phys. Rev. B* **89**, 014403 (2014).
22. E. Vedre, G. Landi, J. Gomes, M. Sousa, A. Bakuris, *J. Appl. Phys.* **111**, 123902 (2012).
23. E. Alison, E. Deatsch, A. Benjamin, *J. Magn. Magn. Mater.* **354**, 163 (2014).
24. H. Ghayour, M. Abdollahi, M. Nejad, A. Khandan, S. Saber-Samandari, *J. Aust. Caram. Soc.* **54**, 223 (2018).
25. P. Guardia, B. Batlle-Brudal, A. Roca, O. Iglesias, M. Morales, C. Serna, A. Labarta, X. Batlle, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 756 (2007).
26. N. Pezer, F. Bartolome, L. Garcia, J. Bartolome, M. Morales, C. Serna, A. Labarta, X. Battle, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 093108 (2009).
27. B. Mehdaoui, R. P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret, M. Respaud, *Phys. Rev. B* **87**, 174419 (2013); C. Haase, U. Nowak, *Phys. Rev. B* **85**, 045435 (2012).
28. A. Urtizberea, E. Natividad, A. Arizaga, M. Castro, A. Mediano, *J. Phys. Chem. C* **114**, 491 (2010).
29. M. Vasilakaki, C. Ramos and K. Trohidou, *Nanoscale* **7**, 7735 (2002).
30. C. Dennis, A. Jackson, J. Borchers, R. Ivkov, A. Foreman, J. Lau, E. Goernitz, C. Gruettner, *J. Appl. Phys.* **103**, 07A319 (2008).
31. C. Haase, U. Nowak, *Phys. Rev. B* **85**, 045435 (2012).
32. D. Serantes, D. Baldomir, C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, M. Angelakeris, E. Natividad, M. Castro, A. Mediano, D.-X. Chen, A. Sanchez, L. Balcells, B. Martínez, *J. Appl. Phys.* **108**, 073918 (2010).
33. J. Carrey, B. Mehaoui, M. Respaud, *J. Appl. Phys.* **109**, 083921 (2011).
34. A. Vedre, G. Landi, M. Carriao, A. Dummond, J. Gomes, E. Vieira, M. Sousa, A. Drummond, *AIP Adv.* **2**, 032120 (2012).
35. S. Ruta, R. Chantrell, O. Hovorka, *Sci. Rep.* **5**, 9090 (2015).
36. E. de Biasi, C. Ramos, R. Zyster, H. Romero, *Phys. Rev. B* **65**, 144416 (2002).

37. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, *Phys. Stat. Sol. B* **255**, 1700587 (2018).
38. A. T. Apsotolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, *Eur. Phys. J. B* **86**, 483 (2013).
39. S. Lee, J. Jeong, S. Shin, J. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **282**, 147 (2004).
40. N. Brusentsov, V. Kuznetsov, T. Brusentsova, T. Gendler, A. Navakova, E. Volter, E. Haliulina, M. Danilkin, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 2350 (2004).
41. A. Rashid and S. Manzoor, *J. Magn. Magn. Mater.* **420**, 232 (2016).
42. M. Soleymani, M. Edrissi and A. M. Alizadeh, *J. Mater. Chem. B* **5**, 4705 (2017).
43. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D* **36**, R167 (2003).
44. K. Parekh, R. V. Upadhyay, R. V. Mehta, D. Srinivas, *J. Appl. Phys.* **88**, 2799 (2000).
45. R. Arulmurugan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, B. Jeyadevan, *Physica B* **363**, 225 (2005).
46. R. Arulmurugan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, B. Jeyadevan, *J. Magn. Magn. Mater.* **298**, 83 (2006).
47. V. Khot, A. Salunkhe, N. Thorat, M. Phadatar, S. Pawar, *J. Magn. Magn. Mater.* **332**, 48 (2013).
48. R. Hergt, S. Dutz, R. Mueller, M. Ziesberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S2919 (2006).
49. M. Gonzalez-Fernandes, T. Torres, M. Andres-Verges, R. Costo, P. de la Presa, C. Sarna, M. Morrales, C. Marquina, M. Ibarra, G. Goya, *J. Sol. State Chem.* **182**, 2779 (2009).
50. A. Aqil, S. Vasseur, E. Duguet, C. Passirani, J. Benoit, R. Jerome, C. Jerome, *J. Mater. Chem.* **18**, 3352 (2008).
51. I. Apostolova and J. M. Wesselinowa, *Solid State Commun.* **149**, 986 (2009).
52. I. Apostolova and J. M. Wesselinowa, *Phys. Stat. Sol. (b)* **246**, 1925 (2009).
53. A. Apostolov, I. Apostolova and J. Wesselonowa, *J. Appl. Phys.* **109**, 083939 (2011).
54. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, *Eur. Phys. J. B* **92**, 58 (2019).
55. R. Kubo, *Phys. Rev.* **87**, 570 (1952).
56. Yu. Tserkovnikov, *Theor. Math. Phys.* **7**, 250 (1971).
57. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
58. R. Mahendiran, S. Tiwary, A. Raychaudhuri, T. Ramakrishnan, *Phys. Rev. B* **53**, 3348 (1996).
59. C. Rao, R. Mahesh, A. Raychaudhuri, R. Mahendiran, *J. Phys. Chem. Solid.* **59**, 487 (1998).
60. R. Epherre, C. Pepin, N. Pepin, E. Duquet, St. Mornet, E. Pollert, G. Goglio, *J. Mater. Chem.* **21**, 14990 (2011).
61. E. Natividad, M. Castro, G. Goglio, I. Andreu, R. Epherre, E. Duguet, A. Mediano, *Nanoscale* **4**, 3954 (2012).
62. P. Žvátora, M. Veverka, P. Veverka, K. Knížek, K. Závěta, E. Pollert, V. Král, G. Goglio, E. Duguet, O. Kaman, *J. Solid State Chem.* **204**, 373 (2013).
63. A. Nosov, A. Pinkevich, V. Vasilev, E. Vladimirova, *Phys. Metals and Metallogr.* **106**, 34 (2008).

64. M. Paraskevopoulos, F. Maur, J. Hemberger, A. Laidi, R. Heichele, D. Maurer, U. Muller, A. Mukhin, A. Balbashov, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3993 (2000).
65. Q. Wan, K. Jin, Q. Li, Y. Feng, C. Wang, Ch. Ge, M. He, H. Li, H. Guo, H. Li, Y. Yang, G. Yang, Phys. Mech. Astron. **60**, 057711 (2017).
66. N. Zhang, W. Yang, W. Ding, D. Xing, Y. Du, Solid State Commun. **109**, 537 (1999).
67. S. Daengsakul, Ch. Mongkolkachit, Ch. Thomas, S. Siri, I. Thomas, V. Amornkitbamrung, S. Maensiri, Appl. Phys. A **96**, 691 (2009).
68. R. Sanchez, J. Rivas, P. Caeiro, J. Magn. Magn. Mater. **247**, 96 (2002).
69. A. van Groenou, P. Bougers, A. Stuyts, Mater. Sci. Eng. **3**, 317 (1968/1969).
70. J. Slama, A. Grukova, M. Usakova, E. Usak, J. Subrt, J. Lucas, J. Elect. Eng. **57**, 159 (2006).
71. M. A. Gilleo, J. Phys. Chem. Sol. **13**, 33 (1960).
72. I. Nowik, J. Appl. Phys. **40**, 872 (1969).
73. M. Rahimi, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Hajihashemi, H. Salamati, J. Mater. Sci. **48**, 2969 (2013).
74. S. V. Tyablikov, Methods in the Quantum Theory of Magnetism, **1967**, (Plenum Press, New York).
75. J. Korcki, M. Przybylski, U. Gradmann, J. Magn. Magn. Mater. **89**, 325 (1990).
76. A. Deatsch, B. Evans, J. Magn. Magn. Mater. **354**, 163 (2014).
77. Q. Zeng, I. Baker, J. A. Loudis, Y. Liao, P. J. Hoopes and J. B. Weaver, Appl. Phys. Lett., **90**, 233112 (2007).
78. A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G. Roca and J. Nogués, Phys. Rep., **553**, 1–32 (2015).
79. C. Binns, P. Prieto, S. Baker, P. Howes, R. Dondi, G. Burley, L. Lari, R. Kröger, A. Pratt, S. Aktas and J. K. Mellon, J. Nanopart. Res. **14**, 1136 (2012).
80. G. Zhang, Y. Liao and I. Baker, Mater. Sci. Eng., C **30**, 92–97 (2010).
81. J. H. Lee, J. Jang, J. Choi, S. Ho Moon, S. Noh, J. Kim, J. G. Kim, I. Sun Kim, K. In Park and J. Cheon, Nat. anotechnol. **6**, 418–422 (2011).
82. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, Phys. Stat. Sol. B, DOI <https://doi.org/10.1002/pssb.201900201> (2019).
83. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, Sol. State Commun. **300**, 113692 (2019).
84. M. Jeun, S. Lee, J. K. Kang, A. Tomitaka, K. W. Kang, Y. I. Kim, Y. Takemura, K.-W. Chung, J. Kwak and S. Bae, Appl. Phys. Lett. **100**, 092406(4) (2012).
85. C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, A. Makridis, M. Angelakeris, O. Iglesias, P. Guardia, A. Cabot, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, Z. Saghi, P.A. Midgley, I. Conde-Leborán, D. Serantes and D. Baldomir, Sci. Rep. **3**, 1652 (2013).
86. D. Serantes, K. Simeonidis, M. Angelakeris, O. Chubykalo-Fesenko, M. Marciello, M. P. Morales, D. Baldomir and C. Martinez-Boubeta, J. Phys. Chem. C **118**, 5927 (2014).
87. J. M. Wesselinowa and I. Apostolova, J. Appl. Phys. **101**, 103915 (2007).
88. J. M. Wesselinowa and I. Apostolova, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 406235 (2007).
89. J. M. Wesselinowa and I. Apostolova, J. Appl. Phys. **103**, 073910 (2008).

MICROSCOPIC MODEL OF THE TRANSFORMATION OF MAGNETIC ENERGY INTO HEAT IN THE TREATMENT OF TUMORS USING MAGNETIC NANOPARTICLES BY MAGNETIC HYPERTHERMIA. THEORETICAL MODEL AND CALCULATIONS (PART I)

A. Apostolov¹, I. Apostolova², J. Wesselinowa³

Keywords: magnetic hyperthermia, nanoparticles, magnetic heat, SAR

ABSTRACT

Despite the efforts of many research teams, optimizing the process of thermal dissipation of magnetic nanoparticles in the therapeutic method of self-controlled magnetic hyperthermia to fight cancer remains a challenge. Macroscopic models that quantify the process of heat generation cannot uniquely match the biocompatibility requirements of magnetic nanoparticles in human medicine on the one hand with high SAR values on the other. For the first time, we propose a fully microscopic model using a modified Heisenberg Hamiltonian and the method of Green's functions for calculating the absorbed power (thermal energy absorbed by a magnetic nanoparticle per unit time in an alternating magnetic field) for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$ compounds. The transverse magnetic susceptibility, elemental excitation energy, and damping were calculated, which enables us to investigate the SAR as a function of the microscopic parameters of the systems: exchange interaction constants and single-ion magnetic anisotropy. The expressions obtained are of analytical form and are convenient for numerical calculations. A model of magnetic heterogeneous nanoparticle is proposed, consisting of regions: core, shell, core-shell interface, and surface. All of these areas can be of different thicknesses, which makes it possible to model composite nanoparticles as well. From a theoretical point of view, this represents another degree of freedom (at a fixed size and concentration of doped ions), with which the magnetic properties of the nanoparticles can be modified. The proposed nanoparticle model thus allows for each region to define different interaction constants and magnetic anisotropy as well as different magnetic configurations. Based on this model, the thermal performance of magnetic nanoparticles for self-controlling magnetic hyperthermia will be numerically investigated (in part II of this work).

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

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

³ Julia Wesselinowa, Prof. D.Sc., Dept. "Solid State Physics", University of Sofia, 5 J. Bouchier Blvd., Sofia 1164, e-mail: julia@phys.uni-sofia.bg