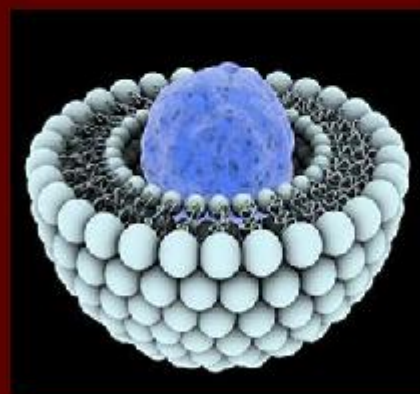
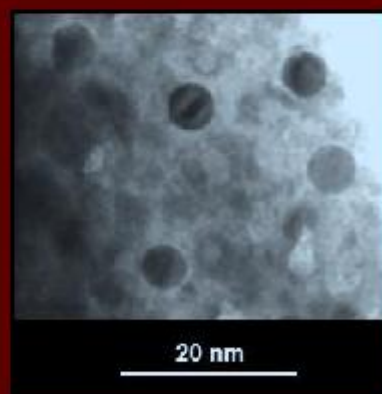


CONF. DR. CAIZER COSTICĂ

TEZĂ DE ABILITARE

*Proprietăți magnetice ale nanoparticulelor
și nanocompozitelor ferimagnetice
cu aplicație în bionanotehnologie*



- 2015 -

CONF. DR. CAIZER COSTICĂ

TEZĂ DE ABILITARE

***Proprietăți magnetice ale nanoparticulelor
și nanocompozitelor ferimagnetice
cu aplicație în bionanotehnologie***

- 2015 -

Imagini copertă:

Nanoparticule de ferită Ni-Zn în matrice de silice amorfă (nanocompozit ferimagnetic) (C. Caizer, in: M. Stefanescu, C. Caizer, *et. al.*, Acta Mater., 54 (2006) 1249; © Acta Materialia Inc. Published by ELSEVIER);

Nanoparticulă încapsulată în lipozom (C. Caizer, Bioelectromagnetism, Ed. Eurobit, Timișoara, 2013; © CNRS Photothèque/SAGASCIENCE/CAILLAUD François).

CUPRINS

REZUMAT (7)

CAPITOLUL I. Realizări profesionale, științifice și academice (11)

I.1. Realizări științifice (11)

I.1.1. Rezultate științifice obținute și publicate în lucrări ISI (13)

I.1.1.1. Dependența de temperatură a magnetizării de saturație a nanoparticulelor de $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ surfactate cu acid oleic (13)

I.1.1.2. Relaxarea magnetică în sisteme de nanoparticule (21)

I.1.1.2.1. Efectul amplitudinii câmpului magnetic asupra relaxării termice a magnetizării în sisteme de nanoparticule aliniat de Fe_3O_4 surfactate (21)

I.1.1.2.2. Relaxarea/stabilitatea magnetizării în nanoparticule de ferită de Co dispersate în silice amorfă (33)

I.1.1.3. Anizotropia magnetică a nanoparticulelor de $(\text{Zn}_{0,15}\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4)_\gamma$ înglobate în matrice amorfă de $(\text{SiO}_2)_{(1-\gamma)}$ ($\gamma = 0,15$) (42)

I.1.1.4. Proprietăți magnetice ale nanocompozitelor ferimagnetice de $x(\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)(\text{SiO}_2)$ ($x = 5 - 65\%$) obținute prin metoda sol-gel hibridă (50)

I.1.1.5. Comportarea magnetică a nanoparticulelor de $\text{Co}_\delta\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ($\delta = 0,02 - 1,5$) sintetizate prin metoda descompunerii combinațiilor complexe (72)

I.1.2. Realizări în proiecte de cercetare științifică (81)

I.1.3. Direcții de cercetare/dezvoltare științifică (93)

I.1.4. Dezvoltarea/înființarea de laboratoare de cercetare științifică (94)

I.1.5. Cărți științifice publicate (95)

I.1.6. Vizibilitatea/recunoașterea internațională a realizărilor științifice (102)

I.2. Realizări profesionale și academice (105)

I.2.1. Evoluția profesională și academică (107)

I.2.2. Realizări academice (108)

I.2.3. Cursuri universitare publicate (110)

I.2.3. Programe de formare profesională (120)

CAPITOLUL II. Planuri de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice (121)

II.1. Planuri de evoluție și dezvoltare a carierei științifice (121)

- II.1.1. Problematika cercetării științifice viitoare (121)
- II.1.2. Direcții viitoare de cercetare/dezvoltare științifică (125)
- II.1.3. Dezvoltarea/înființarea de laboratoare/centre de cercetare științifică (126)
- II.1.4. Cărți/capitole în cărți/review-uri/lucrări ISI (127)
- II.1.5. Conferințe științifice invitate (128)
- II.1.6. Colaborări/parteneriate durabile în cercetare științifică (128)
- II.1.7. Participări în proiecte de cercetare științifică în calitate de director (128)
- II.1.8. Organizarea de conferințe științifice naționale/internaționale de prestigiu, workshop-uri, școli de vară (129)

II.2. Planuri de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale și academice (130)

- II.2.1. Dezvoltarea carierei profesionale și academice (130)
- II.2.2. Direcții viitoare didactice de predare (130)
- II.2.3. Dezvoltarea/înființarea de laboratoare didactice (130)
- II.2.4. Conceperea și realizarea unor lucrări noi de laborator (130)
- II.2.5. Cursuri ce vor fi publicate în viitorul apropiat (131)
- II.2.6. Dezvoltarea/înființarea de mastere (131)
- II.2.7. Școli de vară didactice (131)
- II.2.8. Programe de perfecționare și mobilități didactice (131)

CAPITOLUL III. Bibliografie (133)

ANEXĂ. Lista lucrărilor, inclusiv a celor din proiecte de cercetare științifică conduse ca director, din perioada postdoctorală (161)

Anexa I. Legea în $T^{3/2}$ propusă pentru variația magnetizării de saturație cu temperatura a nanoparticulelor de $Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ surfactate cu acid oleic (175)

Anexa II. Câmpul de prag și timpul de măsură în cazul relaxării magnetizării în nanoparticule aliniate, în câmp magnetic alternativ (armonic) de amplitudine mare (182)

Anexa III. Spectrul de rezonanță ferimagnetică (FMR) a nanocompozitelor $(Zn_{0.15}Ni_{0.85}Fe_2O_4)_{0.15}/(SiO_2)_{0.85}$ (185)

REZUMAT

Teza de abilitare conține realizările mele profesionale, științifice și academice, obținute în perioada postdoctorală, sistematizate pe direcții tematice, și planul de evoluție și dezvoltare a carierei mele viitoare. În teză sunt prezentate mai întâi realizările științifice, care reflectă rezultatele obținute în cercetare, în domeniul meu de interes, respectiv al *proprietăților magnetice ale nanomaterialelor ferimagnetice avansate (nanoparticule, nanocompozite, nanofluide, bionanoparticule/bionanocompozite ferimagnetice, cu aplicații în bionanotehnologie)*. Rezultatele obținute au fost publicate în lucrări ISI Thomson Reuters-Web of Science, cu factori de impact (ISI) de până la 4,293 și scoruri relative de influență (RIS) de până la 10,440.

Studiul sistematic al proprietăților magnetice ale acestor nanosisteme magnetice (comportarea magnetică în câmp extern și cu temperatura, variația mărimilor magnetice de interes cu mărimea nanoparticulelor, relaxarea/stabilitatea magnetizării, comportarea superparamagnetică etc.), cu mare potențial aplicativ în nanotehnologie și bionanotehnologie, a început din timpul doctoratului meu, și a continuat apoi după anul 2003, prin contribuțiile aduse la dezvoltarea domeniului, prezentate parțial și în această teză de abilitare.

Cunoașterea proprietăților magnetice ale acestor nanomateriale constituie o problemă actuală de mare interes științific, atât în cercetarea fundamentală, cât și în cea aplicativă, datorită proprietăților lor sensibil diferite de cele ale materialului *masiv* corespunzător, ceea ce deschide *noi direcții de cercetare în domeniu, cu mare potențial aplicativ*.

Nanosistemele ferimagnetice, ale căror proprietăți magnetice au fost studiate (parțial) în perioada postdoctorală, au fost unele *ferite spinelice* sub forma de *nanoparticule, surfactate* sau *nu, moi* sau *dure* magnetic (ex. Fe_3O_4 , $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Mn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_8\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$), *dispersate în diferite medii/matrici*: solide (matrice de silice ($x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)(\text{SiO}_2)$) – *nanocompozite*, lichide (kerosen (Fe_3O_4 , $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$) – *nanofluide*), aer ($\text{Co}_8\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) – *nanoparticule disperse*).

O primă problemă studiată a fost cea referitoare la *magnetizarea de saturație a nanoparticulelor surfactate*, respectiv *variația acesteia cu temperatura* în cazul nanoparticulelor de ferită de mangan surfactate cu acid oleic. În teză sunt prezentate rezultatele referitoare la variația cu temperatura a inversului susceptivității magnetice inițiale pentru nanosistemul studiat, în domeniul de temperatură corespunzător comportării superparamagnetice (SPM), care validează abaterea de la legea lui Bloch la temperaturi joase, observată experimental în acest caz. Abaterea susceptivității magnetice a nanoparticulelor de la legea Curie-Weiss, binecunoscută pentru materialul masiv, la scăderea temperaturii în domeniul SPM, a fost atribuită creșterii diametrului magnetic al nanoparticulelor odată cu scăderea temperaturii, ca urmare a modificării interacțiunii de *superschimb* în *stratul de la suprafața nanoparticulelor surfactate* (strat în care momentele magnetice sunt într-o structură diferită de cea din interiorul nanoparticulelor, unde momentele sunt aliniate ferimagnetic).

Stabilitatea/relaxarea Néel a magnetizării în nanoparticule a fost studiată în cazul unui material ferimagnetic cu anizotropie magnetocristalină ridicată, cum este ferita de cobalt, luând în considerare pentru aceasta materialul sub formă de *nanoparticule* de CoFe_2O_4 , cu un

diametru mediu uzual de ~ 10 nm, izolate între ele prin dispersarea și fixarea lor într-o matrice (amorfă) de silice (în lipsa interacțiunilor dipolare magnetice și/sau Van der Waals). Utilizând modelul particulei unidomenială, s-a arătat că magnetizarea nanoparticulelor este *stabilă* și *uniformă* într-un interval foarte larg de valori ale diametrelor nanoparticulelor, respectiv 7,6 – 162 nm, iar valoarea cea mai mică (limită) a diametrului de la care *magnetizarea este stabilă mai mult de 5 ani la temperatura camerei* este de 12,5 nm.

Amplitudinea câmpului magnetic exterior, utilizat pentru magnetizarea sistemelor de nanoparticule, în prezența fluctuațiilor/activărilor termice ale magnetizării, influențează mult relaxarea momentelor magnetice. În teză este prezentat un studiu experimental asupra acestui aspect, atunci când câmpul magnetic este alternativ (armonic), de amplitudine mare, și este aplicat după direcția de ușoară magnetizare a unui sistem de nanoparticule superparamagnetice de Fe_3O_4 surfactate, *aliniat* în prealabil pe direcția câmpului, prin fixarea lor într-o matrice solidă. Remanența nanosistemului înregistrată experimental în acest caz, este explicată pe baza modelului funcției potențiale și a timpului de relaxare Néel, respectiv a timpului de măsură (în prezența câmpului), care depind puternic de intensitatea câmpului magnetic, atâta timp cât acesta este mai mare decât o anumită valoare limită (câmp de *prag*). Temperatura de blocare a momentelor magnetice, de importanță practică deosebită (utilizată des pentru determinarea volumului sau a constantei de anizotropie magnetocristalină a nanoparticulelor, din datele experimentale), este analizată în aceste condiții, fiind dependentă, la o frecvență fixată, de amplitudinea câmpului și valoarea sa de prag. Timpul de măsură (durata de timp în care se observă/înregistrează procesele de relaxare magnetică) în condițiile date (dinamice) este întotdeauna mai mic decât perioada câmpului magnetic alternativ, atunci când amplitudinea câmpului de magnetizare este mai mare decât valoarea de prag, și devine egal cu perioada doar atunci când amplitudinea este destul de mică (mai mică sau cel mult egală cu valoarea de prag), caz care este cunoscut.

O altă problemă de interes deosebit în cazul nanosistemelor magnetice (nanoparticule, nanocompozite etc.) este anizotropia magnetică, care în cele mai multe cazuri s-a dovedit a fi mai mare, sau mult mai mare, de la caz la caz, decât cea magnetocristalină, corespunzătoare aceluiași material, dar *masiv* (monocristal de dimensiuni mari). Astfel, evaluarea cu acuratețe a constantei de anizotropie magnetocristalină în cazul nanoparticulelor este o problemă de interes major, pentru a putea înțelege/explica corect anizotropia magnetică crescută în diferite nanosisteme. Această problemă a fost studiată prin rezonanță ferimagnetică (RFM) (care permite determinări de precizie), în cazul nanocompozitelor de Ni,Zn formate din nanoparticule sferice de $(\text{Zn}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4)_\gamma$, cu diametrul de 11,6 nm, înglobate (fixate) în matrice amorfă de $(\text{SiO}_2)_{(1-\gamma)}$, pentru $\gamma = 0,15$ (în lipsa interacțiunilor). Având în vedere orientarea în toate direcțiile a axelor de ușoară magnetizare (în cazul nanoparticulelor dispersate în matricea de silice), s-a determinat constanta de anizotropie magnetică uniaxială, plecând de la modelul Raikher-Stepanov pentru câmpul de rezonanță în absența fluctuațiilor termice asupra precesiei Larmor, găsindu-se o valoare sensibil mai mare decât constanta de anizotropie magnetocristalină a feritei masive de $\text{Zn}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_2\text{O}_4$. S-a arătat că, anizotropia magnetică mare a nanoparticulelor înglobate în matricea de silice se datorează existenței unei anizotropii de suprafață, a cărei constantă de anizotropie este cu aproximativ un ordin de mărime mai mare decât cea magnetocristalină.

Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $x(\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4)/(100-x)(\text{SiO}_2)$, la temperatura camerei, obținute (în parteneriat) prin metoda sol-gel hibridă (metoda originală), formate din nanoparticule sferice de ferită $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ca unică fază cristalină din sistem, dispersate cvasiomogen în porii matricei de silice, au fost studiate în detaliu în funcție de raportul ferită/ SiO_2 ($x = 5 - 65\%$, % procent masic) și temperatura (T) de tratament termic ($500 - 1000^\circ\text{C}$) utilizată la cristalizare. S-a arătat că, proprietățile magnetice pot fi controlate prin parametrii x și T , în aceleași condiții de sinteză, care conduc la diferite mărimi ale nanoparticulelor (diametrele medii în domeniul $\sim 2 - 39$ nm), cu o distribuție îngustă, obținându-se o comportare magnetică a nanocompozitelor în câmp magnetic extern, de la ferimagnetică (FM) (cu histereză), anhisteretică, și până la superparamagnetică (SPM, descrisă fidel de funcția Langevin). Astfel, pe baza rezultatelor obținute, proprietățile magnetice ale nanocompozitelor pot fi anticipat prestabilite (croite), în funcție de scopul urmărit. Comportarea magnetică la temperatura camerei și variația cu x și T a mărimilor magnetice macroscopice de interes practic (magnetizare de saturație, câmp coercitiv) au fost explicate în relație cu diametrul nanoparticulelor.

Pe lângă studiile fundamentale, vizând și o aplicație în bionanotehnologie (nanomedicină) a nanoparticulelor, au fost preparate (în parteneriat) nanoparticule de $\text{Co}_8\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, pentru $\delta = 0,02 - 1,5$ (concentrația ionilor de Co), prin metoda combinațiilor complexe (originală) și metoda coprecipitării chimice (îmbunătățită). S-a urmărit obținerea nanoparticulelor cu o anizotropie magnetică într-un domeniu foarte larg de valori, de la *hard* până la *soft*, în funcție de concentrația ionilor de Co. Prin prima metodă s-au obținut nanoparticule mari, cu diametrul mediu > 10 nm ($\sim 10 - 43$ nm), iar prin metoda a doua s-au obținut nanoparticule mici, cu diametrul mediu < 10 nm ($\sim 2,4 - 10,2$ nm). Proprietățile magnetice ale sistemului de nanoparticule obținute au fost studiate în funcție de concentrația ionilor de cobalt, temperatura de cristalizare ($300 - 1000^\circ\text{C}$) și mărimea nanoparticulelor.

Problematica prezentată mai sus a fost abordată, parțial, și în cadrul a două proiecte de cercetare științifică, un grant CNCSIS A (2006-2008) și un proiect PN-II, Parteneriate D7 (2007-2010), conduse de mine ca director (primul) și director coordonator (al doilea), și care sunt rezumate în teză. În cadrul celui de-al doilea proiect, s-a făcut un studiu cvasicomplet privind comportarea magnetică a sistemului de nanoparticule de ferită de $\text{Co}_8\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ($\delta = 0,02; 0,2 - 1,5$), surfactate/n surfactate, în câmpuri magnetice mici (susceptibilitatea), moderate și mari (până la 10.000 Oe), atât în regim static/cvasistatic (până la 50 Hz) cât și dinamic (25 Hz – 1 kHz, 20 kHz – 2 MHz), la temperatura camerei, dar și la temperaturi ridicate ($700 - 800^\circ\text{C}$), precum și în intervalul $30 - 50^\circ\text{C}$, din perspectiva aplicației practice în medicină. Totodată, s-a avut în vedere posibilitatea utilizării nanoparticulelor de $\text{Co}_8\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, *biofuncționalizate*, în terapia cancerului, care are frecvență mare de apariție și mortalitate ridicată (ex. cancerul mamar), prin hipertermie magnetică (MHT). În cazul utilizării nanoparticulelor biocompatibile, prin încapsularea lor în lipozomi/ciclodextrine, în aplicații MHT pentru terapia tumorilor maligne, nanoparticulele mari sunt mai potrivite în terapia *extracelulară*, iar cele mici, în terapia *intracelulară* (nanoparticulele mici pot pătrunde ușor în celule, distrugându-le mai eficient din interior). În cazul nanoparticulelor cu diametrul mediu < 7 nm, se poate obține hipertermia prin relaxare superparamagnetică (SPMHT), aceasta fiind o modalitate mai eficientă din punct de vedere al ratei de absorbție

specifică (SAR); totodată, nanoparticulele mici sunt mai bine tolerate de organismul viu, toxicitatea lor fiind destul de redusă.

În scopul creșterii SAR, pe lângă aceste nanoparticule se va mai avea în vedere pe viitor și utilizarea nanoparticulelor pe bază de oxizi de Fe, superparamagnetice, SPION (Super-Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles), cum ar fi și cele pe care le-am studiat până acum (Fe_3O_4 , $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Mn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ sau $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), care sunt pretabile pentru acest tip de experiment. Aceste aspecte constituie în continuare subiectul unor cerceteri inter- și multidisciplinare, pe care le-am propus recent și în cadrul unui proiect de cercetare european (HORIZON 2020 – ERC-CoG-2014).

În teză mai sunt prezentate și alte realizări, privind componenta științifică a activității mele, cum ar fi: direcțiile de cercetare dezvoltate, dezvoltarea/înființarea de laboratoare de cercetare dotate cu echipamente performante de cercetare, cărți publicate în domeniu, precum și vizibilitatea/recunoașterea internațională a realizărilor științifice (prin citări în ISI Web of Science, invitat ca referent științific la reviste ISI (cu ISI până la ~8), invitat în asociații/societăți profesionale/științifice internaționale de prestigiu, distincții primite etc.).

Componenta academică a activității mele este sumarizată prin evoluția și realizările academice, cursuri publicate, coordonarea de programe de formare profesională.

În partea a doua a tezei, sunt prezentate planurile de dezvoltare în continuare a carierei mele, pe cele două direcții: științifică și academică.

Planurile de evoluție și dezvoltare a carierei științifice includ: problematica cercetării științifice viitoare, direcțiile viitoare de cercetare/dezvoltare științifică, dezvoltarea/înființarea de laboratoare/centre de cercetare științifică, colaborări/parteneriate durabile în cercetarea științifică, participări în proiecte de cercetare științifică în calitate de director, conferințe științifice invitate, publicarea de cărți/capitole în cărți/review-uri/lucrări ISI, organizarea de conferințe științifice naționale/internaționale de prestigiu, workshop-uri și școli de vară științifice.

Planurile de evoluție a carierei profesionale și academice includ: dezvoltarea viitoare a carierei profesionale și academice, direcțiile viitoare de predare, dezvoltarea/înființarea de laboratoare didactice, conceperea și realizarea unor noi lucrări de laborator pentru studenți, cursuri ce vor fi publicate în viitorul apropiat, dezvoltarea/înființarea de mastere, școli de vară didactice, programe de perfecționare și mobilități didactice.