

## Разделение вкладов магнитной релаксации и диффузионного движения наночастиц в феррожидкостях на основе анализа сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров

М. А. Чуев<sup>+\*1)</sup>, В. М. Черепанов\*, М. А. Поликарпов\*, Р. Р. Габбасов\*, А. Ю. Юреня\*

<sup>+</sup> Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия

\* Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 мая 2018 г.

После переработки 5 июня 2018 г.

Разработана теория и методика анализа мессбауэровских спектров магнитных наночастиц в жидкости, основанная на обобщении модели магнитной динамики неелевского ансамбля антиферромагнитных частиц на случай ферромагнитных оксидов железа. Результирующая модель, описывающая “суперпозицию” магнитной динамики и поступательного движения наночастиц в феррожидкостях, была апробирована на примере одновременного анализа мессбауэровских спектров “сухих” наночастиц магнетита и таких же наночастиц в глицерине.

DOI: 10.1134/S0370274X18130118

В настоящее время магнитные частицы нанометрового размера являются наиболее перспективной основой для разработки медицинских технологий целевой доставки лекарств к пораженным патологией органам в живом организме. При этом сама возможность дистанционной манипуляции магнитными наночастицами и их функциональное поведение в организме определяются как динамическими (высокочастотными) магнитными свойствами наночастиц [1], так и характеристиками их броуновской диффузии в живых клетках [2]. Свойства наночастиц непрерывно меняются в процессе их биодegradации в живом организме [1], что необходимо учитывать при решении задач магнитного манипулирования. Поэтому для оптимизации функционального использования таких систем необходимо проводить строгое деление обоих релаксационных процессов и прецизионную диагностику их характеристик. Для решения этих задач как нельзя лучше подходит мессбауэровская спектроскопия.

Действительно, в течение последнего полувека этот метод успешно используется для исследования структурных, магнитных и термодинамических свойств магнитных наночастиц, а основой этих методических достижений является разнообразный характер эволюции формы экспериментальных спектров в зависимости от внешних параметров (температуры и магнитного поля), детальный анализ кото-

рой позволяет проводить комплексную диагностику наночастиц разной магнитной природы [3]. Для описания магнитных наночастиц в жидкостях наряду с магнитной динамикой необходимо учитывать трансляционную диффузию наночастиц, влияние которой на форму спектров было описано еще на заре мессбауэровской спектроскопии и в первом приближении сводится к однородному уширению всех линий спектра [4]. Все полученные к настоящему времени экспериментальные данные такого рода интерпретировались исключительно на упрощенном языке специфического уширения линий спектра поглощения в этих двух физически разных случаях [2, 5]. При этом до сих пор отсутствует полновесный теоретический базис для анализа мессбауэровских спектров в рамках адекватных феноменологических моделей “суперпозиции” магнитной динамики и поступательного движения наночастиц в жидкостях (или живых клетках).

В настоящей работе как раз и будет представлено обобщение теории и методики анализа мессбауэровских спектров магнитных наночастиц в жидкости. В качестве конкретного примера мы рассмотрим образец “сухих” наночастиц магнетита размером порядка 25 нм (детали приготовления образцов даны в [1]). Для приготовления феррожидкости часть “сухих” наночастиц была смешана с 99.5 % раствором глицерина в ультразвуковой ванне. Полученный образец был размещен в специально подготовленную цилиндрическую ампулу объемом 1 мл для по-

<sup>1)</sup>e-mail: chuev@ftian.ru

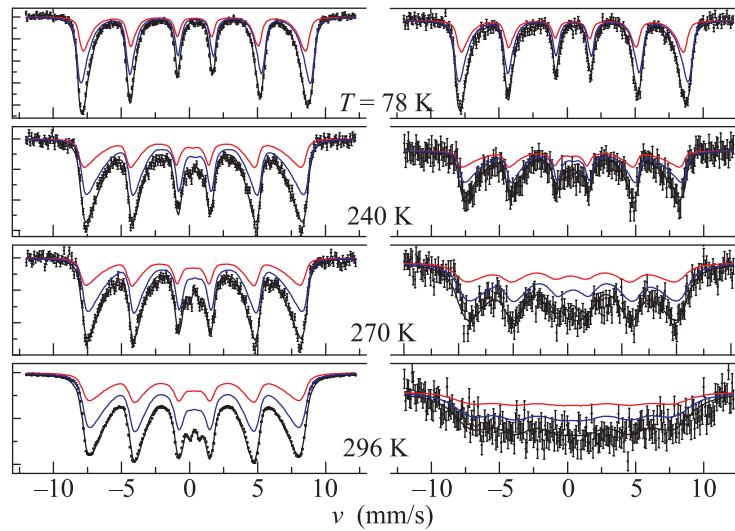


Рис. 1. (Цветной онлайн) Мессбауэровские спектры (точки + вертикальные штрихи) ядер  $^{57}\text{Fe}$  в “сухих” наночастицах магнетита (слева) и в наночастицах в глицерине (справа) в зависимости от температуры, а также результирующий и парциальные спектры наночастиц (сплошные линии), рассчитанные в рамках модели ферримагнитных частиц (см. текст)

следующих измерений. Объемная доля глицерина в полученных образцах составила не менее 90 %, что определило высокую вязкость полученного образца. Поскольку температура замерзания глицерина и его вязкость сильно зависят от скорости охлаждения [6], мы проводили довольно быстрое охлаждение феррожидкости (4 К/мин) с целью замедления процесса кристаллизации и получения вязкой жидкости с довольно низкой температурой замерзания (порядка 240 °С). Мессбауэровские спектры полученных образцов измерялись при температурах 78–300 К с помощью спектрометра MS-1104Em, работающего в режиме постоянного ускорения источника  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Температурные зависимости мессбауэровских спектров обоих образцов показаны на рис. 1.

Качественные особенности формирования сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров исходных наночастиц магнетита и ее эволюции с температурой давно и хорошо известны [3]. При достаточно низких температурах, когда магнитные моменты наночастиц “заморожены” в локальных минимумах энергии, мессбауэровские спектры демонстрируют хорошо разрешенную сверхтонкую магнитную структуру (магнитный секстет для ядер  $^{57}\text{Fe}$  на рис. 1, слева). С повышением температуры наблюдается размытие магнитной сверхтонкой структуры спектров за счет термоактивации возбужденных локальных состояний частиц, что приводит к появлению асимметричных линий с резкими внешними фронтами и сильно размытыми к центру спектра внутренними фронтами [7]. С дальнейшим повыше-

нием температуры в центре спектра появляется эффективный дублет линий, обусловленный вкладом возбужденных состояний с малой величиной среднего сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  на ядре, для которых квадрупольное взаимодействие магнитного момента ядра с градиентом электрического поля на ядре становится сильным по сравнению с эффективным магнитным взаимодействием (рис. 1) (см. [8]). Как видно на рис. 1, справа, мессбауэровские спектры наночастиц в жидкости демонстрируют однородное уширение всех линий спектра, причем это уширение растет с температурой.

Очевидно, что для получения количественной информации о магнитных и диффузионных характеристиках исследуемых образцов необходимо прежде всего описать магнитную динамику наночастиц, и тогда дополнительное уширение спектров для частиц в жидкостях находится автоматически. Проблема же заключается в том, что магнетит является ферримагнетиком, и мессбауэровские спектры массивных образцов магнетита представляют собой суперпозицию двух парциальных спектров (двух секстетов), соответствующих тетраэдрическому ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и октаэдрическому ( $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ) позициям атомов железа в решетке, а соотношение спектральных площадей двух компонент меняется при переходе по температуре через точку Вервея ( $T_V \approx 120 \text{ K}$ ) – выше этой точки существует быстрый электронный обмен между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических позициях, а ниже этой точки он отсутствует [9]. В то же время теория магнитной динамики ферримагнитных нано-

частиц фактически отсутствует, поэтому предпринятые ранее попытки оценить уширения линий спектра магнитных наночастиц в жидкостях без адекватного описания спектров “сухих” наночастиц в рамках какой-либо модели магнитной динамики выглядят, по меньшей мере, несерьезными [5].

Для решения поставленной задачи можно воспользоваться недавно предложенной и реализованной континуальной моделью магнитной динамики ансамбля идеальных антиферромагнитных (АФМ) наночастиц в двухподрешеточном приближении [10]. В рамках решения уравнений движения для намагниченностей подрешеток было показано, что энергетический спектр возбуждений АФМ наночастиц имеет весьма нетривиальную форму в виде четырех нормальных мод однородной прецессии, одетых “шубой” нутаций однородных намагниченностей подрешеток. С целью описания магнитной динамики неелевского ансамбля антиферромагнитных наночастиц эта модель была также обобщена на случай намагниченностей подрешеток с некомпенсированным магнитным моментом [11].

По аналогии с [10,11] рассмотрим простейшее выражение для плотности энергии ферромагнитной частицы с константой обменного взаимодействия  $J > 0$  и константой аксиальной магнитной анизотропии  $K$  в приближении двух подрешеток с намагниченностями  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$ :

$$E = JM_1M_2 - \frac{K}{2}(\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2), \quad (1)$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы между векторами  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  и “легкой” осью. В соответствии с классической теорией ферромагнитного резонанса [12] феноменологическое рассмотрение можно провести в рамках предположения, что прецессия магнитного момента каждой  $i$ -й подрешетки удовлетворяет уравнению движения:

$$\frac{d\mathbf{M}_i}{dt} = -\gamma_i[\mathbf{M}_i\mathbf{H}_i^{(\text{eff})}], \quad (2)$$

где  $\gamma_i$  – магнитомеханическое отношение для  $i$ -й подрешетки,

$$\mathbf{H}_i^{(\text{eff})} = -\partial E/\partial \mathbf{M}_i \quad (3)$$

– внутреннее эффективное поле.

Общие решения уравнений движения (2) описываются набором дифференциальных по времени  $t$  уравнений для компонент намагниченностей. В частности, для продольных компонент намагниченностей подрешеток имеем [11]:

$$\frac{dm_{1z}}{\omega_{E1}} = -\frac{dm_{2z}}{\omega_{E2}} = \pm \sqrt{F(m_{1z}, m_{2z}, E)} dt, \quad (4)$$

где  $\omega_{E1,2} = -\gamma_{1,2}JM_{2,1}$  – обменные частоты намагниченностей подрешеток,

$$F(m_{1z}, m_{2z}, E) = 1 - E'^2 - (1 + kE')(m_{1z}^2 + m_{2z}^2) + 2m_{1z}m_{2z} \left( E' + \frac{k}{2}(m_{1z}^2 + m_{2z}^2) \right) - \frac{k^2}{4} - (m_{1z}^2 + m_{2z}^2)^2 \quad (5)$$

– многочлен четвертой степени относительно проекций намагниченностей подрешеток  $m_{iz} = M_{iz}/M_i$  на легкую ось с единичным вектором  $\mathbf{n}_z$ ,  $E' = E/A$ ,  $k = K/A$ ,  $A = JM_1M_2$ . В полном соответствии с аксиальной симметрией задачи из выражения (5) следует, что наряду с энергией интегралом движения является проекция суммарного магнитного момента на ось анизотропии

$$m = \beta m_{1z} + m_{2z}, \quad (6)$$

где

$$\beta = \frac{\gamma_2 M_1}{\gamma_1 M_2} \equiv \frac{S_1}{S_2} \quad (7)$$

– отношение спинов подрешеток. В нашем случае для наночастиц магнетита в фазе обращенной шпинели ( $T > T_V$ )  $\beta = 5/9$ . Отметим, что в многочисленных мессбауэровских экспериментах было установлено, что температура Вервея в наночастицах магнетита существенным образом меняется (в обе стороны) в зависимости от размера и формы частиц [3]. В нашем случае на рис. 1 отчетливо видно, что качественно форма спектров не меняется вплоть до температуры жидкого азота, поэтому мы описывали все спектры в единой двухподрешеточной модели, предполагая, что  $T_V < 78$  К в наших наночастицах. Отметим, что при  $T < T_V$  эта модель формально не работает, поскольку надо рассматривать три подрешетки.

Для заданных значений  $E$  и  $m$  уравнение (4) определяет временную зависимость и диапазон изменений продольных компонент намагниченностей подрешеток. Последние, в свою очередь, определяют тип и характеристики траекторий движения векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  в виде нутаций, т.е. самосогласованной прецессии этих векторов вокруг оси  $z$  с одновременными колебаниями по полярному углу в диапазоне, заданном корнями многочлена (5) [10, 11], т.е. решениями уравнения

$$F(m_{1z}, m - \beta m_{1z}, E) = 0. \quad (8)$$

При этом для некоторых значений  $E$  и  $m$ , когда корни уравнения (8) оказываются вырожденными, реализуются моды однородной нормальной прецессии намагниченностей подрешеток [10, 11]. Поскольку период высокочастотных нутаций существенно

меньше характерных времен в большинстве экспериментальных методик (в частности, в мессбауэровской спектроскопии), наблюдаемые характеристики (величины  $H_{\text{hf}}$  в нашем случае) будут определяться средними (по периоду нутаций) значениями компонент  $\bar{m}_{1,2z}(E, m)$ , заданных уравнением (4). При этом сами средние значения  $\bar{m}_{1,2z}(E, m)$  определяются эллиптическими интегралами первой степени после приведения многочлена четвертой степени  $F(m_{1z}, m - \beta m_{1z}, E)$  с известными корнями  $m_{1z}^{(i)}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) к канонической форме в виде произведения двучленов по  $m_{1z}^2$ .

Для расчета мессбауэровских спектров ансамбля хаотически ориентированных ферромагнитных частиц магнетита в наиболее простом предельном случае медленной релаксации намагниченностей подрешеток можно воспользоваться результатами работ [8, 10, 11], когда сечение поглощения гамма-кванта с энергией  $E_\gamma = \hbar\omega$  определяется следующим выражением:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_a}{2} \int dE W(E) \int_{m(E)} dm \sum_{i=1}^2 \frac{n_i}{n} \times \sum_j \left[ L(\omega, \bar{m}_{iz}^{(j)}(E, m)) + L(\omega, \bar{m}_{iz}^{(j)}(E, -m)) \right]. \quad (9)$$

Здесь равновесное состояние ансамбля частиц при заданной температуре  $T$  описывается распределением Гиббса

$$W(E, m) = C e^{-EV/k_B T} \quad (10)$$

по “квази-стационарным” состояниям (прецессионным и нутационным орбитам векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$ ) с заданными значениями  $E$  и  $m(E)$ , каждое из которых характеризуется средними значениями поперечных компонент намагниченностей подрешеток  $\bar{m}_{1z}(E, m)$  и  $\bar{m}_{2z}(E, m) = m - \beta \bar{m}_{1z}(E, m)$ ,  $C$  – нормировочная константа,  $V$  – объем частицы,  $n_i$  – число атомов в  $i$ -й подрешетке,  $n = n_1 + n_2$  (в нашем случае  $n_1/n_2 = 1/2$ ). Соответствующие “квази-стационарным” состояниям парциальные спектры поглощения заданы лоренцевыми функциями  $L(\omega, x)$ , в которых также учитывается распределение по углу между направлениями  $\mathbf{H}_{\text{hf}}$  и главной осью тензора градиента электрического поля в наночастицах (см. [8, 10, 11]).

Формулы (1)–(10) позволяют рассчитать спектр поглощения ансамбля ферромагнитных наночастиц для заданной температуры и значений модельных параметров: энергии анизотропии  $KV$ , изомерных сдвигов  $\delta_i$ , констант квадрупольного взаимодействия

$q_i$ , сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}i}$  для  $i$ -й подрешетки. Эти расчеты были использованы в процессе одновременной подгонки каждой пары мессбауэровских спектров “сухих” наночастиц и наночастиц в глицерине, измеренных при одной и той же температуре. Помимо модельных параметров варьировалось также значение дополнительного однородного уширения линий спектра наночастиц в глицерине  $\Delta\Gamma_D$ . Результаты анализа показаны сплошными линиями для результирующего и парциальных (для каждой подрешетки) спектров на рис. 1, а также точками для оптимальных значений варьируемых параметров на рис. 2. Отметим, что весьма хорошее описание экс-

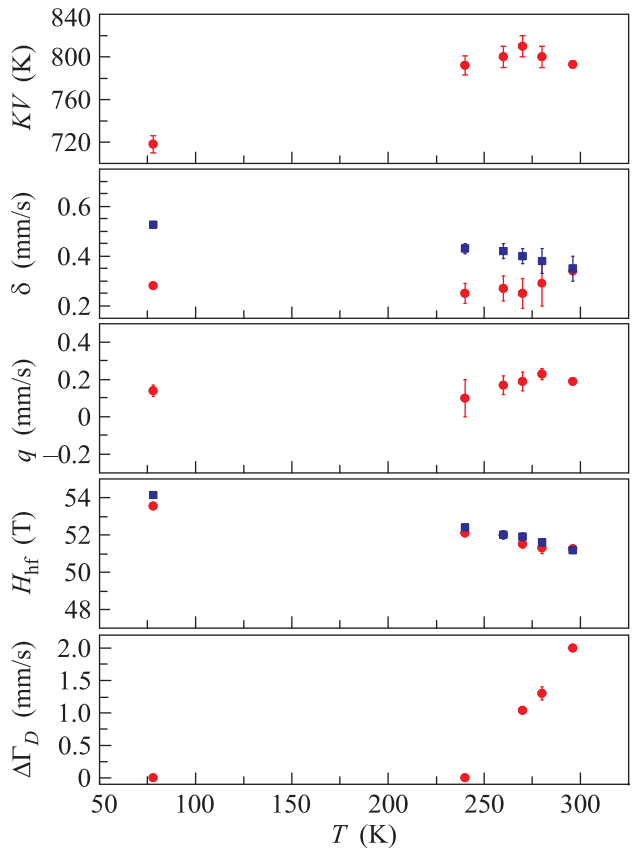


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости модельных параметров, восстановленные из анализа мессбауэровских спектров.  $KV$  – энергия магнитной анизотропии,  $\delta$  – изомерные сдвиги,  $q$  – константа квадрупольного взаимодействия,  $H_{\text{hf}}$  – сверхтонкое магнитное поле,  $\Delta\Gamma_D$  – дополнительное однородное уширение линий спектра наночастиц в глицерине за счет диффузии. Красные точки и синие квадраты соответствуют двум магнитным подрешеткам

периментальных спектров ферромагнитных наночастиц в рамках физической модели магнитной динамики было получено впервые, что дает надежные

оценки ключевого в данной задаче параметра диффузионного уширения линий спектра  $\Delta\Gamma_D$  в зависимости от температуры. Последний, в свою очередь, позволяет оценить искомую температурную зависимость коэффициента диффузии  $D$  наночастиц магнетита в глицерине по формуле [4]:

$$D = \frac{\hbar c^2}{2E_\gamma^2} \Delta\Gamma_D, \quad (11)$$

где  $c$  – скорость света.

Предложенный в настоящей работе подход для совместного анализа мессбауэровских спектров “сухих” наночастиц и частиц в жидкости в рамках заданной модели магнитной динамики исследуемой системы фактически представляет собой качественную базу для существенного расширения возможностей мессбауэровской спектроскопии для диагностики магнитных наночастиц в живых клетках.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России (МАЧ) и поддержана грантом РФФИ # 17-00-00443.

1. R. R. Gabbasov, D. M. Polikarpov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev, I. N. Mischenko, N. A. Loginova, E. V. Loseva, M. P. Nikitin, and V. Y. Panchenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **427**, 41 (2017).
2. K. Dziedzic-Kocurek, P. Fornal, and J. Stanek, *Nukleonika* **60**, 19 (2015).
3. M. A. Chuev and J. Hesse, *Magnetic properties of solids*, ed. by K. B. Tamayo, Nova Science Publishers, N.Y. (2009).
4. K. S. Singwi, A. Sjölander, *Phys. Rev.* **120**, 1093 (1960).
5. J. Landers, S. Salamon, H. Remmer, F. Ludwig, and H. Wende, *Nano Lett.* **16**, 1150 (2016).
6. M. E. Möbius, T. Xia, W. van Saarloos, M. Orrit, and M. van Hesse, *J. Phys. Chem. B* **114**, 7439 (2010).
7. М. А. Чуев, В. М. Черепанов, М. А. Поликарпов, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 21 (2010).
8. М. А. Чуев, *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 426003 (2011).
9. М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 523 (2013).
10. М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **103**, 194 (2016).
11. М. А. Чуев, *Advances in Condensed Matter Physics* **2017**, 6209206 (2017).
12. R. K. Wangsness, *Phys. Rev.* **91**, 1085 (1953).