

ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ, ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆ ՏԻԳՐԱՆԻ

ԵՐԿԱԹԻ ՀԻՄՔՈՎ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՆԱՆՈՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԵՎ
ՆԱՆՈՁՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԱՂՅԿԵՂԱՅԻՆ
ՀՅՈՒՍՎԱԾՔՆԵՐԻ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԳԵՐՏԱՔԱՅՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա.04.07 - «Կոնդենսացված վիճակի ֆիզիկա» մասնագիտությամբ
ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
հայցման ատենախոսության սեղմագիր

Երևան – 2025

THE MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE, CULTURE AND SPORT OF RA

YEREVAN STATE UNIVERSITY

GYULASARYAN HARUTYUN TIGRAN

SYNTHESIS AND STUDY OF IRON-BASED MAGNETIC NANOPARTICLES AND
NANOALLOYS FOR MAGNETIC HYPERTHERMIA OF CANCEROUS TISSUES

Thesis for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences
Specialty 01.04.07 - “Condensed matter physics”

Երևան – 2025

**Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկական
հետազոտությունների ինստիտուտում**

Գիտական ղեկավար՝	Ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու Ա.Ս. Մանուկյան
Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝	Ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Ա.Ա. Կիրակոսյան Ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Դ.Հ. Բադալյան
Առաջատար կազմակերպություն՝	ՀՀ ԳԱԱ Ա.Ի. Ալիխանյանի անվան ազգային գիտական լաբորատորիա

Պաշտպանությունը կայանալու է 2025թ. հունիսի 25-ին ժամը 12:00-ին, Երևանի պետական համալսարանում գործող 049 ֆիզիկայի մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցե՝ 0025, Ա. Մանուկյան 1:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ գրադարանում:
Սեղմագիրն առաքված է 2025թ. մայիսի 23-ին

Մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար՝  դոցենտ **Վ.Պ. Քալանթարյան**

The Thesis theme is approved at The Institute for Physical Research NAS RA

Scientific supervisor:	Candidate of Phys. Math. Sciences, A.S. Manukyan
Official opponents:	Doctor of Phys. Math. Sciences, Prof. A.A. Kirakosyan Doctor of Phys. Math. Sciences, Prof. D.H. Badalyan
Leading organization:	A.I. Alikhanyan National Science Laboratory NAS RA

The defense of the dissertation will take place at 12:00 on June 25, 2025, during the session of the Specialized Council 049 of Physics at the Yerevan State University.

Address: 0025, A. Manukyan 1.

The Thesis is available at the YSU library.

The abstract was distributed on May 23.

Scientific secretary of
the Specialized Council:



Assoc. Prof. **V.P. Kalantaryan**

Աշխատանքի արդիականությունը

Վերջին տասնամյակներում քաղցկեղային հիվանդությունների արագ աճը հանգեցրել է պայքարի նոր մեթոդների մշակման անհրաժեշտության: Ուռուցքային հիվանդությունները, լինելով բազմազան, համակարգված կերպով ազդում են մարդու տարբեր օրգանների վրա: Այսպիսով, քաղցկեղի բուժումը ժամանակակից գիտության կարևորագույն խնդիրներից է: Գոյություն ունեն քաղցկեղային հիվանդությունների դեմ պայքարի տարբեր մեթոդներ՝ քիմիաբուժություն, ճառագայթում, վիրաբուժություն և այլն: Բժշկական ուռուցքաբանության մեջ գերտաքացում (հիպերթերմիա) եզրույթը վերաբերում է բուժական (թերապևտիկ) եղանակին, երբ մարմնի որոշակի հատվածը ենթարկվում է 41°C -ից բարձր ջերմային մշակման: Թիրախային հյուսվածքի ջերմաստիճանը 41°C -ից մինչև 45°C բարձրացնելիս քաղցկեղային բջիջների կենսունակությունը նվազում է, իսկ նրանց զգայունությունը քիմիաբուժության և ճառագայթման նկատմամբ՝ մեծանում: Քաղցկեղի բջիջները ոչնչանում են մոտավորապես 43°C ջերմաստիճանում, մինչդեռ նորմալ բջիջները կարող են գոյատևել ավելի բարձր, ընդհուպ մինչև 46°C ջերմաստիճանում [1]: Մագնիսական գերտաքացումը գործում է համանման սկզբունքով: ՄՆ-ները ներարկվում են ուռուցքի հյուսվածք, և արտաքին փոփոխական մագնիսական դաշտի ազդեցությամբ կատարվում է տեղային տաքացում [2]: Ֆեռոմագնիսական նանոմասնիկների (ՖՄՆ) դեպքում այդ տաքացումը հիմնականում տեղի է ունենում հիպերեզիսի կորուստների հաշվին, իսկ գերպարամագնիսական նանոմասնիկների դեպքում՝ Նեելի և բրոունյան ռելաքսացիաների հաշվին [3]:

Հիմնական քանակական պարամետրը, որը բնութագրում է մասնիկների պիտանելիությունը մագնիսական գերտաքացման համար՝ կորուստների տեսակարար հզորությունն է (Specific Loss Power - SLP): SLP -ն միավոր զանգվածով մագնիսական նյութի կլանած էլեկտրամագնիսական դաշտի էներգիան է և ցույց է տալիս նանոմասնիկների տաքացման արդյունավետությունը: SLP գործակցի արժեքը կախված է նանոմասնիկների չափերից, ձևից, բաղադրությունից, մասնիկների միջև մագնիսական փոխազդեցությունից, լուծույթում մասնիկների կոնցենտրացիայից, ինչպես նաև արտաքին էլեկտրամագնիսական դաշտի հաճախությունից և լայնությունից [4–11]: Ակնհայտ է, որ կենսաբժշկական կիրառություններում կենդանի օրգանիզմների համար նանոմասնիկները պետք է լինեն ոչ թունավոր նյութերից կամ պետք է պատված լինեն կենսահամատեղելի իներտ նյութերով՝ շրջակա հյուսվածքների հետ կողմնակի ազդեցությունները կանխելու համար:

Մագնիսական գերտաքացման մեջ որպես կենսահամատեղելի հնարավոր ջերմային փոխարկիչներ լայնորեն հետազոտվել են մագնետիտի (Fe_3O_4) նանոմասնիկները: Սակայն մագնետիտի հազեցման մագնիսացվածությունը ($60\text{--}80 \text{ Ամ}^2/\text{կգ}$) փոքր է երկաթի հազեցման մագնիսացվածությունից ($218 \text{ Ամ}^2/\text{կգ}$):

Քանի որ ֆեռոմագնիսական նանոմասնիկների համար SLP-ն ուղիղ համեմատական է հիսթերեզիսի օղակի մակերեսին, ապա SLP-ի մեծ արժեքներ կարելի է ստանալ հիմանական մագնիսական բնութագրերի (կոէրցիտիվ ուժ H_c , մնացորդային մագնիսացվածություն M_R , հագեցման մագնիսացվածություն M_S) լավացմամբ: Այս նպատակով երկաթի, երկաթի օքսիդի և ցեմենտիտի՝ տարբեր մագնիսական բնութագրերով ստեղծված $Fe-Fe_3O_4$ և $Fe-Fe_3C$ «միջուկ-թաղանթ» կառուցվածքով համակարգերը հետազոտության բավական հեռանկարային օբյեկտներ են, որոնք ներառում են նաև փոքր չափային տիրույթում մակերևութային և միջմակերևութային ազդեցությունները մագնիսական բնութագրերի վրա:

Աշխատանքի նպատակը

Ատենախոսության նպատակն է՝ սինթեզել գրաֆիտանման ածխածնային թաղանթով պատված «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետությամբ երկմետաղ մագնիսական նանոմասնիկներ՝ օժտված բարձր կայունությամբ և կարգավորվող մագնիսական բնութագրերով (H_c , M_R , M_S), իրականացնել մագնիսական ու մագնիսաջերմային փոխկապակցված հետազոտություններ՝ մագնիսական գերտաքացման բնագավառում կիրառելու համար:

Գիտական նորությունը

1. Մշակվել է երկաթի ֆտալոցիանինի ($FeC_{32}H_{16}N_8$) պինդֆազային պիրոլիզի մեթոդ, որը հնարավորություն է տալիս միափուլ եղանակով ստանալու գրաֆիտանման ածխածնային պատիճով երկաթի նանոմասնիկներ ($Fe@C$) և տրված բաղադրությամբ երկաթ-երկաթի կարբիդ «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետությամբ մագնիսական նանոմասնիկներ ($Fe-Fe_3C@C$),
2. Մշակվել է $Fe@C$ նանոմասնիկների օքսիդացման մեթոդ՝ առանց վնասելու ածխածնային պատիճը, տրված բաղադրությամբ երկաթ-երկաթի օքսիդ «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետությամբ մագնիսական նանոմասնիկներ ստանալու համար ($Fe-Fe_3O_4@C$),
3. Առաջին անգամ ընդլայնված ռենտգենյան կլանման նուրբ կառուցվածքի (Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)) հետազոտության և ռեակտիվ ուժի դաշտի մոլեկուլային դինամիկայի մոդելավորման համադրությամբ բնութագրվել է «միջուկ-թաղանթ» կազմությունը $Fe-Fe_3C$ երկմետաղ նանոմասնիկներում
4. Մյուսբաուերյան սպեկտրաչափության մեթոդով հաստատվել է $Fe@Fe_3C$ «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետությունը, ինչպես նաև բնութագրվել է երկաթի և ցեմենտիտի միջմակերևութային ատոմական կառուցվածքը
5. Առաջին անգամ էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսային սպեկտրաչափության մեթոդով գրանցվել է նանոգրաֆենային հիմքով կառուցվածքներում ֆեռոմագնիսական ռեզոնանսային կլանում: Ցույց է տրվել, որ ազոտի ատոմներով լեզիրված գրաֆենային կլաստերներում

մագնիսական ռեզոնանսային կլանման կորի ինտեգրալային ինտենսիվության ջերմաստիճանային կախումը նման է ֆեռոմագնիսական բաղադրիչի հագեցման մագնիսացվածության ջերմաստիճանային կախմանը:

Կիրառական նշանակությունը

Սինթեզված նանոկառուցվածքները կարող են կիրառվել կենսաբժշկության բնագավառում՝ մագնիսական տեղային գերտաքացման մեթոդով քաղցկեղային բջիջների ոչնչացման համար, ինչպես նաև կարող են ծառայել որպես էլեկտրոդային նյութեր բարձր ունակությամբ գերկոնդենսատորների ստեղծման համար:

Պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները

1. Մետաղ-օրգանական միացությունների պինդֆազային պիրոլիզի մեթոդը հնարավորություն է ընձեռում ստանալու ինչպես երկաթի ($\text{Fe}@C$) և ցեմենտիտի ($\text{Fe}_3C@C$), այնպես էլ երկմետաղ $\text{Fe-Fe}_3C@C$ «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետությամբ մագնիսական նանոմասնիկներ ածխածնի մեջ:
2. Երկաթի նանոմասնիկների օքսիդացման մեթոդը հնարավորություն է ընձեռում առանց վնասելու գրաֆիտանման ածխածնային պատիճը, ստանալու մագնետիտի ($\text{Fe}_3O_4@C$) և երկմետաղ $\text{Fe-Fe}_3O_4@C$ «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետությամբ մագնիսական նանոմասնիկներ ածխածնի մեջ:
3. Ընդլայնված ռենտգենյան կլանման նուրբ կառուցվածքի սպեկտրաչափության կիրառմամբ մեծ ճշտությամբ կարելի է հաստատել երկաթ-ցեմենտիտ (Fe-Fe_3C) մագնիսական նանոմասնիկների «միջուկ-թաղանթ» կառուցվածքը:
4. Մյուսբաուերյան սպեկտրաչափության հետազոտությամբ հաստատվել է, որ Fe-Fe_3C «միջուկ-թաղանթ» նանոմասնիկների միջֆազային սպինային շերտը պայմանավորված է հիմնականում ցեմենտիտով և 40:60 քաշային հարաբերակցությամբ նմուշի դեպքում կազմում է ցեմենտիտի 23%:
5. Էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի սպեկտրաչափով գրանցվել է ֆեռոմագնիսական ռեզոնանսային կլանում՝ ազոտով լեզիրված նանոգրաֆենային կլաստերներով ածխածնային կառուցվածքներում:

Աշխատանքի ծավալը

Ատենախոսությունը բաղկացած է Ներածությունից, 4 գլուխներից և Ամփոփումից, Հապավումների և Գրականության ցանկերից: Ատենախոսության ծավալը կազմում է 136 էջ, որը ներառում է 61 նկար և 12 աղյուսակ: Գրականության ցանկում բերված է 176 հղում:

Աշխատանքի ներկայացումը

Աշխատանքի արդյունքները ներկայացվել են՝ International Conference “Laser Physics” (2022թ., 2023թ.) Աշխարակ, Հայաստան, International Workshop “SpinS”

(2019թ.), *Դոկտրինա, Գերմանիա*, International Conference “Nanotech France 2015 Conference & Exhibition” (2015թ.) *Փարիզ, Ֆրանսիա*, International Conference “APS March Meeting”, (2017թ., 2018թ., 2019թ., 2020թ.) *Բոստոն, ԱՄՆ*, 2nd MaNaCa Workshop “Training Workshop & Summer School on Magnetic Nanohybrids for Cancer Therapy” (2020թ.), *Սալոնիկ, Հունաստան*, International Conference “APRICOT 2023” (2023), *Երևան, Հայաստան*, Online International Conference “IEEE Around-the-Clock Around-the-Globe Magnetism Conference” (2023) գիտաժողովներում: Արդյունքները պարբերաբար քննարկվել են ՖՀԻ-ի սեմինարներին:

Հրատարակությունները

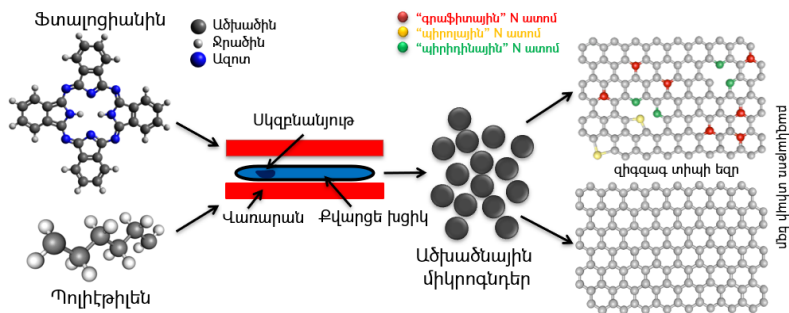
Ատենախոսության հիմնական արդյունքները հրատարակված են գրախոսվող ամսագրերի 8 հոդվածներում: Հրատարակված աշխատանքների ցուցակը ներկայացված է սեղմագրի վերջում:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ներածությունում հիմնավորված է աշխատանքի արդիականությունը, սահմանված է աշխատանքի նպատակը, ներկայացված են գիտական նորույթը և կիրառական նշանակությունը, թվարկված են պաշտպանության ներկայացված հիմնական դրույթները, բերված են աշխատության կառուցվածքը և ատենախոսության թեմայով հրատարակված աշխատանքների ցանկը:

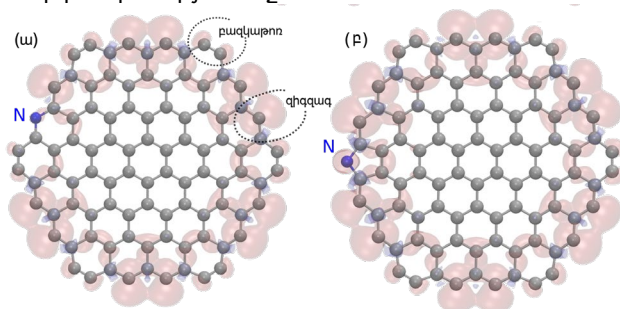
Գլուխ 1-ում ներկայացված է ատենախոսության թեմային վերաբերվող գրականության ակնարկը: Այն կազմված է 9 ենթագլխից և պարունակում է տեղեկություններ մագնիսական գերտաքացման մեխանիզմների, մագնիսական նանոմասնիկների բաղադրության և դրանց պատրաստման մեթոդների, ինչպես նաև դրանց առավելությունների ու թերությունների մասին: Հիմնավորված է ատենախոսության թեմայի ընտրությունը:

Գլուխ 2-ում ուսումնասիրվել են նանոգրաֆենային կլաստերներից բաղկացած ածխածնային միկրոգնդերի կառուցվածքը և մագնիսական հատկությունները՝ պարզելու համար դրանց հնարավոր ներդրումը հետագա մետաղ-ածխածնային նանոկոմպոզիտների մագնիսականության մեջ: Նկ. 1-ում սխեմատիկորեն ներկայացված է ածխածնային միկրոգնդերի պատրաստման սխեման անմետաղ ֆտալոցիանինի և պոլիէթիլենային փոշիների պինդֆազային պիրոլիզի եղանակով: Էլեկտրոնային մանրադիտման արդյունքում պարզվել է, որ սինթեզի արդյունքում առաջացած հոծ ածխածնային միկրոգնդերի չափերը փոփոխվում են 2–5 մկմ միջակայքում, որոնք բաղկացած են ուղիղ ու կորացած մի քանի շերտից կազմված նանոգրաֆենային կլաստերներից և ամորֆ ածխածնից: Կառուցվածքային ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ նանոգրաֆենի կլաստերների չափերը ընկած են 5–10 նմ միջակայքում:



Նկար 1. Անմետաղ ֆտալոցիանինի և պոլիէթիլենի պինդֆազային պիրոլիզում նանոգրաֆենների ստացման սխեման

Անմետաղ ֆտալոցիանինի պիրոլիզի արդյունքում ստացված $\text{SPc}(700)$ և $\text{SPc}(900)$ նմուշները պարունակում են համապատասխանաբար 4 և 1 ատ.% խառնուկային ազոտի ատոմներ, որոնք նանոգրաֆենում ունեն պիրոլային և պիրիդինային կոնֆիգուրացիաներ: Պիրոլային ազոտի բարձր կոնցենտրացիան նպաստում է ածխածնային նյութերի մագնիսական հատկությունների ուժեղացմանը, որը հաստատվել է խտության ֆունկցիոնալ տեսության (density functional theory-DFT) մոդելավորմամբ: Նկ.2-ում տրված է ազոտով լեզվրված ածխածնի 96 (C96) ատոմներից բաղկացած կլաստերի մագնիսացման խտության բաշխումը՝ պիրիդինային N-ը զիգզագ եզրում (նկ.2ա) և պիրոլային N-ը բազկաթռո եզրում (նկ.2բ): Պիրիդինային ազոտը նվազեցնում է մագնիսականությունը, իսկ պիրոլային ազոտը՝ մեծացնում: Պետք է նշել որ զիգզագ տիպի եզրային վիճակները նույնպես զգալի ներդրում ունեն կլաստերների մագնիսականության մեջ:

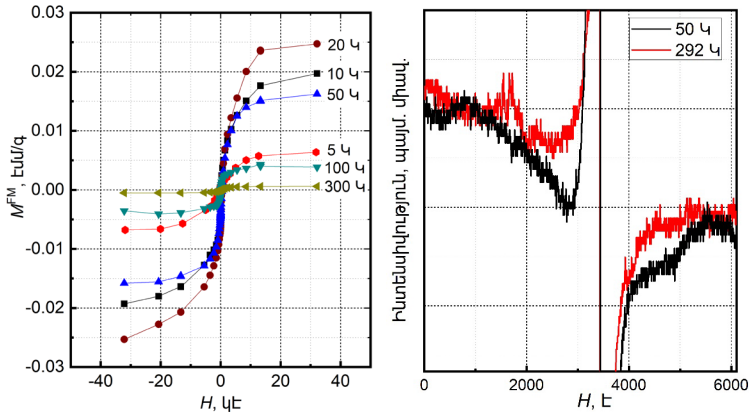


Նկար 2. C96 ածխածնային կլաստերում ազոտի մեկ ատոմի տեղակալմամբ առաջացած մագնիսացման խտության բաշխումը՝ ա. պիրիդինային N-ը զիգզագ եզրում, բ. պիրոլային N-ը բազկաթռո եզրում: Կարմիր և կապույտ մակերևույթները ցույց են տալիս մագնիսացման խտությունները համապատասխանաբար 0.01 և $-0.01 \mu_B/\text{a.u.}^3$ արժեքով (a.u.-ի շառավիղն է): Բազկաթռո և զիգզագ եզրային տիպերը առկա են բոլոր կառուցվածքներում և ցուցադրված են ա-ում:

Սինթեզված նմուշների մագնիսական չափումները կատարվել են ջերմաստիճանների 5–300 Կ տիրույթում և 0–90 կԷ լարվածությամբ արտաքին մագնիսական դաշտերում: Նմուշներում առկա են ոչ միայն պարամագնիսական և դիամագնիսական կարգավորվածություններ, այլ նաև թույլ ֆեռոմագնիսականություն, որն առավել նշանակալի է դառնում 20–50 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում: Ընդհանուր մագնիսացվածությունը հաշվարկվել է հետևյալ բանաձևով՝

$$M^{Tot}(H, T) = M^{FM}(H, T) + \chi^{Par}(T)H + \chi^{Dia}H \quad (1)$$

Նկ. 3ա-ում տրված կորերը ցույց են տալիս $S_{PC}(700)$ նմուշի $M^{FM} = M^{Tot} - \chi^{Par}H - \chi^{Dia}H$ ֆեռոմագնիսական բաղադրիչի դաշտային կախումները տարբեր ջերմաստիճաններում:

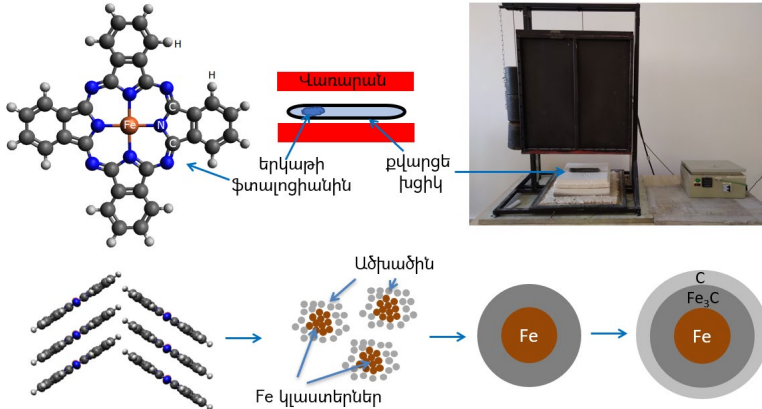


Նկար 3. $S_{PC}(700)$ նմուշի ա. M^{FM} ֆեռոմագնիսական բաղադրիչի կախումը մագնիսական դաշտի լարվածությունից $T = 5, 10, 20, 50, 100$ Կ ջերմաստիճաններում, բ. մագնիսական ռեզոնանսային սպեկտրները $T = 50$ Կ և 292 Կ ջերմաստիճաններում

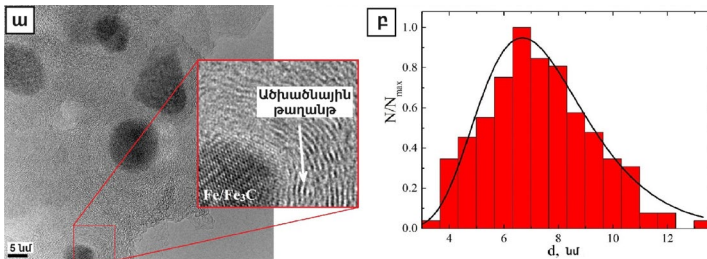
Աշխատանքի կարևոր արդյունքն է $S_{PC}(700)$ նմուշում, բացի ինտենսիվ ու չափազանց նեղ $g = 2$ -ին համապատասխանող էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսային ազդանշանից, 20–50 Կ ջերմաստիճանային միջակայքում լայն ֆեռոմագնիսական ռեզոնանսային կլանման ազդանշանի հայտնաբերումը, երբ M_S^{FM} -ի արժեքները նշանակալի են: Նկ. 3բ-ում տրված են $S_{PC}(700)$ նմուշի մագնիսական ռեզոնանսային ազդանշանները $T = 50$ Կ և 292 Կ ջերմաստիճաններում, որոնք չափվել են մագնիսական դաշտի 0–6500 է տիրույթում:

Այնուամենայնիվ, 20 Կ ջերմաստիճանում ստացված ֆեռոմագնիսական բաղադրիչի հագեցման մագնիսացվածությունը ($3 \cdot 10^{-2}$ էմմ/գ (emu/g), 1 էմմ/գ = 1 Ամ²/կգ) անհամեմատ փոքր է երկաթի ֆտալոցիանիդի պիրոլիզի արդյունքում ստացված Fe-Fe₃C@C նանոկոմպոզիտների ֆեռոմագնիսական ազդանշանից, ուստի ածխածնային մատրիցի մագնիսացվածությունը նանոկոմպոզիտների մագնիսական հատկությունները ուսումնասիրելիս անտեսվել է:

Գլուխ 3-ում ներկայացված են գրաֆիտանման ածխածնային մատրիցում տեղակայված երկաթի (Fe) միջուկով և ցեմենտիտի (Fe_3C) թաղանթով մազնիսական նանոմասնիկների սինթեզը, կառուցվածքային և մազնիսական հատկությունների համալիր ուսումնասիրությունների արդյունքները: $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ նանոմասնիկները ածխածնային մատրիցում սինթեզվել են երկաթի ֆտալոցիանինի ($\text{FeC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$) պինդֆազային պիրոլիզի եղանակով (նկ.4): Երկաթ-ցեմենտիտային նանոմասնիկներն ունեն լայն չափերի բաշխում, և դրանց տրամագիծը փոփոխվում է 5–50 նմ միջակայքում:



Նկար 4. Երկաթի ֆտալոցիանինի մոլեկուլի կառուցվածքը և նանոմասնիկների ձևավորման գծապատկերը

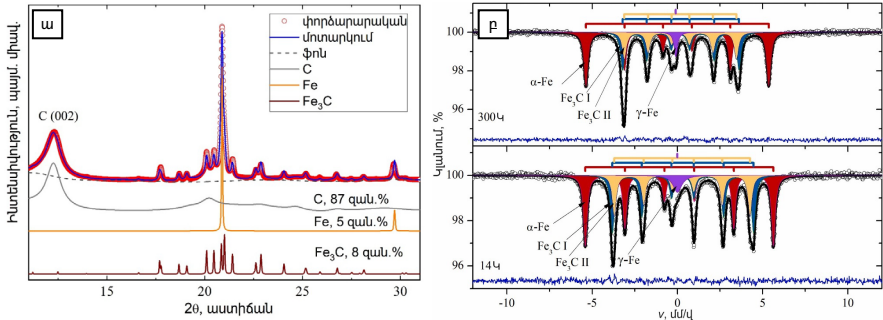


Նկար 5. S900/180 նանոկոմպոզիտի ա. ԲԼԼԷՄ պատկերը, բ. ածխածնի շերտով ծածկված գնդաձև $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ նանոմասնիկների չափերի բաշխման հիստոգրամը

Նկ. 5-ում տրված է 900 °C-ում և 180 րոպե ժամանակամիջոցում սինթեզված ($\text{Fe-Fe}_3\text{C}$)@C նանոկոմպոզիտի (S900/180) բարձր լուծաչափի լուսածրող էլեկտրոնային մանրադիտակի (ԲԼԼԷՄ) պատկերը (նկ. 5 ա):

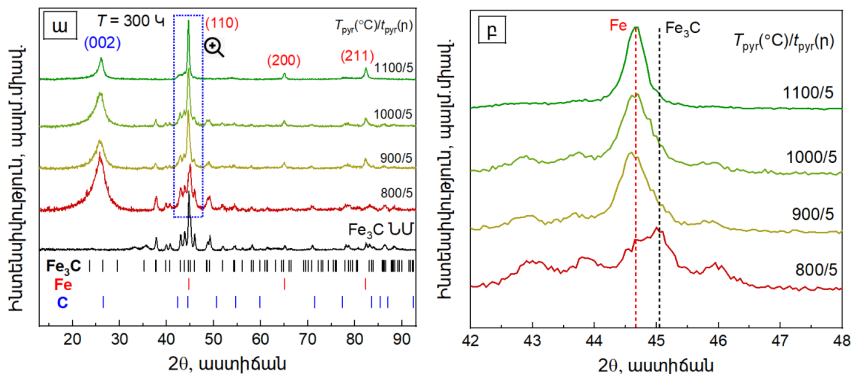
Fe-ի և Fe_3C -ի խտությունների մոտ արժեքները (համապատասխանաբար 7.87 և 7.64 գ/սմ³) հնարավորություն չեն տալիս տարբերակելու այդ ֆազերը, մինչդեռ ռենտգենյան ճառագայթների դիֆրակտային (ՌՃԴ) սպեկտրների ուղիղ-

վերլուծության և մյուսքառերյան սպեկտրների վերլուծության արդյունքները ցույց են տվել Fe-ի և Fe₃C-ի մասնաբաժինների իրար մոտ հարաբերակցություն՝ 40:60: Պետք է նշել, որ անկախ սինթեզի պայմաններից ածխածնի պարունակությունը բոլոր նմուշներում կազմում է շուրջ 87գան.%: Նկ. 6-ում տրված է S900/180 նանոկոմպոզիտի ՌՃԴ և մյոգքառերյան սպեկտրները:



Նկար 6. S900/180 նանոկոմպոզիտի ա. փորձարարական (կարմիր շրջանակներ) և մոտարկված (կապույտ գիծ) ՌՃԴ կորերը և բ. մյոսքառերյան սպեկտրները՝ չափված 14 Կ և 300 Կ ջերմաստիճաններում

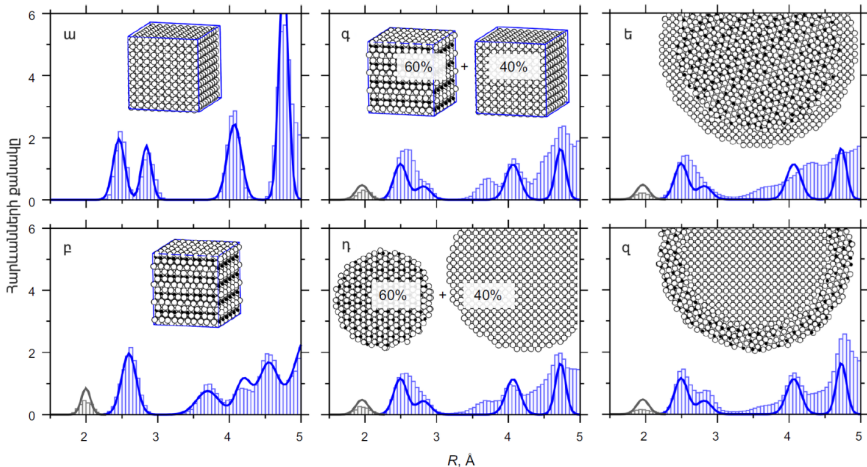
Fe³⁺ իոնների տեղային համաչափության և գերնուրբ մագնիսական դաշտի արժեքների տարբերությունները թույլ են տալիս եզրակացնել, որ Fe₃C-ի մեկ վեցյակը պատկանում է «միջուկ-թաղանթ» մասնիկների արտաքին շերտի ցեմենտիտին, մինչդեռ երկրորդ վեցյակը պատկանում է «միջուկ-թաղանթ» միջերեսի ցեմենտիտին (նկ. 6բ): Բաղադրիչների մակերեսների արժեքները մոտավորապես հավասար են համապատասխան ֆազում Fe իոնների կոնցենտրացիային: Հետևաբար՝ ցեմենտիտի շուրջ 23%-ը գտնվում է «միջուկ-թաղանթ» հպման մակերևույթին:



Նկար 7. ա. S800/5–S1100/5 նանոկոմպոզիտների ՌՃԴ կորերը (ստորին հատվածում բերված են էտալոնային սպեկտրները), բ. 42°–48° տիրույթի խոշորացված պատկերը:

Սինթեզված որոշ նանոկոմպոզիտների ՌԾԴ սպեկտրներ տրված են նկ. 7 ա-ում: α -Fe-ի ծավալային մասնաբաժինը 800 °C-ում սինթեզված նմուշի համար պիրոլիզի ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մեծանում է մոտավորապես գծայնորեն 0.4 %-ից մինչև 14 % պիրոլիզի 1100 °C ջերմաստիճանի դեպքում (նկ. 7 բ):

Նանոմասնիկներում երկաթի ատոմների ամենահավանական տեղայնացման տիրույթը բացահայտելու համար իրականացվել է ածխածնով պատված տարբեր չափերի և կառուցվածքների նանոմասնիկների մոլեկուլային դինամիկայի սիմուլյացիաներ (MD սիմուլյացիա): Փորձարարական երկաթի K-եզրի EXAFS-ի բազմաշերտ վերլուծության արդյունքում ստացված շառավղային բաշխման ֆունկցիաների (ՇԲՖ) համեմատությունը MD սիմուլյացիաներով ստացված ՇԲՖ-ների հետ կատարվել է մի շարք նանոմասնիկների մոդելների համար, մասնավորապես՝ երկաթ (Fe), ցեմենտիտ (Fe_3C), երկաթե միջուկ՝ ցեմենտիտի թաղանթով ($\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{C}$) և ցեմենտիտի միջուկ՝ երկաթե թաղանթով ($\text{Fe}_3\text{C}@\text{Fe}$):

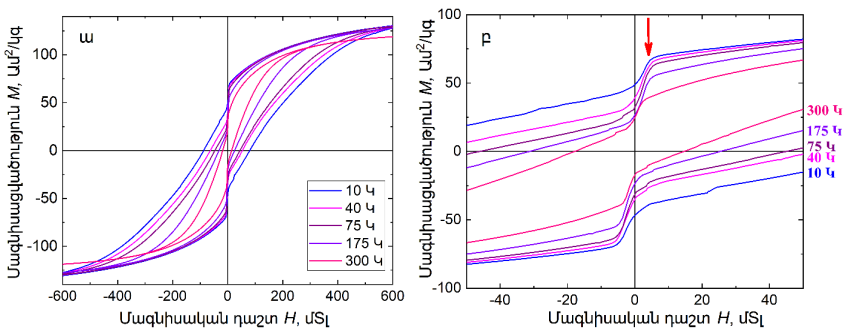


Նկար 8. EXAFS-ից (գծեր) և MD-ից ստացված (սյուներ) զույգ բաշխման ֆունկցիայի համեմատությունը, ա. երկաթի և բ. ցեմենտիտի ծավալային մասնիկների համար, գ-զ-ում համեմատված են ($\text{Fe-Fe}_3\text{C}$)@C նմուշի Fe K-EXAFS-ից ստացված ՇԲՖ-ն տարբեր մոդելային ՇԲՖ-ների հետ, որոնք համապատասխանում են գ. առանձին երկու ֆազերի զանգվածային նյութերին, դ. առանձին երկու ֆազերի նանոմասնիկներին, ե. $\text{Fe}_3\text{C}@\text{Fe}$ մասնիկին և զ. $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{C}$ մասնիկին:

EXAFS-ից և MD-ից ստացված ՇԲՖ-ների համեմատությունը նախ կիրառվել է α -երկաթի և ցեմենտիտի ծավալային նյութերի նկատմամբ: Նկ. 8ա-ից և բ-ից ակնհայտ է, որ ծավալային α -երկաթի և ցեմենտիտի՝ EXAFS-ից և MD-ից ստացված ՇԲՖ-ները համընկնում են լավագույն ձևով: Նկ. 8գ-զ-ում համեմատված են միաֆազ երկաթի և ցեմենտիտի մասնիկների խառնուրդների, ինչպես նաև

8 նմ ընդհանուր տրամագծով երկաթի և ցեմենտիտի 40:60 հարաբերակցությամբ «միջուկ-թաղանթ» մասնիկների մոդելների ՇԲՖ-ները EXAFS-ից ստացված ՇԲՖ-ի հետ: Նկ. 8գ-ե դիտարկված մոդելների ՇԲՖ-ները ակնհայտորեն տարբերվում է EXAFS-ից ստացված ՇԲՖ-ից: Վերջապես, նկ. 8գ-ից ակնհայտ է, որ Fe@Fe₃C «միջուկ-թաղանթ» մոդելը ամենալավն է նկարագրում փորձարարական տվյալները:

Հետագոտվել է նանոկոմպոզիտների մագնիսական հատկությունների փոփոխությունը՝ կախված պինդֆազային պիրոլիզի պայմաններից (պիրոլիզի ժամանակ՝ t_{pyr} և ջերմաստիճան՝ T_{pyr}): Նկ. 9-ում պատկերված են 10–300 Կ ջերմաստիճաններում գրանցված ± 3 Տլ կիրառված դաշտի պայմաններում Fe-Fe₃C նմուշի տիպիկ հիստերեզիսի բնութագրական օղակները թույլ դաշտերի տիրույթում: Մագնիսացվածության արժեքները նորմավորվել են Fe և Fe₃C երկու մասից բաղկացած մագնիսական ֆրակցիայի նկատմամբ: Fe-Fe₃C@C նմուշի $M(H)$ կորը դրսևորում են ֆեռոմագնիսականությանը բնորոշ վարքագիծ, իսկ հագեցման մագնիսացվածությունը՝ M_s , մնացորդային մագնիսացվածությունը՝ M_R և կոերցիտիվ ուժը՝ H_c , ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց նվազում են: Սինթեզված բոլոր (Fe-Fe₃C)@C նանոկոմպոզիտների մագնիսական բնութագրերը կախված պինդֆազային պիրոլիզի պայմաններից ամփոփված են Աղյուսակ 1-ում:



Նկար 9. ա. տարբեր ջերմաստիճաններում գրանցված մագնիսական հիստերեզի $M(H)$ կորեր, բ. թույլ դաշտերի տիրույթ՝ խոշորացված: Սլաքը ցույց է տալիս դաշտի այն արժեքը, որի դեպքում մագնիսականորեն փափուկ Fe միջուկի և մագնիսականորեն կոշտ Fe₃C թաղանթի փոխազդեցության հետևանքով տեղի է ունենում սպինի հակակոդմնորոշում:

Ուսումնասիրությունների արդյունքում գնահատվել են նաև նանոկոմպոզիտների հետևյալ մագնիսական բնութագրերը՝ 10 նմ-ից փոքր գերպարամագնիսական նանոմասնիկների համար բլոկավորման ջերմաստիճանը (T_B), մագնիսաբյուրեղական անիզոտրոպության էներգիայի հաստատունը (K) և միադոմեն մասնիկների միջին մագնիսական մոմենտը ($\bar{\mu}$):

Աղյուսակ 1.

Մագնիսական բնութագրերի փորձում չափված արժեքները 300 Կ ջերմաստիճանում

Նմուշների անվանումներ	M_s , Ամ ² /կգ	M_r , Ամ ² /կգ	M_r/M_s	H_c , մՏլ
Խումբ 1				
S700/30	103	26	0.25	22
S800/5	117	44	0.38	62
S850/5	123	39	0.32	47
S900/5	158	46	0.29	36
S1000/5	167	45	0.27	42
S1100/5	203	18	0.09	31
Խումբ 2				
S900/3	-	-	-	-
S900/5*	158	46	0.29	36
S900/180	125	25	0.2	18
S900/1020	147	4	0.03	13

* S900/5 նմուշը ընդհանուր է երկու խմբի համար:

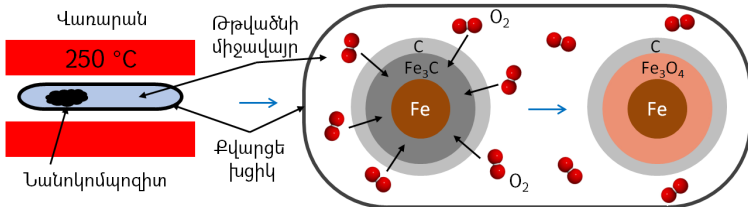
Կալորիմետրական եղանակով որոշվել են նանոկոմպոզիտների SLP -ի արժեքները և համեմատվել փոքր հիստերեզիսի օղակների կորուստների հետ: Ցույց է տրվել SLP -ի արժեքների անմիջական կապը մագնիսական բնութագրերի հետ: Սինթեզված (Fe-Fe₃C)@C նանոկոմպոզիտների 1մգ/մլ կոնցենտրացիայով ջրային կախույթների մագնիսական գերտաքացման հետազոտություններում առավելագույն կորուստների տեսակարար հզորության SLP գործակցի արժեք՝ 419 Վտ/գ, գրանցվել է պիրոլիզի 900 °C ջերմաստիճանի և 5 ռ տևողությամբ նմուշում՝ 375 կՀց հաճախությամբ և 60 մՏլ լայնությամբ մագնիսական դաշտում:

Տաքացման առավել բարձր արդյունավետությամբ (419 Վտ/գ) նմուշի համար իրականացվել է կենսահամատեղելիության փորձարկումներ էրիթրոցիտների քայքայման արդյունքների վերլուծության եղանակով: Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ նանոկոմպոզիտն ունի 5% ից փոքր հեմոլիտային ազդեցություն:

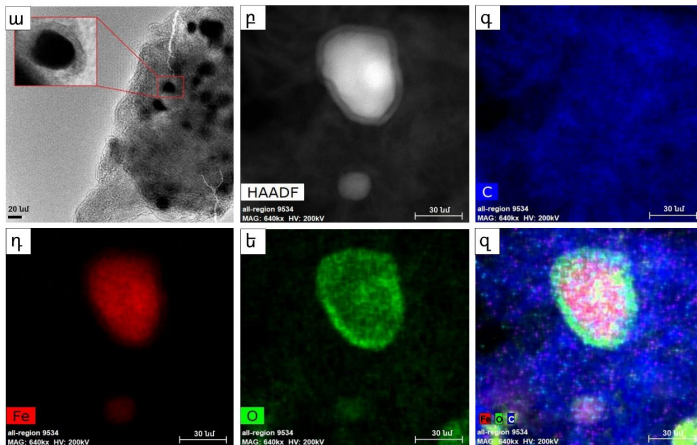
Ամփոփելով արդյունքները՝ կարելի է պնդել, որ պինդֆազային պիրոլիզը հնարավորություն է տալիս սինթեզելու «միջուկ-թաղանթ» կառուցվածքով մագնիսական նանոմասնիկներ, ընդ որում, փոխելով պիրոլիզի պայմանները, կարելի է նանոկոմպոզիտներում փոխել երկաթ-ցեմենտի պարաբերակցությունը և սրանալ ցանկալի մագնիսական պարամետրերով (M_s , M_r , H_c) նանոմասնիկներ:

Գլուխ 4-ում ուսումնասիրվել և համեմատվել են թթվաձնային միջավայրում մասնակի (Fe-Fe₃O₄@C) և լրիվ (Fe₃O₄@C) օքսիդացված նանոկոմպոզիտների կառուցվածքային և մագնիսական հատկությունները նախապես սինթեզված (Fe@C) նանոկոմպոզիտների նկատմամբ: Առաջին փուլում սինթեզվել են երկաթ-ածխածին «միջուկ-թաղանթ» կառուցվածքով նանոմասնիկներ (Fe@C), երկրորդ

փուլում «միջուկ-թաղանթ» կառուցվածքով նանոմասնիկներ ստանալու նպատակով թթվածնային միջավայրում օքսիդացվել է նանոմասնիկների մակերևույթը ($\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$), միևնույն ժամանակ պահպանելով ածխածնային թաղանթը: Նմուշները համարակալվել են հետևյալ կերպ՝ S1-(Fe@C), S2-($\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$), S3-($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$): Նանոմասնիկների օքսիդացման սխեման պատկերված է նկ. 10-ում:



Նկար 10. Նանոմասնիկների օքսիդացման սխեման



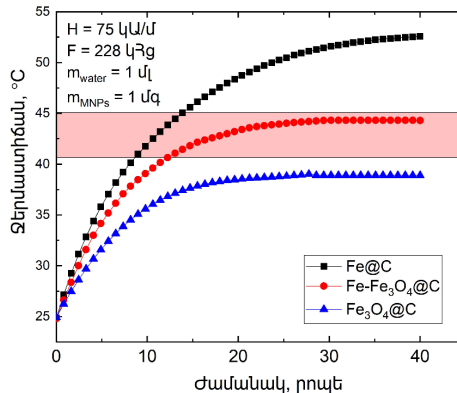
Նկար 11. ա. $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ նանոկոմպոզիտի ԼԷՄ պատկերը, բ. ընտրված $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ նանոմասնիկների HAADF-STEM պատկերը, գ-զ. տարրական քարտեզագրում

Սինթեզված նմուշները օդում կայուն փոշիներ են, որոնք բաղկացած երկաթի հիմքով նանոմասնիկներից և բաշխված են ածխածնային մատրիցում: Նկ. 11-ում ներկայացված է նանոկոմպոզիտի ԼԷՄ պատկերը: Նկ. 11ա-ի ներդիրը ցույց է տալիս, որ $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ նանոմասնիկները ծածկված են գրաֆիտանման ածխածնային թաղանթով: Ստացված նանոմասնիկների կառուցվածքն ուսումնասիրելու համար հանվել են HAADF-STEM (High-angle annular dark-field) էլեկտրոնային պատկերներ տարրային քարտեզագրմամբ: Նկ. 11բ-ում ներկայացված է ընտրված մեկ նանոմասնիկի HAADF-STEM պատկերը: Ուժեղ պայծառությամբ նանոմասնիկի միջուկի հատվածը համապատասխանում է ծանր տարրին՝ երկաթին (Fe), իսկ թաղանթի հատվածի թույլ պայծառությունը համապատասխանում է ավելի թեթև

տարրին՝ թթվածին (O): Նկ. 11 գ-զ պատկերները ցույց են տալիս ածխածնային մատրիցում $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ նանոմասնիկի Fe, O և C առանձին տարրերի քիմիական պատկերները: Ինչպես երևում է, երկաթը տեղայնացված է միջուկի զոտում (նկ. 11 դ), իսկ թթվածինը՝ երկաթի շուրջը՝ թաղանթի տեսքով (նկ. 11 ե): Նանոմասնիկի և վերադրված նկ.11զ պատկերները հստակ վկայում են 3–5 նմ հաստությամբ թաղանթով $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետությունը:

Ստացված նանոկոմպոզիտների ռենտգենյան դիֆրակցիայի ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ նմուշները հիմնականում կազմված են ածխածնից, երկաթից և մագնետիտից: Առկա են նաև համեմատաբար փոքր քանակությամբ ցեմենտիտ և հեմատիտ:

Համեմատվել են տարբեր աստիճանի օքսիդացված նանոմասնիկների հազեցման մագնիսացվածության (M_s) և մագնիսաբյուրեղային անիզոտրոպության հաստատունի (K) արժեքները, որոնք Fe@C , $(\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4)\text{@C}$ և $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ նմուշների համար սեյակային ջերմաստիճանում ունեն 186, 98, 57 էմ/գ և 7.2×10^6 , 3.13×10^6 , 2.63×10^6 էրգ/սմ³ արժեքներ:



Նկար 12. Fe@C , $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ և $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ նմուշների տաքացման ջերմաստիճանների կախումները ժամանակից 75 կԱմ / 228 կՀց մագնիսական դաշտում

Ուսումնասիրվել է սինթեզված նանոկոմպոզիտների 1 մգ/մլ կոնցենտրացիայով կախությամբ տաքացման արդյունավետությունները 75 կԱ/մ լայնությով և 228 կՀց հաճախությամբ մագնիսական դաշտում: Երեք կախությամբ տաքացման կորերը ներկայացված են նկ. 12-ում: Ընդգծված միջակայքը համապատասխանում է այն ջերմաստիճանային պատուհանին, որն օգտագործվում է մագնիսական գերտաքացման մեջ: Ակնհայտ է, որ երեք նմուշները համեմատելիս երկաթի օքսիդացման աստիճանի աճը հանգեցնում է նմուշի տաքացման նվազմանը: $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ նմուշը հասնում է հազեցման մոտավորապես 45 °C ջերմաստիճանում, որը մագնիսական գերտաքացման համար նախընտրելի ջերմաստիճանն է: Ստացած ջերմաստիճանային կորերից հաշվարկվել են SLP գործակցի արժեքները՝ օգտագործելով տաքացման կորի

սկզբնական թեքության $\Delta T/\Delta t$ արագությունը: Fe@C , $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ և $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ նմուշների SLP գործակիցների հաշվարկված արժեքներն են 215, 174 և 124 Վտ/գ : Այսպիսի վարքը վկայում է, որ երկաթի օքսիդացման աստիճանի մեծացմանը զուգընթաց SLP գործակցի արժեքը նվազում է:

Ամփոփելով փորձնական արդյունքներն ու տեսական գնահատականները, կարելի է եզրակացնել, որ Fe@C նանոմասնիկների աստիճանաբար օքսիդացումը հանգեցնում է ինչպես մագնիսաբյուրեղային անիզոտրոպության K հաստատունի, այնպես էլ M_s հագեցման մագնիսացվածության նվազման: Չնայած այս երկու բնութագրերը տարբեր կերպ են ազդում SLP գործակցի վրա, դրանց միաժամանակյա նվազումը հանգեցնում է վերջինիս նվազման:

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Ստորև ներկայացված են ատենախոսության շրջանակներում կատարված հետազոտությունների հիմնական այդյունքները, որոնք արտացոլում են թեմայի արդիականությունը, գիտական նորույթը, ինչպես նաև կիրառական նշանակությունը:

1. Սինթեզվել են նանոգրաֆենային կլաստերներով ածխածնային միկրոգնդեր՝ լեզիրված ազոտի (խառնուկային) ատոմներով: Հայտնաբերվել է թույլ ֆեռոմագնիսականություն ցածրջերմաստիճանային տիրույթում՝ պայմանավորված նանոգրաֆենի մագնիսական զիզգագ եզրերի սպիններով, ինչպես նաև խառնուկային ազոտի ատոմների պիրոլիտային և պիրիդինային կոնֆիգուրացիաներով: Առաջին անգամ նանոգրաֆենի վրա հիմնված կառուցվածքներում գրանցվել է ֆեռոմագնիսական ռեզոնանսային կլանում:
2. Մշակվել է երկաթի ֆտալոցիանիդի ($\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$) պինդֆազային պիրոլիզի մեթոդ, որը հնարավորություն է տալիս ստանալու գրաֆիտանման ածխածնային պատիճով ինչպես երկաթի (Fe) և ցեմենտիտի (Fe_3C) մագնիսական նանոմասնիկներ, այնպես էլ երկաթ-ցեմենտիտային ($\text{Fe@Fe}_3\text{C}$) երկմետաղ նանոմասնիկներ: Ցույց է տրվել, որ պիրոլիզի ջերմաստիճանի փոփոխությունը ($700 - 1100^\circ\text{C}$) էականորեն ազդում է $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ նանոմասնիկների բաղադրության վրա, իսկ պիրոլիզի տևողության փոփոխությունը ($3 - 1020$ ր)՝ մասնիկների միջին չափերի վրա:
3. EXAFS անալիզի և ռեակտիվ ուժի դաշտի՝ մոլեկուլային դինամիկ սիմուլյացիայի համադրությամբ հաշվարկված շառավղային բախշման ֆունկցիաների համեմատությունը ցույց է տվել, որ դիտարկված $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ երկմետաղ նանոմասնիկները ունեն «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետություն՝ Fe միջուկով և Fe_3C թաղանթով:
4. Մյուսբաուերյան սպեկտրադիտման արդյունքների վերլուծությունից պարզվել է, որ $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ (40:60 քաշային հարաբերությամբ) «միջուկ-թաղանթ» նանոմասնիկների միջֆազային սպինային շերտը պայմանավորված է հիմնականում ցեմենտիտով և կազմում է ընդհանուր ցեմենտիտի 23%:
5. $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ (40:60 քաշային հարաբերությամբ) նանոմասնիկների մագնիսացվածության՝ մագնիսական դաշտի լարվածությունից կախումները $10-300$ Կ ջերմաստիճանային տիրույթում ցուցաբերել են մագնիսացման կտրուկ թռիչք

կիրառված թույլ դաշտերում, որը կարող է պայմանավորված լինել Fe-Fe₃C նանոմասնիկների «միջուկ-թաղանթ» կառուցվածքով:

6. Սինթեզված (Fe-Fe₃C)@C նանոկոմպոզիտների 1մգ/մլ կոնցենտրացիայով ջրային կախույթների մագնիսական գերտաքացման հետազոտություններում առավելագույն կորուստների տեսակարար հզորության SLP գործակցի արժեք՝ 419 Վտ/գ, գրանցվել է պիրոլիզի 900 °C ջերմաստիճանի և 5 ր տևողությամբ նմուշում՝ 375 կՀց հաճախությամբ և 60 մՏլ լայնությամբ մագնիսական դաշտում:
7. Հեմոլիզի վերլուծության ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ (Fe-Fe₃C)@C նանոկոմպոզիտները ունեն ցածր հեմոլիտային ռեակցիա (< 5%) փորձարկված 60 մկգ/մլ և 250 մկգ/մլ կոնցենտրացիաների դեպքում, որը վկայում է նանոկոմպոզիտների կենսահամատեղելիության մասին:
8. Մշակվել է Fe@C նանոմասնիկների օքսիդացման մեթոդ՝ առանց վնասելու գրաֆիտանման ածխածնային պատիճը, Fe₃O₄@C և երկմետաղ Fe-Fe₃O₄@C «միջուկ-թաղանթ» ճարտարապետությամբ մագնիսական նանոմասնիկներ ստանալու համար:
9. Ցույց է տրվել, որ օքսիդացմանը զուգընթաց, բացի հագեցման մագնիսացվածության նվազումից, նվազում է նաև մագնիսաբյուրեղային անիզոտրոպության գործակիցը:
10. Ցույց է տրվել, որ մագնիսական ինդուկցիոն տաքացման դեպքում SLP գործակցի արժեքը նվազում է Fe@C նանոմասնիկների օքսիդացմանը զուգընթաց, որը պայմանավորված է մագնիսաբյուրեղային անիզոտրոպության գործակցի նվազմամբ:

Հղված աղբյուրների ցուցակ

1. N.R. Datta, S.G. Ordóñez, U.S. Gaipl, M.M. Paulides, H. Crezee, J. Gellermann, D. Marder, E. Puric, S. Bodis, Local hyperthermia combined with radiotherapy and/or chemotherapy: Recent advances and promises for the future, **Cancer Treatment Reviews** 41 (2015) 742–753.
2. P. Wust, B. Hildebrandt, G. Sreenivasa, B. Rau, J. Gellermann, H. Riess, R. Felix, P. Schlag, Hyperthermia in combined treatment of cancer, **The Lancet Oncology** 3 (2002) 487–497.
3. A. Figuerola, R. Di Corato, L. Manna, T. Pellegrino, From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications, **Pharmacological Research** 62 (2010) 126–143.
4. R. Hergt, W. Andrä, Magnetic Hyperthermia and Thermoablation, in: W. Andrä, H. Nowak (Eds.), *Magnetism in Medicine*, 1st ed., Wiley, 2006: pp. 550–570.
5. S. Dutz, R. Hergt, Magnetic particle hyperthermia—a promising tumour therapy?, **Nanotechnology** 25 (2014) 452001.
6. F. Shubitidze, K. Kekalo, R. Stigliano, I. Baker, Magnetic nanoparticles with high specific absorption rate of electromagnetic energy at low field strength for hyperthermia therapy, **Journal of Applied Physics** 117 (2015) 094302.

7. M. Wabler, W. Zhu, M. Hedayati, A. Attaluri, H. Zhou, J. Mihaloc, A. Geyh, T. L. DeWeese, R. Ivkov, and D. Artemov, **Int. J. Hyperthermia** 30 (2014) 192.
8. M. Angelakeris, Zi-AnLi, M. Hilgendorff, K. Simeonidis, D. Sakellari, M. Filippousi, H. Tian, G. Van Tendeloo, M. Spasova, M. Acet, M. Farle, **JMMM**, 381 (2015) 179.
9. C. G. Hadjipanayis, M. J. Bonder, S. Balakrishnan, X. Wang, H. Mao, and G. C. Hadjipanayis, **Small**, 4 (2008) 1925.
10. R. Hergt, S. Dutz, R. Muller and M. Zeisberger, **J. Phys.: Condens. Matter**, 18 (2006) S2919.
11. H. S. Huang and J. F. Hainfeld, **International Journal of Nanomedicine**, 8 (2013) 2521.

Հրատարակած աշխատանքների ցուցակ

1. Gyulasaryan, H.; Kuzanyan, A.; Manukyan, A.; Mukasyan, A. S. Combustion Synthesis of Magnetic Nanomaterials for Biomedical Applications. **Nanomaterials** 2023, 13 (13), 1902.
2. Manukyan, A.; Gyulasaryan, H.; Kocharian, A.; Oyala, P.; Chumakov, R.; Avramenko, M.; Sanchez, C.; Bernal, O. O.; Bugaev, L.; Sharoyan, E. Structure and Magnetism of Few-Layer Nanographene Clusters in Carbon Microspheres. **J. Phys. Chem. C** 2022, 126 (1), 493–504.
3. Gyulasaryan, H.; Tolchina, D. B.; Avakyan, L. A.; Srabionyan, V. V.; Bugaev, L. A.; Kozakov, A. T.; Nikolskiy, A. V.; Mikheykin, A. S.; Pankov, I. V.; Tsaturyan, A. A.; Emelyanov, A. V.; et al. Graphene Clusters in Carbon: Structural Features and Magnetic Properties. **Applied Surface Science** 2025, 687, 162284.
4. Avakyan, L.; Manukyan, A.; Bogdan, A.; Gyulasaryan, H.; Coutinho, J.; Paramonova, E.; Sukharina, G.; Srabionyan, V.; Sharoyan, E.; Bugaev, L. Synthesis and Structural Characterization of Iron-Cementite Nanoparticles Encapsulated in Carbon Matrix. **J. Nanopart. Res.** 2020, 22 (1), 30.
5. Gyulasaryan, H.; Avakyan, L.; Emelyanov, A.; Sisakyan, N.; Kubrin, S.; Srabionyan, V.; Ovcharov, A.; Dannangoda, C.; Bugaev, L.; Sharoyan, E.; Angelakeris, M.; Farle, M.; Spasova, M.; Martirosyan, K.; Manukyan, A. Iron-Cementite Nanoparticles in Carbon Matrix: Synthesis, Structure and Magnetic Properties. **JMMM** 2022, 559, 169503.
6. Papadopoulou, E.; Tetos, N.; Gyulasaryan, H.; Chilingaryan, G.; Ginoyan, A.; Manukyan, A.; Angelakeris, M.; Farle, M.; Spasova, M. Structural and Magnetic Properties of Carbon-Encapsulated Fe/Fe₃C Nanoparticles. **Nano-Struct. & Nano-Objects.** 2023, 34, 100959.
7. Gyulasaryan, H. T. Analysis of the Magnetic Characteristics of Single-Domain Ferromagnetic and Superparamagnetic Nanoparticles in a Ni@C Nanocomposite. **J. Contemp. Phys.** 2023, 58 (3), 282–286.
8. Gyulasaryan, A. T.; Castillo, K. A.; Bernal, O. O.; Kocharian, A. N.; Sisakyan, N.; Chilingaryan, G. K.; Veligzhanin, A. A.; Gray, J. L.; Sharoyan, E. G.; Manukyan, A. S. Synthesis and Structure of Fe-Fe₃O₄ Nanoparticles with “Core-Shell” Architecture Capsulated in a Graphite-Like Carbon Matrix. **J. Contemp. Phys.** 2021, 56 (2), 150–153.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ниже представлены основные результаты исследования диссертационной работы, которые отражают ее актуальность, научную новизну и практическую значимость:

1. Синтезированы углеродные микросферы с нанографеновыми кластерами, легированные атомами азота, которые обнаруживают слабый ферромагнетизм в области низких температур. Показано, что этот эффект связан с влиянием зигзагообразных краевых участков нанографена, а также с пиролитическими и пиридиновыми конфигурациями легирующих атомов азота. Впервые было обнаружено ферромагнитное резонансное поглощение в нанографеновых структурах.
2. Разработан метод твердофазного пиролиза фталоцианина железа ($\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$), позволяющий получать наночастицы железа (Fe), цементита (Fe_3C) и биметаллические наночастицы Fe– Fe_3C с углеродной оболочкой. Установлено, что температура пиролиза (700–1100°C) существенно влияет на фазовый состав наночастиц, а продолжительность пиролиза (3–1020 минут) – на их размер.
3. Сравнительный анализ функций радиального распределения элементов, полученных с помощью анализа EXAFS, в сочетании с результатами молекулярно динамического моделирования, показали, что синтезированные биметаллические наночастицы Fe– Fe_3C обладают архитектурой ядро–оболочка с ядром Fe и оболочкой Fe_3C .
4. Анализ данных мёссбауэровской спектроскопии показал, что интерфейсный спиновый слой на границе Fe– Fe_3C в основном состоит из цементита и составляет приблизительно 23% от общего содержания этой фазы
5. Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля в температурном диапазоне 10–300 К для образца Fe@ Fe_3C (с массовым соотношением 40:60) показала резкий скачок намагниченности при слабых приложенных полях, что связано с архитектурой «ядро–оболочка» наночастиц Fe– Fe_3C .
6. Измерения магнитного нагрева водных суспензий синтезированных нанокмпозитов (Fe– Fe_3C)@C при концентрации 1 мг/мл в переменном магнитном поле с частотой 375 кГц и амплитудой 60 мТл, показали

максимальное значение удельной мощности потерь (SLP) - 419 Вт/г для образца, подвергнутого пиролизу при температуре 900 °С в течение 5 минут.

7. Исследования по анализу гемолиза показали, что нанокompозиты (Fe-Fe₃C)@C имеют низкую (< 5%) гемолитическую реакцию при концентрациях 60 мкг/мл и 250 мкг/мл, что свидетельствует о хорошей биосовместимости нанокompозитов.
8. Разработан метод окисления наночастиц Fe@C без повреждения углеродной оболочки, что позволило создать магнитные наночастицы с архитектурой ядро-оболочка Fe₃O₄@C и Fe-Fe₃O₄@C.
9. Показано, что в результате окисления помимо снижения намагниченности насыщения также происходит уменьшение коэффициента магнитокристаллической анизотропии.
10. Показано, что при магнитоиндукционном нагреве значение SLP уменьшается по мере окисления наночастиц Fe@C, что связано в первую очередь с уменьшением константы магнитокристаллической анизотропии.

SUMMARY

Below are presented the main results of the research conducted within the framework of the dissertation, which reflect the relevance, scientific novelty, as well as practical significance of the topic.

1. Carbon microspheres containing nanographene clusters doped with nitrogen atoms have been synthesized. Weak ferromagnetism was observed at low temperatures, attributed to magnetic zigzag edge spins of nanographene, as well as to pyrrolic and pyridinic configurations of the dopant nitrogen atoms. Additionally, ferromagnetic resonance absorption in nanographene-based structures was recorded for the first time.
2. A solid-state pyrolysis method for iron phthalocyanine ($\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$) has been developed, enabling the synthesis of magnetic iron (Fe), cementite (Fe_3C) nanoparticles, and bimetallic Fe– Fe_3C nanoparticles with a graphite-like carbon shell. It has been demonstrated that pyrolysis temperature (700–1100 °C) significantly influences the composition of Fe– Fe_3C nanoparticles, while pyrolysis duration (3–1020 minutes) affects their average particle size.
3. Comparison of radial distribution functions obtained through EXAFS analysis combined with reactive force field molecular dynamics simulations revealed that the observed bimetallic Fe– Fe_3C nanoparticles possess a core–shell architecture, with an Fe core and an Fe_3C shell.
4. Mössbauer spectroscopy analysis indicated that the interfacial spin layer in Fe– Fe_3C core–shell nanoparticles (with a 40:60 mass ratio) primarily consists of cementite, accounting for approximately 23% of the total cementite content.
5. The field dependence of magnetization in the Fe– Fe_3C (40:60 mass ratio) sample, measured between 10–300 K, exhibited a sharp increase in magnetization under weak applied fields, likely due to the core–shell structure of the nanoparticles.
6. Magnetic heating studies of aqueous suspensions of (Fe– Fe_3C)@C nanocomposites at a concentration of 1 mg/mL showed a maximum specific loss power (SLP) of 419 W/g for samples pyrolyzed at 900 °C for 5 minutes, under an alternating magnetic field of 375 kHz frequency and 60 mT amplitude.

7. Hemolysis assays demonstrated that (Fe–Fe₃C)@C nanocomposites exhibit low hemolytic activity (< 5%) at tested concentrations of 60 µg/mL and 250 µg/mL, indicating good biocompatibility.
8. A method has been developed to oxidize Fe@C nanoparticles without damaging their graphite-like carbon shell, enabling the creation of magnetic nanoparticles with Fe₃O₄@C and bimetallic Fe–Fe₃O₄@C core–shell architectures.
9. It has been shown that oxidation not only reduces the saturation magnetization but also decreases the magnetocrystalline anisotropy constant.
10. During magnetic induction heating, the SLP decreases with the oxidation of Fe@C nanoparticles, primarily due to the reduction in the magnetocrystalline anisotropy constant.

