

УДК 541:537

© А. И. Жерновой, В. Н. Наумов, Ю. Р. Рудаков

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ ЛИНИИ ЯМР В ДИСПЕРСИИ ПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Исследовались зависимости сдвига и ширины линии ЯМР в водной дисперсии наночастиц магнетита от концентрации  $C$  твердой фазы. Получена зависимость от  $C$  неоднородной ширины линии в однородном поле.

### ВВЕДЕНИЕ

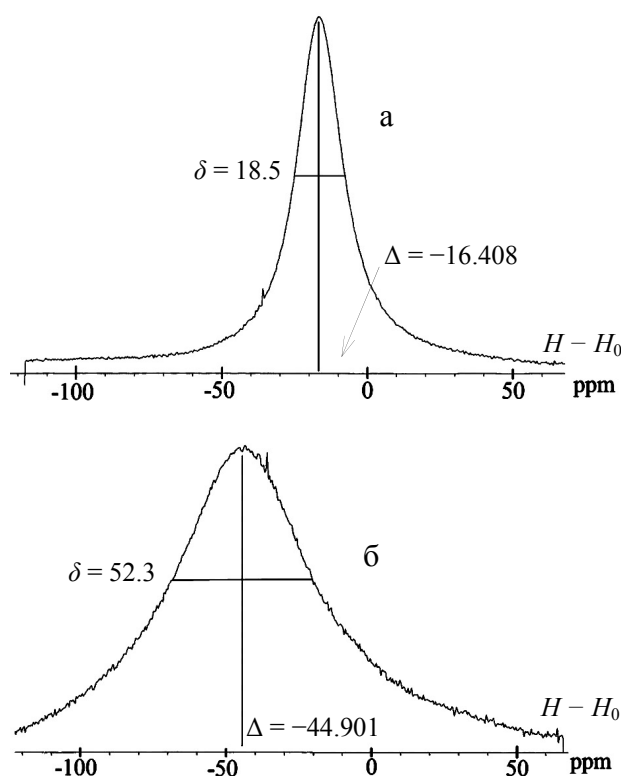
Считается, что неоднородное уширение линии ЯМР жидкости в однородном внешнем магнитном поле наблюдается, если в ней присутствуют парамагнитные или диамагнитные частицы размером больше микрона [1]. Однако в работах [2, 3] методом спин-эха наблюдалось проявление неоднородного уширения в жидкости, содержащей парамагнитные частицы размером 10 нм. Парамагнитные наночастицы на основе магнетита применяются в наномедицине [4]. Естественные парамагнитные наночастицы (гемы) содержатся во многих живых тканях [5]. Создаваемое этими наночастицами неоднородное уширение линии ЯМР вносит искажения в ЯМР-томограммы и спектры высокого разрешения биологических объектов. Поэтому изучение неоднородного уширения линии ЯМР в присутствии магнитных наночастиц является актуальным. В настоящей работе получена зависимость неоднородного уширения от концентрации парамагнитных наночастиц, которая ранее не исследовалась.

### ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТЫ

Исследуемая магнитная дисперсия — стабилизированный олеатом натрия коллоидный раствор в воде однодоменных частиц магнетита размером около 10 нм. Сигнал ЯМР протонов растворителя регистрировался импульсным спектрометром С-200 фирмы Bruker с рабочей частотой  $f_0 = 200$  МГц, источником магнитного поля в виде сверхпроводящего соленоида и цилиндрическим датчиком диаметром 5 мм с осью, параллельной напряженности поля.

На рис. 1 приведены записи линий ЯМР протонов двух образцов магнитной дисперсии с разными концентрациями магнетита  $C$ , полученными путем разбавления водой исходной дисперсии

с объемной концентрацией магнетита  $C_0 = 2.7\%$ . По оси абсцисс отложена разница установленной напряженности магнитного поля  $H$  спектрометра ЯМР и напряженности этого поля  $H_0$ , при которой наблюдается максимум сигнала ЯМР от протонов эталонного вещества, в качестве которого



**Рис. 1.** Записи сигналов ЯМР протонов магнитной дисперсии при объемных концентрациях магнетита  $C = 0.1 C_0$  (а) и  $C = 0.2 C_0$  (б). Химический сдвиг  $\Delta$  относительно сигнала воды и ширина  $\delta$  указаны в миллионных долях (ppm), 1 ppm = 3.74 А/м

взят чистый растворитель (вода). Из рис. 1 можно определить химический сдвиг  $\Delta$  (величину  $H - H_0$ , при которой сигнал  $^1\text{H}$  ЯМР от магнитной дисперсии максимален) и ширину линии на полувысоте  $\delta$ . На рис. 2 приведены зависимости  $\Delta$  и  $\delta$  от объемной концентрации  $C$  магнетита. Из рисунка видно, что химический сдвиг  $\Delta$  пропорционален  $C$ , а  $\delta$  с ростом  $C$  увеличивается нелинейно.

Приведенную на рис. 2 зависимость  $\Delta$  от  $C$  можно представить в виде

$$\Delta = -K_{\Delta} \cdot C, \quad (1)$$

где  $K_{\Delta} = 6.9 \cdot 10^4$  А/м. Подробно зависимость  $\Delta$  от  $C$  исследована в [6].

Ширина линии  $\delta$  складывается из однородного  $\delta_0$  и неоднородного  $\delta_H$  уширений [7]:

$$\delta = \sqrt{\delta_0^2 + \delta_H^2}. \quad (2)$$

Однородное уширение в коллоидных растворах обычно пропорционально концентрации [8]

$$\delta_0 = K_0 C, \quad (3)$$

где коэффициент  $K_0$  от  $C$  не зависит. Неоднородное уширение также представим пропорциональной зависимостью

$$\delta_H = K_H \cdot C. \quad (4)$$

Из (2–4):

$$\delta = \sqrt{K_0^2 + K_H^2} \cdot C \quad (5)$$

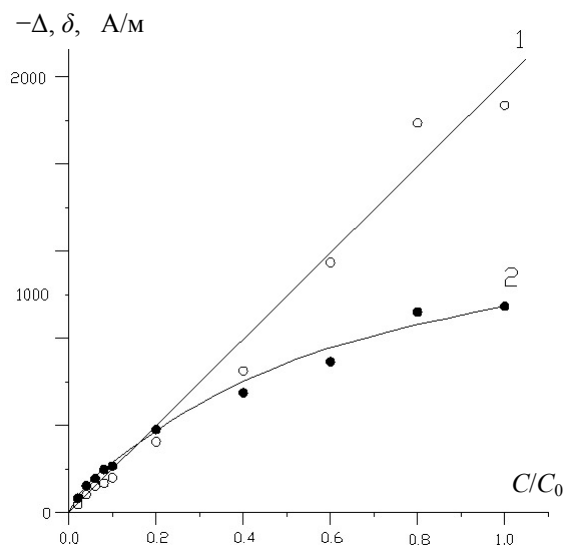
и модуль отношения равен

$$\left| \frac{\delta}{\Delta} \right| = \frac{\sqrt{K_0^2 + K_H^2}}{K_{\Delta}}. \quad (6)$$

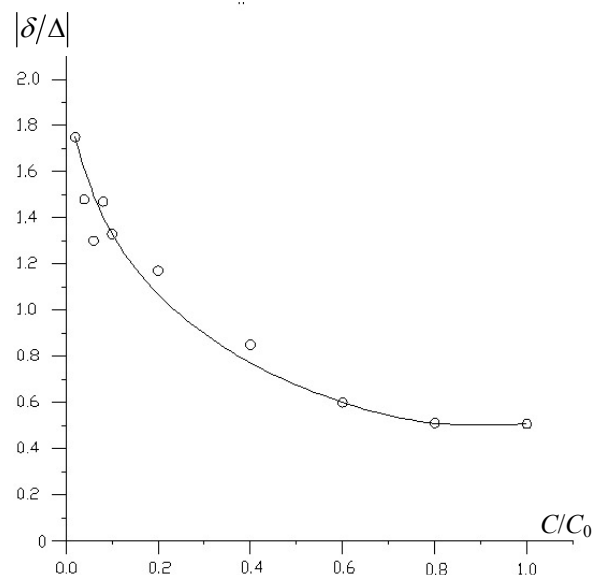
На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость  $|\delta/\Delta|$  от  $C$ , из которой видно, что с ростом  $C$  отношение  $|\delta/\Delta|$  уменьшается, что, согласно (6), говорит об уменьшении  $K_H$  с ростом  $C$ . Из рис. 3 также видно, что при  $(C/C_0) \geq 0.8$  отношение  $|\delta/\Delta|$  от  $C$  практически не зависит. Это означает, что при  $C/C_0 \approx 1$   $K_H \ll K_0$  и, из (6):

$$\left| \frac{\delta}{\Delta} \right| = \frac{K_0}{K_{\Delta}}. \quad (7)$$

Из рис. 3 также следует, что при  $C/C_0 \sim 1$  отношение  $|\delta/\Delta| = 0.5$ , откуда с учетом (7) получается значение  $K_0 = \frac{K_{\Delta}}{2}$ , подставив которое в (3) и (5), получаем  $\delta_0 = \frac{K_{\Delta} C}{2} = \frac{\Delta}{2}$  и  $\delta = \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_H^2}$ , откуда находим связь неоднородного уширения



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости химического сдвига  $\Delta$  (1) и ширины сигнала на полувысоте  $\delta$  (2) от объемной концентрации  $C$  магнетита



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость модуля отношения  $|\delta/\Delta|$  от объемной концентрации  $C$  магнетита

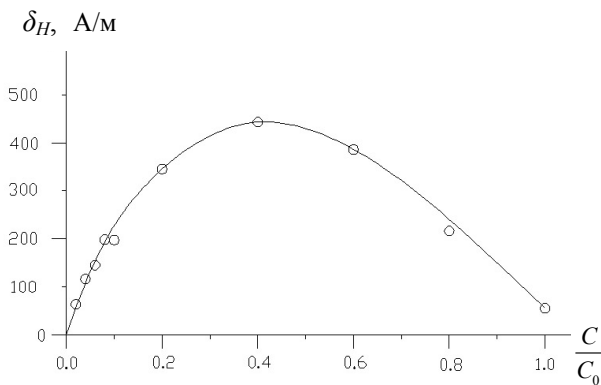


Рис. 4. Экспериментальная зависимость  $\delta_H$  от  $C$

с экспериментальными величинами  $\Delta$  и  $\delta$ :

$$\delta_H = \sqrt{\delta^2 - \frac{\Delta^2}{4}}. \quad (8)$$

Подставив в (8) экспериментальные значения  $\delta$  и  $\Delta$ , приведенные на рис. 3, получили зависимость  $\delta_H$  от  $C$ , отраженную на рис. 4. Она может быть представлена эмпирической формулой

$$\delta_H = aK_\Delta C e^{-bC}, \quad (9)$$

где  $a$  и  $b$  — коэффициенты, не зависящие от  $C$ .

Для проверки адекватности формулы (9) эксперименту ее удобно разделить на  $\Delta$  и представить в виде

$$\frac{\delta_H}{\Delta} = a e^{-bC}. \quad (10)$$

Прологарифмировав (10), получаем  $\ln|\delta_H/\Delta| = \ln a - bC$ .

На рис. 5 построена зависимость  $\ln|\delta_H/\Delta|$  от  $C/C_0$ , полученная из экспериментальных результатов, приведенных на рис. 4. Она близка к линейной, что говорит в пользу адекватности выражения (10). Из нее — значения коэффициентов  $a = 1.8$ ,  $b = 113$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретический расчет сдвига и неоднородной ширины линии ЯМР в дисперсии сферических частиц в цилиндрическом датчике с осью, ориентированный нормально напряженности магнитного поля, приведен в [9]. Из него следует, что теоретические величины сдвига и ширины определяются формулами (1), (4) с коэффициентами

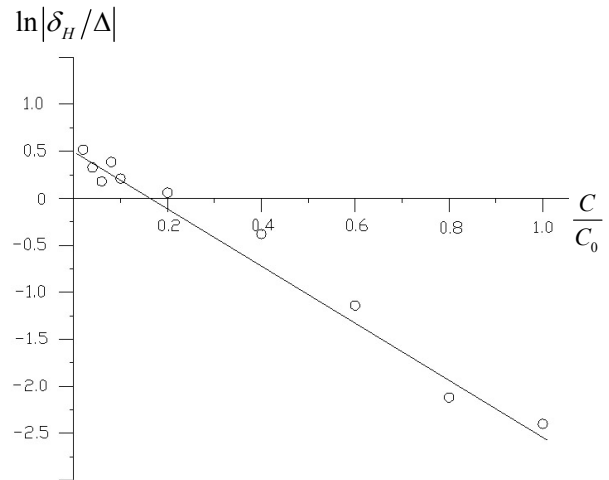


Рис. 5. Экспериментальная зависимость  $\ln\left|\frac{\delta_H}{\Delta}\right|$  от  $C$

$K_\Delta = 10^5$  А/м,  $K_H = 4.2 \cdot 10^5$  А/м. При этом коэффициент  $K_H$  и отношение  $|\delta_H/\Delta| = 8.4$  не зависят от  $C$ .

Отличие в два раза полученного в настоящей работе экспериментального значения  $K_\Delta$  от теоретического можно объяснить тем, что в работе [4] не учитывалась агрегация частиц, которая в результате замыкания части создаваемого частицами магнитного потока внутри агрегатов должна приводить к уменьшению  $\Delta$ .

Меньшие теоретических экспериментальные значения  $K_H$  и  $|\delta_H/\Delta|$ , а также их зависимость от  $C$  можно объяснить влиянием статистических процессов усреднения локальных полей частиц и образованием конгломератов. В частности, уменьшение  $|\delta_H/\Delta|$  с ростом  $C$  на рис. 3 можно объяснить, исходя из того, что сдвиг  $\Delta$  пропорционален средней намагниченности  $J_{cp}$ , создаваемой наночастицами в объеме образца, а ширина линии  $\delta_H$  пропорциональна среднему квадратичному локальных отклонений намагниченности  $\Delta J$  в разных точках образца. Напряженность магнитного поля спектрометра С-200 обеспечивает намагничивание дисперсии до насыщения. При этом  $J_{cp} = \mu n_{cp}$ ,  $\Delta J = \mu \cdot \Delta n$ , где  $\mu$  — магнитный момент частицы,  $n_{cp}$  — средняя концентрация частиц,  $\Delta n$  — средняя квадратичная флуктуация локальной концентрации частиц. В результате  $\frac{\delta_H}{\Delta} = \frac{\Delta n}{n_{cp}}$ . Как известно, величина относительной

флуктуации концентрации частиц  $\Delta n/n_{cp}$  с ростом  $n_{cp}$  уменьшается пропорционально  $1/\sqrt{n_{cp}}$ . Следовательно, по этой причине с увеличением  $C$  отношение  $|\delta_H/\Delta|$  должно уменьшаться пропорционально  $1/\sqrt{C}$ . Появление конгломератов уменьшает  $n_{cp}$ , приводя к росту  $|\delta_H/\Delta|$ .

Уменьшение  $\delta_H$  с ростом  $C$  на рис. 4 можно объяснить тепловым движением молекул. Известно, что если действующие на движущуюся молекулу локальные поля частиц меняются со временем корреляции  $\tau$ , то неоднородная ширина линии ЯМР  $\delta_H$  пропорциональна  $\tau$  [1]. Время  $\tau$  связано с масштабом неоднородности  $l$  и коэффициентами самодиффузии  $D$  формулой Эйнштейна  $\tau = l^2/(2D)$ . За масштаб неоднородности можно принять длину свободного пробега молекулы между столкновениями с частицами  $\lambda = 1/(\sigma n)$  ( $\sigma$  — сечение столкновения,  $n$  — концентрация частиц). Подставив  $n = C/V$  ( $V$  — объем частицы), получаем  $\tau = V^2/(2DC^2\sigma^2)$ . В результате ширина  $\delta_H$  пропорциональна  $1/C^2$ . Появление конгломератов вследствие уменьшения  $n$  должно увеличивать  $\lambda$ , приводя к росту  $\delta_H$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемые экспериментально экспоненциальные зависимости  $\delta_H$  и  $\delta_H/\Delta$  от  $C$  в формулах (9), (10), по-видимому, получаются в результате статистического наложения описанных выше эффектов усреднения локальных полей частиц. Зависимость  $\Delta$  и  $\delta_H$  от агрегации частиц можно использовать

для изучения структуры магнитных дисперсий, играющей большую роль при их практическом применении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988. 203 с.
2. Жерновой А.И., Николаева М.Н. // Изв. вуз. Физика. 2004. № 10. С. 108.
3. Жерновой А.И., Николаева М.Н. // Изв. вуз. Физика. 2005. № 5. С. 92–94.
4. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.
5. Жерновой А.И., Шаршина Л.М. // Биофизика. 2003. Т. 48, № 1. С. 68–72.
6. Жерновой А.И., Наумов В.Н., Рудаков Ю.Р. // Научное приборостроение. 2008. Т. 18, № 2. С. 33–38.
7. Yi-Qiao Song // Phys. Rev. Letters. 2000. V. 85, N 18. P. 3878–3881.
8. Ваишман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. 231 с.
9. Лукьянов А.Е., Булыгин А.Н., Николаев Б.П., Петров Р.Н. // Коллоидный журнал. 1992. Т. 44, № 1. С. 35–40.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

Материал поступил в редакцию 23.06.2008.

## INVESTIGATION OF HETEROGENEOUS BROADENING NMR LINE IN DISPERSION OF PARAMAGNETIC NANOGLOBULES

**A. I. Zhernovoi, V. N. Naumov, Yu. R. Rudakov**

*The Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*

NMR shift and width dependence on the concentration of  $C$  hard phase in water dispersion of magnetite nanoparticles was studied. Dependence from  $C$  heterogeneous width line in homogeneous field was determined.