

05,12

## Использование тцаллианов для анализа формы линии в спектрах электронного магнитного резонанса магнитных наночастиц

© Ю.А. Кокшаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Россия  
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Москва, Россия  
E-mail: yak@physics.msu.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2015 г.)

Для эффективности использования метода электронного магнитного резонанса при исследовании магнитных наночастиц кроме полноценной теории (отсутствующей в настоящее время) необходимы стандартные характеристики спектров, позволяющие сравнивать их друг с другом. В качестве способа характеристики спектров электронного магнитного резонанса магнитных наночастиц предлагается использовать параметры тцаллианов (линий с плавно изменяющейся формой), с помощью которых осуществляется разложение спектров. Предлагаемый метод опробован на „двухкомпонентном“ спектре коллоидных наночастиц магнетита и плохоразрешенных широких спектрах железосодержащих наночастиц, стабилизированных на микрогранулах.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 14-12-01379) и РФФИ (проект № 15-04-03790).

### 1. Введение

Интерпретация спектров электронного магнитного резонанса (ЭМР) магнитных наночастиц в настоящее время представляет собой трудную задачу [1]. Это обусловлено, во-первых, незавершенностью теории ЭМР таких объектов, а во-вторых, значительной степенью неоднородности как внутренней структуры самих частиц, так и систем на их основе. Как следствие, во многих публикациях спектры ЭМР магнитных наночастиц описываются количественно при помощи лишь наиболее простых параметров: „эффективного“ резонансного поля (или эффективного  $g$ -фактора) и ширины линии, определяемой по методу „peak-to-peak“. Однако для сравнения результатов исследований близких по химическому составу и размерам наночастиц, полученных одинаковыми методами в разных лабораториях или различными методами в одной лаборатории, необходимо более детальное количественное описание формы линии спектра ЭМР.

Существующие теоретические подходы [1–3] к анализу спектров ЭМР магнитных наночастиц основаны на адаптации классической теории ферромагнитного резонанса однодоменных частиц с коллинеарной внутренней магнитной структурой [4] для случая сильных тепловых флуктуаций направления полного магнитного момента, характерных для суперпарамагнитных наночастиц выше температуры блокировки [5]. В подходе, описанном в [1], учет суперпарамагнитных флуктуаций приводит к необходимости решать уравнение Фоккера–Планка, в работах [2,3] решается уравнение Ландау–Лифшица–Гильберта с различными предположениями относительно влияния суперпарамагнитных флуктуаций на маг-

нитные параметры частиц. В работе [6] дополнительно учитываются эффекты квантования магнитного момента наночастицы.

Однако описанные в литературе [1–3,6] методы компьютерного расчета спектров ЭМР магнитных наночастиц по ряду причин не получили пока широкого распространения. В частности, для их реализации требуются выбор одной из теоретических моделей расчета, правильное задание интервалов изменения параметров этой модели, не всегда известных из эксперимента, решение системы дифференциальных уравнений, выполнение процедуры многопараметрической подгонки друг к другу экспериментального и расчетного спектров. Часто решение задачи осложняется чрезвычайно большой шириной и сложной формой спектров ЭМР магнитных наночастиц, что дополнительно затрудняет однозначный выбор параметров теоретической модели.

В настоящей работе предлагается относительно простой метод количественного анализа формы линии спектров ЭМР магнитных наночастиц. В нем, в частности, используются хорошо известные в спектроскопии ЭМР формулы расчета спектров поликристаллов с анизотропными магнитными центрами, представляющих собой суперпозицию вкладов от отдельных различно ориентированных кристаллитов. Однако в отличие от стандартного подхода форма линии отдельного вклада задается при помощи функции Тцаллиса (тцаллиана) [7,8].

Применение тцаллианов позволяет кроме анизотропии резонансного поля и ширины линии ЭМР использовать также возможную анизотропию формы линии индивидуальной компоненты неоднородно уширенного спектра ЭМР. Предлагаемый метод может помочь широкому кругу исследователей достаточно просто получить

удобные для практического использования количественные характеристики формы линии сложных спектров ЭМР магнитных наночастиц.

## 2. „Поликристаллическая“ форма линии ЭМР суперпарамагнитных наночастиц

Спектры ЭМР парамагнитных центров, характеризующихся анизотропным  $g$ -фактором ( $g$ -тензором), имеют характерный „поликристаллический“ вид [9]. В системе случайно ориентированных суперпарамагнитных наночастиц эллипсоидальной формы каждая из них характеризуется анизотропией резонансного поля  $H_R$ , которое можно пересчитать в  $g$ -фактор по формуле

$$g = 2.0023 H_e / H_R, \quad (1)$$

где  $H_e$  — резонансное поле для свободного электрона. В простейшем случае (без учета суперпарамагнитных флуктуаций)  $g$ -тензор частицы может быть получен, например, из формул Киттеля [4]. Разумеется, суперпарамагнитные флуктуации могут изменять параметры  $g$ -тензора отдельной частицы, но результирующий спектр ЭМР системы случайно ориентированных наночастиц должен сохранять „поликристаллический“ вид. В этом случае для симуляции спектра системы случайно ориентированных суперпарамагнитных наночастиц можно попробовать применить формулы, традиционно используемые для парамагнитных анизотропных центров. Формула для расчета спектра ЭМР запишется в виде [9]

$$I(H) = \iint g_p S(H - H_R) \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (2)$$

где  $S(H - H_R)$  — резонансная линия (производная поглощения) для индивидуальной наночастицы,  $g_p$  — множитель, характеризующий анизотропию вероятности перехода.

Выбрав оси декартовой системы координат вдоль главных осей эллипсоида частицы, можно написать формулу для  $g$ -фактора частицы [9]

$$g^2 = g_x^2 l_x^2 + g_y^2 l_y^2 + g_z^2 l_z^2, \quad (3)$$

где  $l_i$  ( $i = x, y, z$ ) — направляющие косинусы внешнего магнитного поля  $H$  относительно декартовых осей.

Параметр  $g_p$  для вероятности перехода может быть записан в виде [9,10]

$$g_p = g_1^2 / g^3, \quad (4)$$

где

$$g_1^2 = (g_x g_y (1 - l_z^2) + g_x g_z (1 - l_y^2) + g_y g_z (1 - l_x^2)) / 2g^2. \quad (5)$$

Как показано в [9], с точностью  $\sim 1\%$  величину  $g_p$  в (4) можно заменить на

$$g_p = (2/3) \{ (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2) / 3 \}^{1/2} + (1/9) (g_x + g_y + g_z). \quad (6)$$

Рассматривая магнитный момент наночастицы как „макроспин“, т.е. предполагая коллинеарную магнитную структуру внутри частицы, можно ожидать, что формулы (3) и (6), полученные для парамагнитных центров, должны выполняться и для наночастиц.

Кроме анизотропии  $g$ -фактора при анализе поликристаллических спектров ЭМР иногда принимается во внимание анизотропия ширины линии [11]

$$\Delta H^2 = \Delta H_x^2 l_x^2 + \Delta H_y^2 l_y^2 + \Delta H_z^2 l_z^2. \quad (7)$$

Подобие формул (3) и (7) предполагает, что главные оси тензоров, описывающих анизотропию  $g$ -фактора и ширины линии, совпадают. Кроме того, сама зависимость (7) обусловлена неоднородным уширением [11].

Форма индивидуальной линии  $S(H - H_R)$  в (2) обычно выбирается гауссовой или лоренцевой. В работе [7] впервые было предложено использовать для компьютерного анализа спектров ЭМР распределение Тцаллиса [12]. Тцаллианом называется линия, форма которой описывается соотношением [8]

$$Y(H - H_R) = Y_{\max} \{ 1 + (2^\alpha - 1) [(H - H_R) / \Gamma]^2 \}^{-1/\alpha} \quad (8)$$

для сигнала поглощения и

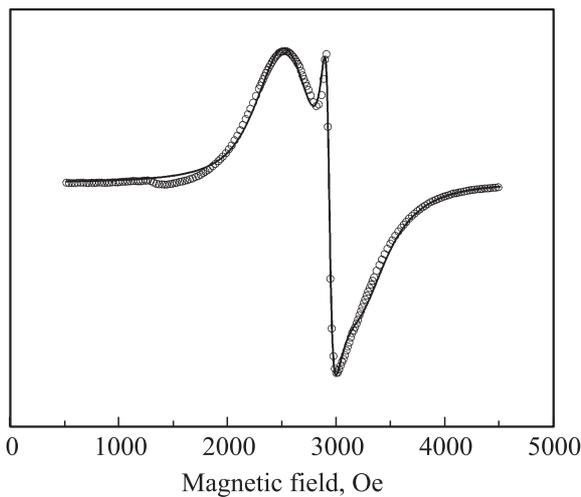
$$Y_1(H - H_R) = -2Y_{\max} \{ (2^\alpha - 1) (H - H_R) / (\alpha \Gamma^2) \} \times \{ 1 + (2^\alpha - 1) [(H - H_R) / \Gamma]^2 \}^{-(1+\alpha)/\alpha} \quad (9)$$

для производной сигнала поглощения по магнитному полю  $Y_1(H - H_R) = dY(H - H_R) / dH$ . В стандартных спектрометрах ЭМР регистрируется  $Y_1(H - H_R)$ .

В формулах (8) и (9) использованы следующие обозначения:  $\Gamma$  — полуширина линии (8) на полувысоте:  $Y_{\max} = Y(H_R)$  — нормировочная константа;  $\alpha \equiv q - 1$ , где  $q$  — параметр распределения Тцаллиса. Отметим, что  $q \in (1; +\infty)$ , при  $q \rightarrow 1$  функция (8) переходит в гауссиан, а при  $q = 2$  — в лоренциан. Таким образом, функция Тцаллиса позволяет смоделировать плавное изменение формы резонансной линии от гауссиана ( $q \rightarrow 1$ ) к лоренциану ( $q = 2$ ) и далее к „суперлоренциану“ ( $q > 2$ ). Учет анизотропии формы резонансной линии может быть реализован, например, с помощью формулы, аналогичной (7),

$$q^2 = q_x^2 l_x^2 + q_y^2 l_y^2 + q_z^2 l_z^2. \quad (10)$$

Таким образом, подгонка экспериментального синглета с помощью формулы (2), использующей  $S(H - H_R) = Y_1(H - H_R)$ , включает варьирование десяти параметров:  $\{g_x, g_y, g_z, \Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z, q_x, q_y, q_z, Y_{\max}\}$ . Для



**Рис. 1.** Спектр ЭМР коллоидных наночастиц магнетита. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — сумма двух тцаллианов. Параметры тцаллианов указаны в тексте. Спектры регистрировались при комнатной температуре на спектрометре Varian E-4.

задания анизотропии  $\Gamma$  можно использовать формулу, аналогичную (3) и (7),

$$\Gamma^2 = \Gamma_x^2 l_x^2 + \Gamma_y^2 l_y^2 + \Gamma_z^2 l_z^2. \quad (11)$$

Если в спектре разрешается несколько линий, количество параметров увеличивается пропорционально числу линий.

На рис. 1 показан результат подгонки суммой двух тцаллианов спектра ЭМР коллоидных наночастиц магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), использовавшихся для приготовления магнитных микрокапсул [13]. Средний размер наночастиц  $\sim 10$  nm, но многие из них объединены в „рыхлые“ агломераты [13]. Спектр имеет „двухкомпонентный“ (two-pattern) вид, часто встречающийся при исследовании железосодержащих наночастиц [14–16]. Сумма двух тцаллианов дает хорошее приближение экспериментального спектра. Параметры тцаллианов:  $g_x = 2.04$ ,  $g_y = 2.26$ ,  $g_z = 1.83$ ,  $\Gamma_x = 540$  Oe,  $\Gamma_y = 235$  Oe,  $\Gamma_z = 275$  Oe,  $q_x = 1.90$ ,  $q_y = 1.00$ ,  $q_z = 1.77$  (широкая компонента);  $g_x = 2.00$ ,  $g_y = 2.00$ ,  $g_z = 1.96$ ,  $\Gamma_x = 70$  Oe,  $\Gamma_y = 55$  Oe,  $\Gamma_z = 135$  Oe,  $q_x = 2.33$ ,  $q_y = 2.43$ ,  $q_z = 1.34$  (узкая компонента). Однозначность сходимости процедуры подгонки проверялась при помощи задания различных начальных значений параметров. Для минимизации значения экспериментального и расчетного спектров применялся компьютерный алгоритм, использованный в работах [17,18].

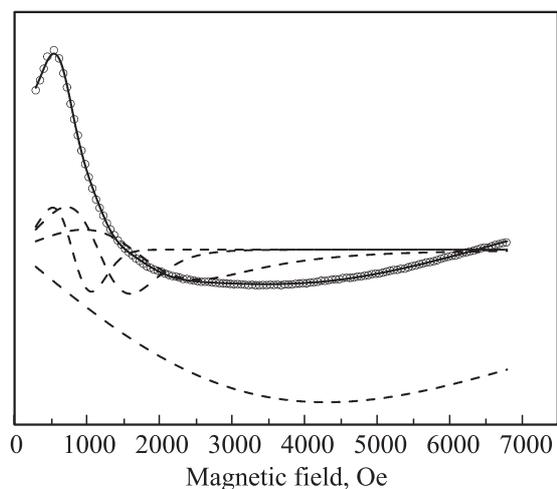
Узкую центральную линию в двухкомпонентном спектре железосодержащих магнитных наночастиц можно отнести к их „мелкой“ фракции в коллоидной системе, так как чем меньше частица, тем сильнее для нее должны проявляться суперпарамагнитные флуктуации [1–3,6,19,20]. Результаты подгонки не противоречат

такой интерпретации:  $g$ -тензор узкого сигнала практически изотропен и величины его компонент  $\sim 2.0$ , значения параметра  $q > 2$  могут указывать на „затянутость хвостов“ резонансной линии — особенность, усиливающаяся с уменьшением размера наночастиц [19].

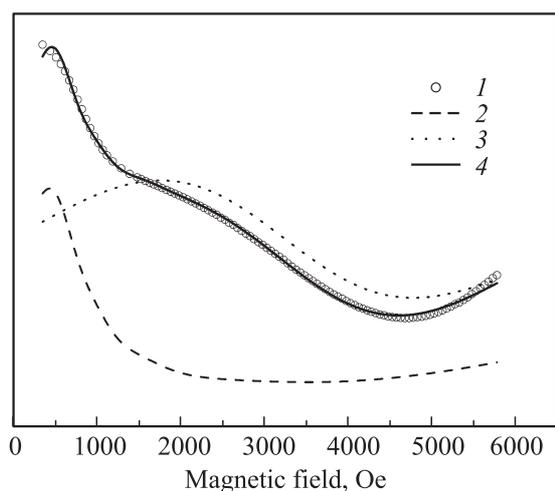
Следует отметить, что попытки подгонки рассматриваемого экспериментального спектра ЭМР с помощью функции  $S(H - H_R)$  постоянной формы (лоренцевой или гауссовой) дали значительно худший результат по сравнению с приведенным на рис. 1.

### 3. Использование тцаллианов для моделирования широких несимметричных спектров ЭМР

Спектры ЭМР некоторых типов магнитных наночастиц могут быть очень широкими и несимметричными. В качестве примера на рис. 2 показан спектр ЭМР наночастиц  $\alpha$ -Fe на поверхности микрогранул  $\text{SiO}_2$  [21]. В этом случае моделирование спектра „поликристаллического“ типа нецелесообразно. Для количественного описания формы таких сложных спектров можно провести их разложение на сумму тцаллианов. Благодаря „гибкости“ формы тцаллианов в разложении используется небольшое число слагаемых, по сравнению с разложением, например, на гауссианы. Так, из рис. 2 видно, что для количественного задания формы спектра ЭМР наночастиц  $\alpha$ -Fe достаточно использовать четыре тцаллиана вида (9) со следующими параметрами (в порядке возрастания  $H_R$ ):  $H_{R1} = 735$  Oe,  $\Gamma_1 = 265$  Oe,  $q_1 = 1.0$ ,  $Y_{\max 1} = 2.7$ ;  $H_{R2} = 975$  Oe,  $\Gamma_2 = 6120$  Oe,  $q_2 = 1.7$ ,  $Y_{\max 2} = 131.3$ ;  $H_{R3} = 1085$  Oe,  $\Gamma_3 = 440$  Oe,  $q_3 = 1.4$ ,  $Y_{\max 3} = 5.3$ ;  $H_{R4} = 1580$  Oe,  $\Gamma_4 = 1550$  Oe,  $q_4 = 2.9$ ,  $Y_{\max 4} = 12.5$ .



**Рис. 2.** Спектр ЭМР (при  $T = 295$  K) наночастиц  $\alpha$ -Fe на поверхности микрогранул оксида кремния. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — сумма четырех тцаллианов, показанных штриховыми линиями. Параметры тцаллианов указаны в тексте.



**Рис. 3.** Спектр ЭМР (при  $T = 295$  К) железосодержащих наночастиц на поверхности микрогранул алмаза. 1 — экспериментальные данные, 2 — „стандартный“ спектр  $\alpha$ -Fe (см. текст), 3 — тцаллиан, отвечающей фазе  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4 — сумма „стандартного“ спектра и тцаллиана.

Полученный таким образом „стандартный“ спектр наночастиц, содержащих преимущественно  $\alpha$ -Fe [21], можно использовать для количественного анализа спектра наночастиц на основе железа, содержащих кроме  $\alpha$ -Fe другие (как правило, оксидные) фазы. Для примера на рис. 3 показан спектр ЭМР железосодержащих наночастиц, стабилизированных на поверхности микрогранул алмаза [22]. Данные структурных методов [22] указывают на то, что в этих наночастицах есть две фазы:  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит). Низкополевая часть спектра ЭМР на рис. 3 также указывает на присутствие  $\alpha$ -Fe. Для выделения в спектре ЭМР компонент, отвечающих фазам  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , можно разложить его на „стандартный“ спектр  $\alpha$ -Fe (рис. 2) и дополнительный тцаллиан. Результат разложения показан на рис. 3. Дополнительный тцаллиан оказался близок к гауссиану с параметрами:  $H_R = 3230$  Ое,  $\Gamma = 1800$  Ое,  $q = 1.00$ .

Необходимо уточнить, что тцаллианы, входящие в разложение „стандартного“ спектра  $\alpha$ -Fe, не следует связывать с порождающими их реальными магнитными центрами. Разложение служит лишь для удобного математического представления спектра для использования его как отдельной компоненты при анализе более сложных спектров.

#### 4. Заключение

В работе показано, что для количественного описания формы спектров ЭМР магнитных наночастиц целесообразно использовать разложение на компоненты с формой линии, описываемой функцией Тцаллиса. Важное достоинство тцаллианов — плавное изменение формы при варьировании параметра  $q$ . Это позволяет уменьшить число компонент разложения и повысить

его качество. Для относительно нешироких и симметричных спектров ЭМР наночастиц можно применять хорошо известные формулы, разработанные для анализа поликристаллических спектров парамагнитных центров. Для количественного анализа широких несимметричных спектров не однофазных наночастиц предлагается использовать „стандартные“ спектры ЭМР, предварительно полученные при исследовании почти однофазных наночастиц.

Автор выражает благодарность С.П. Губину, Г.Ю. Юркову и Д.А. Горину за предоставление образцов, содержащих магнитные наночастицы.

#### Список литературы

- [1] J. Kliava. In: *Magnetic nanoparticles* / Ed. S.P. Gubin. Wiley-VCH, Weinheim (2009). P. 225.
- [2] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. *ЖЭТФ* **101**, 1409 (1992).
- [3] E. de Biasi, C.A. Ramos, R.D. Zysler. *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 235 (2003).
- [4] C. Kittel. *Phys. Rev.* **73**, 155 (1948).
- [5] J.L. Dorman, D. Fiorani, E. Tronc. *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (1997).
- [6] N. Noginova, F. Chen, T. Weaver, E.P. Giannelis, A.B. Bourlinos, V.A. Atsarkin. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 246 208 (2007).
- [7] D.F. Howarth, J.A. Weil, S. Zimpel. *J. Magn. Res.* **161**, 215 (2003).
- [8] J.A. Weil, J.R. Bolton. *Electron paramagnetic resonance. Elementary theory and practical applications*. Wiley-VCH, Weinheim (2007). 688 p.
- [9] R. Aasa, T. Vännngård. *J. Magn. Res.* **19**, 308 (1975).
- [10] J.R. Pilbrow. *Mol. Phys.* **16**, 307 (1969).
- [11] H. Blum, J.C. Salerno, J.S. Leigh, jr. *J. Magn. Res.* **30**, 385 (1978).
- [12] C. Tsallis. *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988).
- [13] D.A. Gorin, D.G. Shchukin, Yu.A. Koksharov, S.A. Portnov, K. Kohler, I.V. Taranov, V.V. Kislov, G.B. Khomutov, H. Möhwald, G.B. Sukhorukov. *Proc. SPIE* **6536**, 653 604 (2007).
- [14] I.S. Edelman, O.S. Ivanova, E.A. Petrakovskaja, D.A. Velikanov, I.A. Tarasov, Y.V. Zubavichus, N.N. Trofimova, V.I. Zaikovskii. *J. Alloys Comp.* **624**, 60 (2015).
- [15] N. Guskos, E.A. Anagnostakis, V. Likodimos, T. Bodziony, J. Typek, M. Maryniak, U. Narkiewicz, I. Kucharewicz, S. Waplak. *J. Appl. Phys.* **97**, 024 304 (2005).
- [16] Ю.А. Кокшаров, Г.Ю. Юрков, Д.А. Баранов, А.П. Малахо, С.Н. Поляков, С.П. Губин. *ФТТ* **48**, 693 (2006).
- [17] Ю.А. Кокшаров, В.Д. Долженко, С.А. Агазаде. *ФТТ* **52**, 1798 (2010).
- [18] Ю.А. Кокшаров, А.И. Шерле. *ФТТ* **46**, 1316 (2004).
- [19] R.S. de Biasi, T.C. Devezas. *J. Appl. Phys.* **49**, 2466 (1978).
- [20] F. Gazeau, V. Shilov, J.C. Bacri, E. Dubois, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 535 (1999).
- [21] Г.Ю. Юрков, О.В. Попков, Ю.А. Кокшаров, Д.А. Баранов, С.П. Губин. *Неорган. материалы* **42**, 970 (2006).
- [22] S.P. Gubin, O.V. Popkov, G.Yu. Yurkov, V.N. Nikiforov, Yu.A. Koksharov, N.K. Eremenko. *Diamond Related Mater.* **16**, 1924 (2007).