

Форма линии спектров ЭПР парамагнитных частиц в магнитной жидкости. Теория и эксперимент

Ф. С. Джепаров¹⁾, О. Н. Сорокина⁺, А. Л. Коварский⁺

Государственный научный центр Российской Федерации Институт теоретической и экспериментальной физики,
117218 Москва, Россия

⁺ Учреждение РАН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 апреля 2009 г.

Предложена базовая модель для описания резонансных спектров парамагнитных частиц-индикаторов в дисперсиях магнитных наночастиц, агрегированных в цепи. Построена теория формы линии для малоподвижных индикаторов в случае, когда цепи достаточно однородны по длине. Показано, что в таких системах возникает специфический сдвиг линии и спектр может быть несимметричен. Проведено измерение ЭПР-спектров и определены основные параметры цепей для образца магнитной жидкости на основе магнетита.

PACS: 76.20.+q

Введение. Современная теория формы линии резонанса парамагнитных частиц (индикаторов) в магниторазбавленных средах разработана для случая, когда локальные поля создаются точечными или близкими к ним по свойствам почти сферическими частицами (см., например, [1–4] и цитированные там работы). В этих же терминах обсуждались спектры как в первых работах по применению ЭПР к магнитным жидкостям [5, 6], так и в недавних ЯМР и ЭПР экспериментах с подобными объектами [7, 8]. Однако исследователям часто приходится сталкиваться с объектами совершенно иного типа, где в качестве источников внутренних полей выступают протяженные структуры, например, цепи наночастиц [9], уже давно привлечшие внимание теоретиков [10]. Концептуально теория спектров в таких средах должна быть близка к теории спектров, порожденных сферическими частицами, однако резкое изменение симметрии приводит к новым качественным эффектам и к существенному возрастанию вычислительных трудностей при сравнении теории и эксперимента.

В данной работе предложена простейшая модель, дающая обобщение (для данного круга явлений) известной теории диффузионно-стимулированной релаксации через парамагнитные примеси [2–4], иницированной работами Андерсона [1] и Ферстера [11]. Детально рассмотрен случай, когда диффузией индикаторов можно пренебречь. Источником локальных полей в этой модели являются однородно намагниченные цепи наночастиц, выстроенные вдоль внешнего поля, и случайно расположенные в образце. Соот-

ветственно, парамагнитные зонды случайно распределены в свободном от цепей пространстве.

Сравнение теории с экспериментом проведено на дисперсиях, содержащих наночастицы магнетита и парамагнитные индикаторы – стабильные нитроксильные радикалы [7, 12].

Методика эксперимента. В качестве магнитной среды в работе использовали гидрозоль магнетита с концентрацией наночастиц $\varphi = 0.480(25)$ об.%. Средний диаметр наночастиц, по данным просвечивающей электронной микроскопии, составлял 11.3(2) нм со среднеквадратичным разбросом 3.05(12) нм, причем распределение наночастиц по размерам удовлетворительно согласовывалось с гауссианом. Стабилизацию наночастиц проводили по методу двойного электрического слоя (ДЭС) с помощью фосфат-цитратного буфера с $\text{pH} = 4.0$. Намагниченность насыщения наночастиц, определенная методом ФМР с использованием эталона известной намагниченности, составляла 158(17) Гс, что приблизительно в три раза меньше намагниченности насыщения объемного магнетита.

В качестве парамагнитных индикаторов использовался водорастворимый стабильный нитроксильный радикал ТЕМПОЛ – 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксиперидин-1-оксил [13]. Спектр ЭПР разбавленного раствора этого радикала в невязких средах состоит из трех линий сверхтонкой структуры (СТС) равной интенсивности. Причиной СТС является взаимодействие неспаренного электрона с ядром азота со спином $I_N = 1$. Экспериментальные значения константы сверхтонкого взаимодействия и изотропного g -фактора радикала в водной сре-

¹⁾e-mail: dzheparov@itep.ru

де, измеренные в настоящей работе, составляют $A_{iso} = 16.9(1)$ Гс, и $g_{iso} = 2.00532(5)$. Радикал растворяли в гидрозоле магнетита в концентрации 8.5 мМ ($5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$).

Регистрацию спектров ЭПР радикала проводили при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона "Bruker EMX-8/2.7" при мощности СВЧ-излучения 1 мВт. Использовалась модуляция магнитного поля с амплитудой 1 Гс и частотой 100 кГц; при этом регистрировалась производная сигнала резонансного поглощения. Образцы помещали в резонатор спектрометра в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 0.5(1) мм.

Теория. Обычно внешнее магнитное поле спектрометра $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ столь велико, что оно практически полностью ориентирует магнитные моменты наночастиц вдоль силовых линий поля. Ряд исследований показывает, что при этом наночастицы группируются в протяженные объекты, которые выстраиваются внешним полем в цепи или иглы [14]. Примем, что в единице объема эллипсоидального образца находится с частиц, собранных в цепи толщиной в одну частицу и состоящие из n звеньев. Каждая из частиц имеет радиус R и магнитный момент $\mathbf{m} = m\mathbf{e}$. Тогда пространственная плотность центров цепей $c_c = c/n$, длина цепи $l = 2Rn = 2h$, а линейная плотность магнитного момента цепи наночастиц $\nu = \mathbf{m}/(2R)$. Такая цепь, с центром в точке \mathbf{r} и ориентированная вдоль единичного вектора \mathbf{e} , создает на парамагнитном индикаторе, расположенном в начале координат, поле

$$H_\alpha^l(\mathbf{r}) = \int_{-h}^h \left(\frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \Delta \right) \frac{\nu e_\beta}{|\mathbf{r} - \mathbf{e}u|} du =$$

$$= \nu \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{e}h|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{e}h|} \right) + \frac{4\pi\nu}{3} e_\alpha \delta(\mathbf{r}_\perp) \theta(r_\parallel < h),$$
(1)

где \mathbf{r}_\perp и \mathbf{r}_\parallel – ортогональная и параллельная \mathbf{m} компоненты вектора \mathbf{r} . Здесь Δ – лапласиан, по повторяющемуся декартову индексу β производится суммирование, а $\theta(z)$ – функция Хэвисайда. Второе слагаемое в равенствах (1) отражает неспособность индикатора проникнуть внутрь цепи. Здесь и далее, как обычно в магниторазбавленных системах, мы ограничиваемся учетом таких расположений индикатора и цепи, при которых $r > R$, поскольку конфигурации с $r \approx R$ маловероятны и дают вклад только в далекое крыло линии магнитного резонанса. Тем не менее, мы сохраняем вторые слагаемые в (1) для того, чтобы теория была самосогласована в континуальном пределе,

когда структурой цепи можно пренебречь на любых расстояниях.

Локальные магнитные поля, создаваемые такими цепями, будут определять сигнал свободной индукции (ССИ) $F(t)$ и форму линии резонансного поглощения $g(\Delta)$ индикатора

$$F(t) = \langle S_+(t)S_- \rangle / \langle S_+S_- \rangle = \int d\Delta \cdot g(\Delta) \exp(-i\Delta t),$$

$$S_+(t) = U(t)S_+U^+(t), \quad U(t) = \exp \left(i \int_0^t d\tau H_I(\tau) \right),$$
(2)

где $S = 1/2$ – спин индикатора. Здесь усреднение проводится по состояниям парамагнитных частиц и цепей.

Гамильтониан взаимодействия индикатора с локальным полем зависит от координат центров цепей $\mathbf{r}_j(t)$ и через них – от времени t :

$$H_I(t) = -\omega(t)S_z = -\sum_j \omega_I(\mathbf{r}_j)S_z = -\sum_j \gamma H_z^I(\mathbf{r}_j)S_z.$$
(3)

Здесь γ – гиромагнитное отношение индикатора. В (3) оставлена только секулярная часть взаимодействия индикатора и цепей, что оправдано, если разность ларморовых частот спина индикатора и подавляющего большинства наночастиц существенно превосходит ширину линии резонанса. Если за время спада ССИ локальная частота $\omega_I(t)$ почти неизменна, то ее зависимостью от времени можно пренебречь. В качестве главного приближения естественно предположить, что при малой объемной концентрации частиц, то есть при $\varphi = \frac{4\pi}{3}R^3c \ll 1$, центры цепей распределены в объеме образца случайно, и мы приходим к новому обобщению модели Андерсона [1] для случая, когда источником локального поля являются не точечные поляризованные спины $I_j = 1/2$ [15] или поляризованные сферические наночастицы [8], а цепи со столь большим моментом, что его можно описывать, используя классические представления. Отметим, что, как и в [15], локальное поле следует разделить на вклад от сферы с радиусом R_S , существенно превосходящим длину цепи, и вклад от более удаленных источников, который проявляется через размагничивающие факторы и среднюю плотность магнитного момента в образце [16].

Усреднение ССИ по случайному распределению центров цепей производится стандартным методом [1, 11, 4] и приводит к результату

$$F(t) = \exp(-\Phi(t)),$$

$$\begin{aligned}\Phi(t) &= c_c \int d^3r \theta(r < R_S)(1 - \exp(-i\omega_l(\mathbf{r})t)) = \\ &= \Phi_c(t) + i\Phi_s(t).\end{aligned}\quad (4)$$

Важное свойство выражения (4) состоит в том, что сингулярное слагаемое из (1) не дает здесь никакого вклада. Физически это означает, что мы ограничиваемся исследованием расстройек $\Delta = \omega_0 - \omega$, меньших, чем локальная частота Δ_{\max} , создаваемая наночастицей на индикаторе, расположенном на ее поверхности. Здесь ω_0 и ω – ларморова частота и частота переменного поля соответственно. Далее предполагается, что времена положительны ($t > 0$), а отрицательные времена учитываются на основе соотношений $\Phi_c(t) = \Phi_c(-t)$, $\Phi_s(t) = -\Phi_s(-t)$.

В анализе функции $\Phi(t)$ естественно выделить асимптотики малых и больших времен. Функция $1 - \cos(\omega_l(\mathbf{r})t)$ спадает с ростом r достаточно быстро для того, чтобы при расчете $\Phi_c(t)$ можно было положить $R_S = \infty$. При этом величина $\Phi_c(t)$ определяется размером области, в которой $\omega_l(\mathbf{r})t \geq 1$. Поэтому малыми являются времена, при которых в расчете $\Phi_c(t)$ достаточно учесть только влияние ближайшего конца цепи (монополя). В этой области $s = \gamma\nu t/h^2 \ll 1$ и

$$\begin{aligned}\Phi_c(t) &= (D_m t)^{3/2}(1 + O(s^{3/2})), \\ \Phi_s(t) &= \delta_m D_A t(1 + O(s^{1/2})), \\ \delta_m &= \frac{3\sqrt{3}}{2\pi} = 0.8270.\end{aligned}\quad (5)$$

Здесь

$$D_m = \frac{8\pi}{(15)^{2/3}} \gamma\nu c_c^{2/3}, \quad D_A = \frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} c\gamma m = \frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} \varphi M,$$

а M – плотность магнитного момента в наночастице. Функция $\Phi_m(t) = (D_m t)^{3/2}$ описывает чисто монополярный спад сигнала свободной индукции, ранее она была получена в работе [17] для описания формы линии ЯМР-зондов в локальных полях, наведенных случайно расположенными “магнитными зарядами”, созданными длинными тонкими ферромагнитными стержнями в ферролаках. Вычисление этой функции производится совершенно аналогично расчету ССИ в модели Андерсона [1–4] с заменой поля точечного диполя на поле точечного монополя и с учетом того, что число монополей вдвое больше числа цепей.

В случае длинновременной асимптотики, $s = \gamma\nu t/h^2 \gg 1$, длина цепи мала в сравнении с областью локализации подынтегральной функции в $\Phi_c(t)$, и в главном порядке

$$\Phi_c(t) = \Phi_d(t) = D_A t, \quad \Phi_s(t) = D_A t \delta_d,$$

$$\delta_d = \frac{1}{\pi} \left(\sqrt{3} - \ln \frac{\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}-1} \right) = 0.1321. \quad (6)$$

Функция $\Phi_d(t)$ описывает чисто дипольный спад сигнала свободной индукции.

Численный анализ показывает, что с точностью не хуже одного процента

$$\begin{aligned}\Phi_c(t) &= \Phi_{c0}(t)(1 + \phi_c(s)), \\ \Phi_{c0}(t) &= ((\Phi_m(t))^{-3} + (\Phi_d(t))^{-3})^{-1/3}, \\ \phi_c(s) &= \alpha \frac{s^\beta - \chi s^\xi}{(1 + \mu s^\sigma)^2},\end{aligned}\quad (7)$$

где $\alpha = 0.0869$, $\beta = 1.5$, $\chi = 0.0912$, $\xi = 4$, $\mu = 0.2697$, $\sigma = 2.25$. Отметим, что функция $\Phi_{c0}(t)$ построена на основе простейшей суперпозиции асимптотик (5) и (6), и она аппроксимирует $\Phi_c(t)$ с точностью 5%.

Аналогично, с погрешностью менее 1%,

$$\Phi_s(t) = D_A t \delta(s), \quad \delta(s) = \frac{a}{1 + bs^d} + \frac{f}{1 + gs^q} + \delta_d. \quad (8)$$

Здесь $a = 0.4038$, $b = 0.4370$, $d = 2.040$, $f = 0.2911$, $g = 0.1917$, $q = 0.8505$. В дальнейшем удобно использовать представление

$$s = \frac{\gamma\nu t}{h^2} = \frac{25\pi}{54} \cdot \left(\frac{D_m}{D_A} \right)^2 D_m t = \frac{25\pi}{54} \cdot \left(\frac{D_m}{D_A} \right)^3 D_A t. \quad (9)$$

В результате обработка экспериментальных данных может проводиться в терминах D_A и D_m , а длина цепи получается из

$$\varphi n^2 = \frac{81\sqrt{3}}{50\pi^2} \left(\frac{D_A}{D_m} \right)^3. \quad (10)$$

Соотношения (4), (7) и (8) показывают, что $\Phi_c(t)$ определяет затухание ССИ, а $\Phi_s(t)$ имеет смысл набега фазы от сдвига частоты, зависящего от времени, который далее называется квазисдвигом. Указанный в (5) квазисдвиг не зависит от радиуса R_S сферы интегрирования при $R_S > h$, то есть он полностью набирается в области между полюсами цепи. Поэтому квазисдвиг вычитается из ларморовой частоты ω_0 при ориентации магнитного момента цепи против поля. Соответственно, форма линии резонанса

$$g(\Delta) = \int_0^\infty \frac{dt}{\pi} \cos(\Delta - \Phi_s(t)) \exp(-\Phi_c(t)). \quad (11)$$

Основные особенности ССИ (4) и формы линии (11) состоят в следующем.

Ширина линии $D_w \sim \min(D_A, D_m)$. Это непосредственно следует из того, что большая часть

спада $F(t)$ определяется меньшей из функций $\Phi_m(t)$ и $\Phi_d(t)$. Действительно, переход с монополюного режима релаксации на дипольный происходит при $\Phi_m(t) = \Phi_d(t)$, то есть при $D_m t = (D_A/D_m)^2$, а в этот момент $|F(t)| \approx \exp(-(D_A/D_m)^3/2^{1/3})$.

Крыло линии

$$g(\Delta \rightarrow \infty) = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \frac{D_m^{3/2}}{\Delta^{5/2}}.$$

Физически эта формула соответствует области $\max(D_m, D_A) \ll \Delta < \Delta_{\max}$.

При $D_A \sim D_m$ линия несимметрична относительно положения вершины. Если $D_A^2 \gg D_m^2$, то линия симметризуется, приобретает форму, характерную для монополюного приближения, и большой, в сравнении с шириной линии, сдвиг вершины, как если бы сигнал свободной индукции $F(t)$ при всех временах описывался главными членами из соотношении (5). Из формулы (9) видно, что это естественно, поскольку переменная s в данном случае остается малой в основной области спада $F(t)$, где $D_m t \lesssim 1$. Квазисдвиг линии в (5) также представляет и ее первый момент $M_1 = D_A \delta_m$. Напомним, что обычно макроскопическое поле на индикаторе определяется средним полем в среде за вычетом поля Лоренца $\frac{4\pi}{3}\varphi M$, где φM – плотность магнитного момента в среде. Это вычтенное поле отражает невозможность проникновения индикатора внутрь диполей, создающих магнитный момент среды. При формировании цепей индикатор может находиться вне цепи, но между ее полюсами. Образованное ими поле точно совпадает с полем Лоренца, но противоположно по направлению, именно оно и создает квазисдвиг (5).

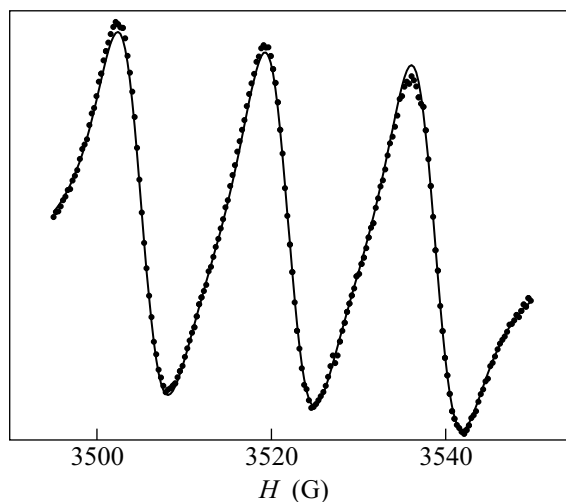
В противоположном пределе, когда $D_A^3 \ll D_m^3$, переменная s велика во всей существенной области времен, поэтому линия становится лоренцевой с андерсоновой шириной D_A и имеет небольшой в сравнении с шириной сдвиг $D_A \delta_d$. Описывающая этот предел формула (6) в основном совпадает с результатом, полученным ранее в [15] для точечных поляризованных диполей. Отметим, что сдвиг вершины линии $D_A \delta_d$ конечен, несмотря на то, что $M_1 = 0$. Своим существованием он обязан флуктуациям в расположении диполей вокруг индикатора, и поэтому он был назван в [15] флуктуационным.

До сих пор обсуждение велось в предположении, что наночастицы были агрегированы в цепи. Если в действительности образуются более толстые протяженные объекты – иглы с длиной $l_n = 2Rn_l$ и общим числом частиц в игле N_n , то все приведенные выше результаты остаются в силе при замене $c_c \rightarrow c_n = c/N_n$, $\nu \rightarrow \nu_n = N_n m/l_n$, $l \rightarrow l_n$.

В частности, остаются справедливыми соотношения (5)–(11) для формы линии и ССИ, выраженные через D_A и D_m , а вместо (10) получается, что

$$\varphi N_{el}^2 = \frac{81\sqrt{3}}{50\pi^2} \left(\frac{D_A}{D_m}\right)^3, \quad N_{el}^2 = \frac{n_l^3}{N_n}. \quad (10a)$$

Результаты. Теория была применена для обработки спектров ЭПР стабильного нитроксильного радикала ТЕМПОЛ в гидрозолье магнетита. Результат представлен на рисунке. Точки соответствуют экс-



ЭПР спектр стабильного нитроксильного радикала ТЕМПОЛ в магнитной жидкости, пропорциональный производной $\partial g(\Delta)/\partial \Delta$. Точки – экспериментальный спектр, сплошная линия – теория

периментальному спектру, а сплошная линия – теории. При подгонке предполагалось, что агрегирована только часть наночастиц $\kappa \leq 1$, и поэтому ССИ имеет вид

$$F_{\text{tot}} = F(t, D_m, D_A) \cdot \exp(-D_{A1}(1 + i\delta_{d1})t), \quad (12)$$

где D_{A1} и δ_{d1} – андерсонова ширина и флуктуационный сдвиг неагрегированных наночастиц.

Из рисунка видно, что теоретический спектр удовлетворительно согласуется с экспериментальным. Особенностью экспериментального спектра является его выраженная асимметрия, наиболее ярко проявляющаяся в различии правого и левого крыльев. В нашей теории она объясняется действием квазисдвига. Как и должно быть для асимметричного спектра, параметры $D_A = 3.9(1)$ и $D_m = 4.6(1)$ сравнимы по величине, причем оказалось, что $\kappa = 1.0(1)$. Индекс удлиненности агрегата $N_{el} = 6.0(4)$ был определен по соотношению (10a). Погрешность расчетов учитывает только статистическую ошибку измерения, методическую ошибку можно будет

учесть только после накопления экспериментальных данных, получаемых разными методами.

Центр спектра расположен в $H_c = 3520.85(2)$. Эта величина совпадает с ожидаемым положением с учетом размагничивающего поля образца, причем точность совпадения существенно превосходит величину вклада от флуктуационного сдвига, поэтому наши результаты можно рассматривать и как первое экспериментальное доказательство его существования.

Выводы. Разработаны основы теории формы линии ЭПР парамагнитной частицы в магнитной жидкости, содержащей линейные агрегаты. Показано, что теория удовлетворительно описывает экспериментальные спектры. Экспериментально подтверждено существование флуктуационного сдвига линии в магниторазбавленной среде.

Предложенная модель объясняет искажение формы спектральной линии индикатора и ее смещение формированием линейных структур наночастиц во внешнем магнитном поле. Численный анализ спектров позволяет получать информацию о доле агрегированных частиц и длине сформировавшихся структур. Существенно, что для правильного описания спектров необходимо учитывать как конечность длины агрегатов, так и создаваемый ими квазисдвиг.

Благодарим В.А. Ацаркина за полезные обсуждения. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 08-04-00632.

1. P. W. Anderson, Phys. Rev. **82**, 342 (1951).
2. И. П. Александров, *Теория магнитной релаксации*,

М.: Наука, 1975.

3. В. А. Ацаркин, *Динамическая ядерная поляризация*, М.: Наука, 1980.
4. F. S. Dzheparov, J. Superconductivity and Novel Magnetism **20**, 161 (2007).
5. J. D. Silva and P. C. Morais, J. Phys. Chem. **100**, 14269 (1996).
6. J. D. Silva and P. C. Morais, J. Chem. Phys. **107**, 2793 (1997).
7. P. C. Morais, A. Alonso, O. Silva, and N. Buske, J. Magn. Magn. Mater. **252**, 53 (2002).
8. N. Noginova, T. Weaver, M. King et al., J. Phys.: Cond. Matter **19**, 076210 (2007).
9. O. N. Sorokina, A. V. Bychkova, and A. I. Kovarski, *Application of Paramagnetic Sensors Technique for the Investigation of the Systems Containing Magnetic Particles. In the Progress in Nanoparticles Research*, Ed. C. T. Frisiras, Novascience Publishers Inc. the USA. N-Y, 2008.
10. P. G. de Gennes and P. A. Pincus, Phys. Kondens. Materie **11**, 189 (1970).
11. T. Forster, Z. Naturforsch. (a) **4**, 321 (1949).
12. A. L. Kovarski and O. N. Sorokina, J. Magn. Magn. Mater. **311**, 155 (2007).
13. *Метод спиновых меток. Теория и применение*, Под ред. Л. Г. Берлинера, М.: Мир, 1979.
14. J. Richardi, Assemblies of Magnetic Nanoparticles, P.515 in "Nanomaterials and Nanochemistry", Eds. C. Brechignac, P. Houdy, M. Lahmani, Springer 2008.
15. Ф. С. Джепаров, Е. К. Хеннер, ЖЭТФ **96**, 1844 (1989); ФТТ **28**, 2180 (1986).
16. А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм. Порядок и беспорядок*, М.: Мир, 1982, т. 2, гл. 5.
17. А. К. Хитрин, Б. А. Шумм, ЖЭТФ **103**, 2163 (1993).