

УДК 541: 537

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

## НАБЛЮДЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ДИСПЕРСИИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Исследована зависимость сдвига сигнала ЯМР протонов от времени с момента помещения дисперсии в магнитное поле спектрометра. Обнаружено, что зависимость — экспоненциальная с двумя постоянными времени, составляющими около 3 и 30 минут.

*Кл. сл.:* дисперсия магнитных наночастиц, структурообразование, ядерный магнитный резонанс.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследуемая магнитная жидкость — коллоидный раствор в воде наночастиц магнетита размером около 10 нм со стабилизатором на основе олеиновой кислоты. Известно, что такой раствор при помещении его в магнитное поле меняет свои оптические, магнитные и реологические свойства. Это объясняют переходом дисперсии из состояния I, в котором наночастицы разрознены или образуют отдельные мелкие сферические конгломераты, в состояние II, когда они образуют более крупные конгломераты в виде вытянутых сфероидов, группирующихся в цепочки, ориентированные вдоль индукции поля [1, 2]. В настоящей работе существование такой структуры перехода в магнитной дисперсии было впервые зафиксировано по изменению сдвига линии  $^1\text{H}$  ЯМР.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Сигнал ЯМР регистрировался импульсным спектрометром С-200 фирмы Bruker с частотой  $f_0 = 200$  МГц в цилиндрическом образце диаметром 5 мм с осью, направленной параллельно напряженности поля. На рис. 1 приведены записи огибающих сигнала магнитной дисперсии с объемной концентрацией твердой фазы 0.54 %, полученные через разные времена  $t$  после ее помещения в магнитное поле спектрометра. По оси абсцисс отложена в единицах ppm ( $1\text{ppm} = 53.4$  А/м) разница напряженности  $H$  магнитного поля спектрометра и напряженности этого поля  $H_0$ , при которой наблюдается максимум огибающей сигнала от чистого растворителя.

На рис. 1 видно, что химический сдвиг  $\Delta$  (разница напряженностей  $H - H_0$ , при которой огибающая сигнала ЯМР имеет максимум) с увеличением времени  $t$  возрастает, что свидетельствует о

происходящих в дисперсии изменениях.

На рис. 2 приведена полученная из этих опытов зависимость сдвига  $\Delta$  максимума большого пика от времени  $t$ . Увеличение  $\Delta$  в интервале времени от 5 до 15 мин можно интерпретировать как переход магнитной дисперсии из состояния I в состояние II.

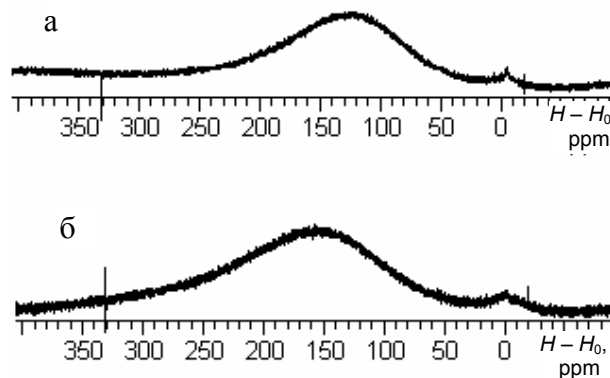


Рис. 1. Вид огибающих сигнала ЯМР при разных временах  $t$ : а —  $t = 1$  мин, б —  $t = 18$  мин

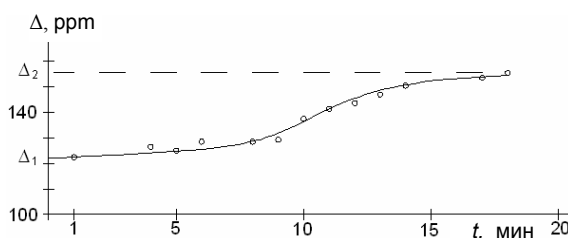


Рис. 2. Экспериментальная зависимость сдвига максимума сигнала ЯМР  $\Delta$  от времени  $t$

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

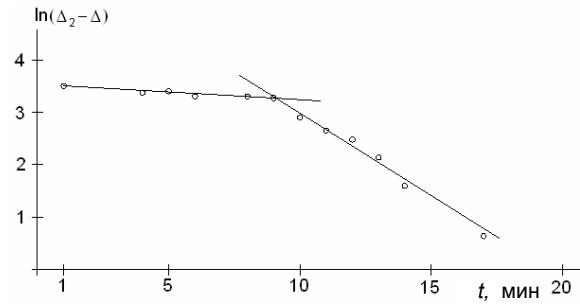
Различие сдвигов  $\Delta$  в состояниях I и II можно объяснить различием в них структуры дисперсии. Дело в том, что максимум огибающей сигнала ЯМР на рис. 1 наблюдается, когда внутри дисперсии выполняется условие  $f = \gamma H_{\text{лок}}$ , где  $\gamma = 53.4 \text{ Гц}\cdot\text{м/А}$  — гиромагнитное отношение протонов,  $H_{\text{лок}}$  — напряженность локального магнитного поля, в котором находятся молекулы жидкой фазы. По теории Лоренца [3]  $H_{\text{лок}}$  складывается из напряженностей внешнего поля  $H_0$ , размагничивающего поля  $H_1$ , поля Лоренца  $H_2$  и поля, создаваемого наночастицами внутри сферы Лоренца  $H_3$ .  $H_0$  определяется силой тока в сверхпроводящем соленоиде;  $H_1$  и  $H_2$  определяются средней намагниченностью, создаваемой твердой фазой, т. е. ее концентрацией;  $H_3$  зависит от ближнего порядка расположения частиц, т. е. определяется структурой образуемых ими конгломератов. Следовательно, увеличение  $\Delta$  с ростом  $t$  на рис. 2 можно объяснить изменением поля  $H_3$ , вызванным изменением структуры магнитной дисперсии при ее переходе из состояния I в состояние II.

Увеличение  $\Delta$  после помещения образца в магнитное поле получается со свежеприготовленной, не побывавшей в магнитном поле дисперсией, и с дисперсией, которая побывала в магнитном поле, а после этого была тщательно перемешана. Если же дисперсия ранее побывала в магнитном поле, а перед вторичным помещением в поле не была перемешана, то значение  $\Delta$  не меняется и начиная с  $t = 0$  соответствует состоянию II. Это показывает, что состояние II нарушается при перемешивании жидкости. Следовательно, методы, основанные на измерении вязкости, обычно применяемые для исследования динамики структурообразования [1, 2], не могут дать правильной количественной информации. Поскольку метод ЯМР на состояние дисперсии не влияет, с его помощью можно объективно исследовать динамику перехода дисперсии из структурного состояния I в структурное состояние II.

Рост  $\Delta$  со временем  $t$  на рис. 2 можно описать эмпирической функцией

$$\Delta_2 - \Delta = (\Delta_2 - \Delta_1)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — постоянная времени, а  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  — минимальное и максимальное предельные значения  $\Delta$ , обозначенные на рис. 2. Прологарифмировав (1),



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость  $\ln(\Delta_2 - \Delta)$  от времени  $t$

находим:  $\ln(\Delta_2 - \Delta) = \ln(\Delta_2 - \Delta_1) - \frac{t}{\tau}$ . Зависимость  $\ln(\Delta_2 - \Delta)$  от  $t$ , построенная по экспериментальным данным рис. 2, приведена на рис. 3. Из нее следует, что динамику изменения  $\Delta$  можно охарактеризовать двумя постоянными времени  $\tau_1 \approx 3$  мин и  $\tau_2 \approx 30$  мин.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Следуя гипотезе, предложенной в [1, 2], можно предположить, что одна из полученных постоянных времени характеризует переход шаровых конгломератов в эллипсоиды, вытянутые вдоль поля, а вторая — выстраивание эллипсоидных конгломератов в цепочки.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Чеканов В.В., Дроздова В.И., Нуцубидзе П.В., Скроботова Т.В., Черемушкина А.В. // Магнитная гидродинамика. 1984. № 1. С. 3–9.
2. Варламов Ю.Д., Каплун А.Б. // Магнитная гидродинамика. 1983. № 1. С. 33–39.
3. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988. 203 с.

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

Материал поступил в редакцию 24.10.2008.

**OBSERVATION BY A METHOD OF NUCLEAR MAGNETIC  
RESONANCE OF STRUCTURIZATION  
IN MAGNETIC NANOPARTICLES DISPERSION**

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

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

Dependence of NMR signal shift of protons with time beginning from the moment of putting dispersion in the magnetic field of a spectrometer was investigated. It was found out that the relation was exponential with two time constants, amounting to 3 and 30 minutes.

*Keywords:* magnetic nanoglobules dispersion, structure formation, nuclear magnetic resonance.