

Наночастицы как маркеры в экспертных исследованиях

Nanoparticles as Markers in Expert Investigations

Рассмотрен новый способ идентификации красителей, основанный на анализе магнитных свойств наночастиц оксида железа, входящего в их состав.

The new way of identifying coloring materials, based on analysis of ferric oxide nanoparticles' magnetic properties, which are included in their composition.

НИКИФОРОВ / NIKIFOROV V.

Владимир Николаевич

доцент Московского государственного университета,
кандидат физико-математических наук, Москва

КОКШАРОВ / KOKSHAROV Y.

Юрий Алексеевич

кандидат физико-математических наук, старший преподаватель
Московского государственного университета, Москва

СРЕДИН / SREDIN V.

Виктор Геннадиевич

доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный
работник высшей школы, заведующий кафедрой физики
Военной академии ракетных войск стратегического назначения
им. Петра Великого, Москва

Появление новых материалов и связанных с ними технологий открывает новые возможности для использования их при проведении анализов, экспертиз, создания принципиально новых методов маркировки и контроля. Наноматериалы, в том числе — наночастицы, обладают в этом отношении рядом принципиально новых качеств: во-первых, добавление их микроскопических количеств в некую внешнюю среду кардинально не изменяет ее макроскопических свойств, во-вторых, возможность обнаружения предельно низких концентраций содержания наночастиц неразрушающими методами представляет собой идеальную ситуацию для контроля, в-третьих, в ряде случаев наночастицы изначально входят в состав подвергаемого анализу материала. Вместе с тем, исследования свойств наночастиц представляют достаточно сложную задачу, так как далеко не все методы, разработанные для исследования объемных материалов или тонких слоев, пригодны для этих целей. Так, очевидным образом очень сложно говорить об их электрофизических свойствах ввиду чрезвычайной малости размеров наночастиц. По аналогичным причинам ограничены возможности спектроскопических исследований. Однако в случае с наночастицами магнитных материалов ситуация изменяется: существует целый ряд методов, позволяющих проводить прямые измерения их магнитных характеристик.

Одним из таких исследований является спектроскопия электронного магнитного резонанса (ЭМР) — классический метод изучения электронных и магнитных свойств материалов. К его достоин-

ствам можно отнести высокую чувствительность и информативность. Кроме того, данный метод может быть адаптирован к магнитным материалам, очень различающимся по своим свойствам. В случае парамагнетиков применяется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в случае ферромагнетиков — метод ферромагнитного резонанса (ФМР), при исследовании сильномагнитных материалов — антиферромагнитный резонанс (АФМР).

Электронный магнитный резонанс возникает во внешнем магнитном поле благодаря спиновому магнетизму электронной подсистемы в материалах со слабым влиянием орбитального магнетизма (например, в свободных радикалах). При помещении исследуемого образца в постоянное магнитное поле с напряженностью H уровни энергии магнитных моментов электронов расщепляются на подуровни, отстоящие друг от друга на энергию $\Delta E = g \mu_B H$, где g — множитель Ланде, μ_B — магнетон Бора (эффект Зеемана). Резонансное поглощение СВЧ-излучения в таком образце с частотой $\nu = \Delta E/h$, где h — постоянная Планка, связанное с переходами между этими подуровнями энергии, называется

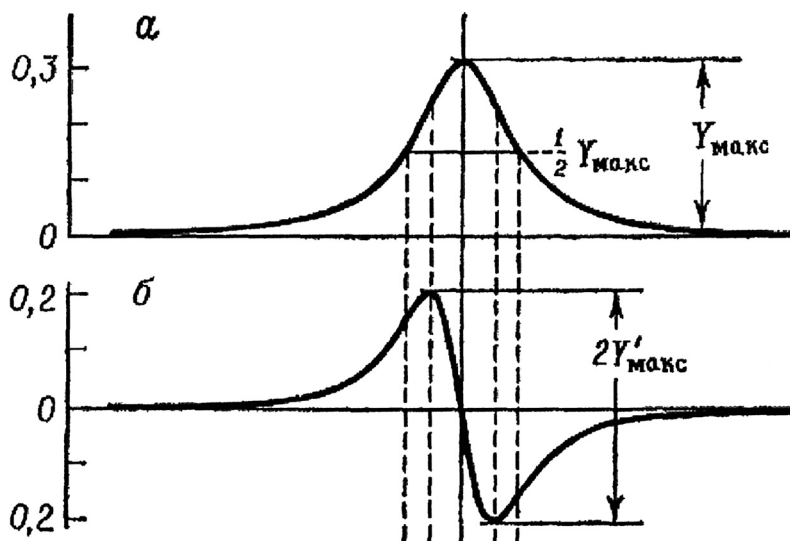


Рис. 1. Вид типичного спектра ЭПР, состоящего из одной линии лоренцевой формы: а – кривая поглощения СВЧ ЭМП; б – кривая первой производной поглощения по магнитному полю

электронным магнитным резонансом. Типичный вид кривой резонансного поглощения представлен на рис. 1. Теория эффекта Зеемана описывает, каким образом внешнее магнитное поле может снимать вырождение энергетических уровней атомов (или более сложных структур – молекул, кластеров). Вид этой резонансной зависимости (спектр ЭМР) не одинаков для различных типов магнетизма, что позволяет идентифицировать тип магнитного центра и определять особенности его окружения. Образно говоря, резонансный спектр является «паспортом» магнитного центра. Следует, однако, иметь в виду, что есть случаи, когда похожими «паспортами» обладают различные системы. Магнетизм наночастиц обладает выраженной спецификой, по сравнению как с атомным магнетизмом, так и с магнетизмом макроскопических тел, таких как кристаллы. И хотя в последнее время этой проблеме уделяется большое внимание, она находится на начальной стадии изучения. В магнито-упорядоченных средах (ферро-, антиферромагнетиков и т.д.) магнитный резонанс описывается теориями ФМР и АФМР, в которых резонансные явления рассматриваются не для отдельного центра, а для макроскопического магнитного момента, образованного всеми центрами, входящими в магнитную подсистему, т.е. для магнитного момента всего образца. В наночастицах такой же подход необходимо применять для суперпарамагнитных наночастиц, в которых моменты отдельных атомов формируют магнитный момент порядка 104 мБ. Если же в наночастице центры изолированы в магнитном отношении от соседей, применяется одно-ионный подход (обычный парамагнетизм). Таким образом, магнитный момент наночастицы может быть много больше магнитного момента отдельного иона, но много меньше магнитного момента ферромагнитного макроскопического образца.

Для однодоменных ферромагнитных наночастиц, содержащих до 104 атомов, принято использовать теорию ФМР, в которой тем или иным способом учитывается возможность тепловых флуктуаций магнитного момента суперпарамагнетика [3, 4]. Суперпарамагнитные флуктуации приводят к сужению линии ЭМР наночастицы при высоких температурах, по сравнению с аналогичным объемным ферромагнетиком. Данный эффект обусловлен тем фактом, что чем меньше размер наночастицы, тем меньше ее магнитный момент, сильнее выражены тепловые флуктуации и уже линия ЭМР. Таким образом, ширина линии ЭМР для ферромагнитных наночастиц должна

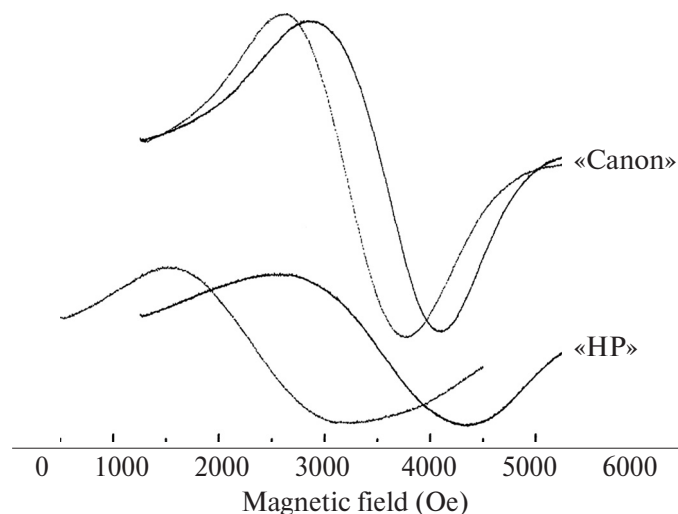


Рис. 2. Спектры ЭМР образцов шрифта с использованием тонера фирм «Canon» и «HP». Линии, сдвинутые в область низких (высоких) магнитных полей, получены для ориентации плоскости бумаги, параллельной (перпендикулярной) внешнему магнитному полю (наночастицы оксидов железа в полимерном красителе). По оси ординат – коэффициент поглощения СВЧ-излучения в относительных единицах

сужаться с уменьшением размера наночастицы. Это предположение подтверждают эксперименты, в которых исследовались феррожидкости с пониженной полидисперсностью с наночастицами магнетита [5]. Однако ширина линии магнитного резонанса ферромагнитных наночастиц может зависеть не только от размера, но и от других факторов, в частности — от формы или межчастичных взаимодействий [6–7].

В настоящей работе в качестве среды, содержащей наночастицы магнитных материалов, избраны тонеры, используемые в лазерных принтерах обычных персональных ЭВМ. В них содержатся наночастицы оксида железа, однако их размер и концентрация в составе отличаются у различных производителей.

Измерения ЭМР проводились при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона (частота $\approx 9,1$ ГГц) «Varian E-4». Образец в виде узкой бумажной полоски с напечатанной буквой «I» — фактически отрезок прямой, равномерно окрашенный тонером, — опускали на дно кварцевой ампулы, которая помещалась в резонатор спектрометра. Ориентация плоскости бумажки была либо перпендикулярна, либо параллельна квазистационарному магнитному полю. Внешнее магнитное поле изменялось в диапазоне 0–6 кГс. Эффективное резонансное поле определялось как среднее арифметическое максимума и минимума кривой первой производной от поглощения в единицах магнитного поля. Ширина линии ΔB определялась как расстояние между максимумом и минимумом на кривой первой производной поглощения в единицах магнитного поля.

На рис. 2 показаны спектры ЭМР образцов тонера. Все спектры состоят из одиночной интенсивной резонансной линии с параметрами, представленными в таблице.

Тип образца	ΔB_{pp} , Тл	Эффективное резонансное поле, Тл
«Сапон», поле перпендикулярное бумаге	0,123	0,358
«Сапон», поле параллельное бумаге	0,113	0,320
«НР», поле перпендикулярное бумаге	0,177	0,352
«НР», поле параллельное бумаге	0,168	0,239

Такой сигнал типичен для суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа [8–9]. В образце «НР» ширина сигнала ЭМР заметно больше, а резонансное поле меньше, чем в образце «Сапон». Особенно это различие выражено для параллельной ориентации образцов. Уширение линии может быть обусловлено увеличением разброса размеров частиц в тонере

«НР», присутствием более крупных частиц и, как следствие, ослаблением суперпарамагнитных флуктуации [10]. Смещение линии ЭМР в область низких полей также указывает на больший размер частиц в тонере «НР» и сопровождается увеличением проекции среднего магнитного момента частицы (или группы частиц) на направление магнитного поля.

Отметим, что приведенный в данной статье пример следует рассматривать только как частный случай принципиально нового метода проведения экспертизы материалов, содержащих наночастицы или ультрадисперсные частицы с магнитными свойствами. Присадки из магнитных материалов получили широкое распространение или считаются перспективными в этом качестве для применения в различных красителях, покрытиях, добавках к горючим и взрывчатым веществам и т.д. Магнитные наночастицы могут быть даже введены в состав биологических макромолекул. Приведенный пример показывает новую возможность не только проведения микроанализа свойств таких материалов, но и создания маркеров, метящих равномерно весь объем, причем таких, которые не уничтожаются в экстремальных ситуациях (пожары, взрывы, наводнения и т.д.).

Литература

- Кузнецов В.Д., Брусенцова Т.Н., Никифоров В.Н., Брусенцов Н.А., Данилкин М.И. Температурные зависимости намагниченности препаратов для магнитной гипертермии // Известия вузов, серия «Физика» — 2005. — Т. 48. — Вып. 2. — С. 47–52.
- Koksharov Y.A., Nikiforov V.N., Kuznetsov V.D., Khomutov G.B. Magnetic resonance properties of $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ small particles // Microelectronic Engineering. — 2005. — Vol. 81. — № 2–4. — P. 371–377.
- Гехт П.С., Игнатченко В.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. Магнитный резонанс изотропного суперпарамагнетика // ЖЭТФ. — 1976. — Т. 70. — С. 1300–1311.
- de Biasi R.S., Devezas T.C. Anisotropy field of small magnetic particles as measured by resonance // Appl. Phys. — 1978. — Vol. 49. — С. 2466–2469.
- J. Magn. Magn. Mater. — 1999. — Vol. 202. — P. 535.
- J. Magn. Magn. Mater. — 2001. — Vol. 234. — P. 535.
- J. Appl. Phys. — 2000. — Vol. 87. — P. 389.
- Koksharov Yu.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D., Beltran M., Khodorkovsky Y., Tishin A.M. Low-temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles // Appl. Phys. — 2000. — Vol. 88. — № 1. — P. 587–592.
- Koksharov Y.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D., Yurkov G.Y., Pankratov D.A., Ponomarenko L.A., Mikheev M.G., Khodorkovsky Y., Beltran M., Tishin A.M. Electron paramagnetic resonance spectra near spin-glass transition in iron-oxide nanoparticles // Phys. Rev. — 2001. — Vol. B63. — P. 407.
- Koksharov Y., Pankratov D., Gubin S., Kosobudsky I., Khodorkovsky Y., Beltran M., Tishin A. Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles // Appl. Phys. — 2001. — Vol. 89. — № 4. — С. 2293–2298.