

# МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

Ю. Л. Райхер\*, В. И. Степанов

Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук  
614013, Пермь, Россия

Поступила в редакцию 22 февраля 2008 г.

Предложена кинетическая модель для описания низкочастотной магнитодинамики антиферромагнитных наночастиц, взвешенных в жидкости. Из-за малости размера эти частицы кроме анизотропной восприимчивости, свойственной антиферромагнетикам, обладают также и постоянным магнитным моментом, обусловленным декомпенсацией подрешеток. При намагничивании постоянным полем в такой наносuspензии (коллоиде) наступает ориентационный кроссовер: оси легкого намагничивания частиц, первоначально выстроенные в направлении поля, переходят в перпендикулярную ориентацию. Под влиянием этого эффекта существенно изменяются характеристики магнитного отклика системы: спектр динамической восприимчивости и времена установления равновесия в импульсном поле.

PACS: 75.50.Tt, 75.50.Ee, 82.70.Dd, 81.07.Pr, 75.50.Mm

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные системы, основу которых составляют наночастицы антиферромагнетика (АФ), являются новыми объектами для физики магнитных явлений. Назовем наиболее важные примеры таких материалов. Это, прежде всего, ферритин — цитозольный (внутриклеточный) металл-протеиновый комплекс, который представляет собой капсулу с наружным диаметром около 12 нм, состоящую из двадцати четырех полипептидных единиц белка, называемого апоферритином [1, 2]. Внутреннюю полость (диаметром около 8 нм) апоферритиновой капсулы заполняет наночастица гидроксида железа с небольшой примесью феррогидрофосфата — химическая формула  $[\text{FeO}(\text{OH})_8][\text{FeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)]$  — диаметром около 7 нм. Твердое ядро ферритина имеет хорошо выраженную кристаллическую структуру, расположение атомов железа в которой соответствует АФ-упорядочению.

Ферритин существует как в форме природных коллоидов (ферритины бактерий, растений, животных и человека), играющих важную роль в ряде метаболических процессов [3–6], так и в форме синтетических нанодисперсий (искусственные ферритины,

бинарные ферритины), предназначенных для приложений [1, 7, 8]. Недавно обнаружен и потому менее известен очень близкий к ферритину биогенный ферригидрит, который готовят и накапливают в своем цитозоле бактерии-пелобиионты [9]. Физика магнитных явлений в коллоидных антиферромагнетиках, синтезируемых и функционирующих *in vivo*, представляет безусловный интерес.

Другой пример дает геохимия. Здесь различают 14 различных оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа. Два из них — магнетит и маггемит — являются хорошо изученными ферритами; основную же часть группы составляют АФ. Лучше других известны два соединения: ферригидрит ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) [10], оба они имеют достаточно высокие температуры Нееля, 400–500 К. Ферригидрит чрезвычайно распространен именно в нанодисперсном состоянии (размер частиц 5–10 нм). В этом виде он присутствует как естественный минерал в водоемах и почве и как составляющая в отходах черной металлургии. В химической технологии ферригидрит используется в больших объемах как доступный и эффективный сорбент и катализатор. Природный гетит также широко распространен и входит в состав многих минералов [10]. Искусственный гетит используется в промышленности как пигмент; при синтезе он образует-

\*E-mail: raikher@icmm.ru

ся в виде призматических нанокристаллов с характерными размерами  $150 \times 25 \times 10 \text{ нм}^3$  [11]. В разбавленных суспензиях частицы гетита обнаруживают интересное магнито-ориентационное поведение [11], а при повышенных концентрациях ориентационно самоупорядочиваются, образуя структуру типа лиотропного жидкого кристалла [12].

Квантовая физика магнитных явлений достигла значительных успехов в изучении статики и магнитодинамики мезоскопических АФ [13]. Основные результаты относятся, однако, к области низких температур и обусловлены прежде всего эффектами квантового туннелирования. Физика систем, аналогичных магнитным жидкостям, т. е. коллоидных АФ, в том числе биогенных, пока остается без внимания. Между тем значительная часть природных и искусственных нанодисперсных АФ существует и используется именно в виде текучих взвесей. В настоящей работе сформулированы и решены некоторые простые задачи физики таких «АФ-жидкостей».

Основы теории нанодисперсных АФ были созданы около полувека назад Неелем [14, 15]. В работе [14] он сделал вывод о том, что в АФ-наночастицах полная магнитная компенсация подрешеток невозможна по целому ряду причин: неравные количества спинов в кристаллических плоскостях, фрустрация спинов вблизи поверхности, дефектность решетки и пр. В результате у такой частицы должен образоваться равновесный постоянный магнитный момент  $\mu$ , и при конечной температуре она должна стать суперпарамагнитной в том же смысле, в каком это понятие применяется к малым частицам ферромагнетика.

Неель предложил несколько способов оценки величины  $\mu$ . Выберем из них простейший вариант — случайные нарушения спинового порядка. Тогда из статистических соображений сразу следует, что в однодоменной АФ-частице

$$\mu \sim \mu_B z N^{1/2}, \quad (1)$$

где  $z$  — число некомпенсированных спинов на атом,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $N$  — число магнитных атомов. Пусть размер АФ-частицы около 10 нм, тогда число атомов в ней  $N \sim 10^5$ – $10^6$ , откуда находим, что магнитный момент (намагниченность) такого объекта составляет 0.1–1 % от соответствующей величины для равновеликой частицы ферромагнетика или феррита. Взяв за характерное значение намагниченности 400 Гс (маггемит или магнетит), получим, что эффективная спонтанная намагниченность АФ-наночастицы лежит в интервале от десятых долей до единиц гаусс. Это значение отнюдь не исчезающее

мало, оно имеет тот же порядок величины, что и намагниченность слабых ферромагнетиков.

Обозначая суммарные магнитные моменты подрешеток в частице через  $m_1$  и  $m_2$ , с учетом декомпенсации запишем их абсолютные значения в виде

$$m_1 = M_s v + \frac{1}{2} \mu, \quad m_2 = M_s v - \frac{1}{2} \mu, \quad (2)$$

где  $M_s$  — значение намагниченности подрешетки в массивном образце, а  $v$  — объем частицы. При температурах много ниже точки Нееля будем полагать декомпенсационный магнитный момент постоянным по величине и считать, что представление (2) справедливо до тех пор, пока приложенное поле много меньше обменного. В этих условиях АФ-вектор  $\mathbf{e} = (\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2)/2M_s v$  должен сохранять свою длину, и единственным возможным для него типом движения является вращение. В наночастице АФ-вектор  $\mathbf{e}$  задает также и направление декомпенсационного магнитного момента

$$\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{e}.$$

Фундаментальным свойством АФ является анизотропия его магнитной восприимчивости, обусловленная наклоном подрешеток друг относительно друга под действием приложенного магнитного поля [16]. Как показал Неель [15], в наночастице с четным числом подрешеточных плоскостей возникает так называемый суперантиферромагнетизм, что вызывает заметное увеличение поперечной восприимчивости по сравнению с массивным образцом. Действительно, измерения на ферритине и феррогидриде показали [17–19], что эффективная объемная восприимчивость этих частиц превосходит ту же характеристику макрокристалла в два–три раза и может доходить до  $10^{-4}$  ед. СГС.

Будем описывать индуцированный магнитный момент наночастицы тензором линейной восприимчивости

$$\chi_{ik} = \chi_A (\delta_{ik} - e_i e_k), \quad (3)$$

определяя последнюю по отношению к единице объема частицы. В системе координат, где ось  $z$  направлена вдоль вектора  $\mathbf{e}$ , тензор (3) диагонален: его  $zz$ -компонента равна нулю, а две другие положительны и равны друг другу. Выражая магнитные моменты подрешеток из уравнений (2) и (3), получим

$$\mathbf{m}_{1,2} = \left[ \pm M_s v + \frac{1}{2} \mu - \frac{1}{2} \chi_A v H (\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) \right] \mathbf{e}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{h}$  — единичный вектор приложенного поля. Выражение для энергии частицы принимает вид

$$U = -\mu H(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) + \frac{1}{2}\chi_A v H^2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2; \quad (5)$$

коэффициент  $1/2$  во втором слагаемом обусловлен, как обычно, интегрированием по величине поля.

Магнитную анизотропию будем считать одноосной, обозначим через  $K$  и  $\mathbf{n}$  плотность ее энергии и единичный вектор вдоль направления легкого намагничивания. Присоединяя соответствующий вклад к выражению (5), для ориентационно-зависимой части энергии частицы нанодисперсного АФ находим

$$U = -\mu H(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) + \frac{1}{2}\chi_A v H^2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 - K v(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2. \quad (6)$$

Как видно, магнитное состояние частицы полностью определяется угловыми переменными  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{n}$ , т. е. направлениями векторов магнитного момента и оси анизотропии. В этом отношении формула (6) очень похожа на феноменологическое выражение для магнитной энергии однодоменной частицы ферромагнетика. Однако в (6) входят не одно, а два зависящих от поля слагаемых, минимумы которых соответствуют различным точкам пространства  $\mathbf{e} \otimes \mathbf{n}$ , что создает конкуренцию равновесных ориентационных состояний. Минимизация энергии (6) по  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{n}$  определяет характерное значение поля

$$H_* = \mu/\chi_A v,$$

такое, что при  $H < H_*$  ось  $\mathbf{n}$  частицы устанавливается параллельно  $\mathbf{H}$ , а при  $H > H_*$  ось занимает наклонное положение по отношению к  $\mathbf{H}$ , причем с ростом поля этот наклон плавно увеличивается, асимптотически стремясь к  $90^\circ$ . Относя этот вывод к суспензии невзаимодействующих наночастиц, видим, что при  $H = H_*$  в системе имеет место кроссовер ориентации: вместо состояния «легкая ось» равновесной становится «коническая фаза», которая с ростом поля стремится к конфигурации «легкая плоскость». Как будет видно ниже, суспензия сохраняет кроссоверное поведение и при учете броуновского ориентационного движения частиц.

Выберем безразмерные параметры для описания частицы нанодисперсного АФ. Магнитное поле будем выражать в температурно-независимых единицах

$$q = H/H_*. \quad (7)$$

В качестве второго параметра возьмем специфичную именно для антиферромагнетика комбинацию

$$\beta = \frac{\mu^2}{\chi_A v kT} = \frac{\mu H_*}{kT}. \quad (8)$$

Произведение величин  $q$  и  $\beta$  дает обычный для суперпарамагнетиков ланжевеновский аргумент  $\xi = \beta q = \mu H/kT$ , который для АФ-наночастиц размером около 10 нм из-за декомпенсационной природы магнитного момента оказывается на два порядка ниже, чем для феррочастиц того же размера. В то же время параметр

$$\sigma = K v/kT, \quad (9)$$

определяющий вероятность термофлуктуационного перемагничивания частицы (суперпарамагнетизм), остается тем же, что и для феррочастицы с той же анизотропией.

## 2. СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Удобной моделью для рассмотрения магнито-ориентационных свойств наносуспензий (коллоидов) является ансамбль невзаимодействующих магнитных диполей. Это приближение, которое в физике магнитных жидкостей допустимо только для очень разбавленных систем, в случае нанодисперсного АФ имеет фундаментальное обоснование. Поскольку дипольное взаимодействие пропорционально квадрату магнитного момента частицы, в суспензии (коллоиде) нанодисперсного АФ этот фактор оказывается на четыре–шесть порядков ниже, чем в магнитных жидкостях. Таким образом, приближение разбавленной системы выполняется практически при любой концентрации частиц [20].

Равновесное ориентационное распределение в статистическом ансамбле невзаимодействующих частиц с одночастичной энергией (6) задается формулой Больцмана

$$W_0 = \frac{1}{Z} \times \exp \left[ \beta q(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) - \frac{1}{2}\beta q^2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 + \sigma(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \right]. \quad (10)$$

В случае суспензии, где частицы обладают ориентационной свободой, статистический интеграл берется по обоим ориентационным переменным частицы:

$$\begin{aligned} Z &= \\ &= \int \exp \left[ \beta q(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) - \frac{1}{2}\beta q^2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 + \sigma(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 \right] d\mathbf{e} d\mathbf{n} = \\ &= 4\pi \int \exp \left\{ \beta \left[ q(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) - \frac{1}{2}q^2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 \right] \right\} d\mathbf{e}. \quad (11) \end{aligned}$$

Из этих формул следует, в частности, что моменты любого порядка со структурой  $\langle e_i \dots e_s \rangle_0$ , вычисляе-

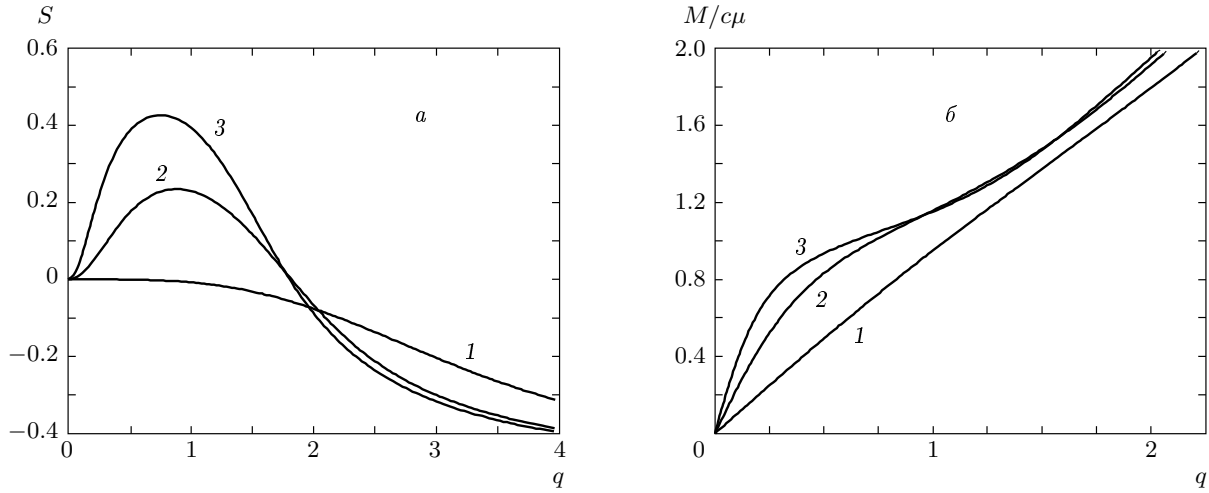


Рис. 1. Параметр ориентационного порядка (а) и нормированная намагниченность (б) суспензии нанодисперсного АФ в равновесии при  $\beta = 1$  (1), 5 (2), 10 (3)

мые с функцией (11), не зависят от величины анизотропии  $\sigma$  частиц, т.е. в суспензии нанодисперсного АФ величина и направление вектора  $\mathbf{m}$  определяются только параметрами  $q$  и  $\beta$ .

Определим наблюдаемый магнитный момент частицы общепринятым образом, а именно, как производную от свободной энергии  $F = -kT \langle \ln Z \rangle_0$  по приложенному полю, т.е.  $\mathbf{m} = -\partial F / \partial \mathbf{H}$ . Из формул (10) и (11) получаем

$$m_i = \mu \langle e_i \rangle_0 + \chi_{AV} H [\delta_{ik} - \langle e_i e_k \rangle_0] h_k, \quad (12)$$

где  $\langle \dots \rangle_0$  — усреднение с равновесной функцией распределения (10).

Введем также тензорный параметр ориентационного порядка

$$S_{ik} = \frac{3}{2} \left[ \langle e_i e_k \rangle_0 - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right].$$

Обозначим через  $\vartheta$  угол между векторами  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{h}$ , тогда компонента  $S_{ik}$  в направлении поля (скалярный параметр порядка) есть

$$S = S_{ik} h_i h_k = \frac{3}{2} \left[ \langle \cos^2 \vartheta \rangle_0 - \frac{1}{3} \right] = \langle P_2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) \rangle_0, \quad (13)$$

где  $P_2(x)$  — второй полином Лежандра. Зависимость параметра порядка (13) от приложенного поля представлена на рис. 1а. Немонотонность кривых обусловлена ориентационным кроссовером в суспензии нанодисперсного АФ, обсуждавшимся в Введении. При некотором конечном значении поля параметр

порядка  $S$  обращается в нуль, т.е. возникает состояние индуцированной изотропии, где  $\langle \cos^2 \vartheta \rangle_0 = 1/3$ . Естественно отнести ориентационные текстуры с  $S > 0$  к типу «легкая ось», состояния с  $S < 0$  к типу «легкая плоскость», а область кроссовера считать окрестность точки  $q \sim 1$ , в которой функция  $S(q)$  меняет знак. Видно, что кроссовер отчетливо выражен только при достаточно низкой температуре (большом магнитном моменте частиц); иначе, суспензия фактически сразу переходит в ориентационное состояние «легкая плоскость».

Намагниченность ансамбля невзаимодействующих частиц с концентрацией  $c$  есть  $\mathbf{M} = c\mathbf{m}$ ; в общем случае из выражений (10)–(13) получаем

$$\mathbf{M} = cm\mathbf{h} = c\mu \left\{ \langle P_1(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) \rangle_0 + \frac{2}{3} q [1 - S] \right\} \mathbf{h}, \quad (14)$$

где величина  $S$  определена соотношением (13). Заметим, что момент  $\langle P_1 \rangle_0$ , который в обычной магнитной жидкости имеет прямой смысл ( $M \propto \langle P_1 \rangle_0$ ), в суспензии нанодисперсного АФ, вообще говоря, не является наблюдаемой величиной, поскольку входит в выражение для намагниченности не иначе, как лишь в комбинации с ориентационным параметром порядка. Единственная ситуация, когда  $\langle P_1 \rangle_0$  можно измерить отдельно, описана в работе [11]: суспензию наночастиц гетита, к которой приложено поле  $\mathbf{H}$ , сначала замораживали, а затем выключали поле и измеряли остаточную намагниченность  $M_r$ . При условии, что замораживание не искажает ориентационного распределения частиц, найденное значение

$M_\tau$  пропорционально величине  $\langle P_1 \rangle_0$ , созданной полем  $\mathbf{H}$ .

Кривые намагничивания суспензии нанодисперсного АФ, рассчитанные из формул (10)–(14), приведены на рис. 1б. В области кроссовера величины  $\langle P_1 \rangle_0$  и  $S$  как функции  $q$  достигают максимума (поведение  $S$  иллюстрирует рис. 1а). В дальнейшем, из-за роста (пропорционального  $q^2$ ) отрицательного вклада индуцированной намагниченности в показатель Больцмановской экспоненты в (10) эти средние уменьшаются, стремясь соответственно к нулю и к  $-1/2$ . Полная намагниченность, однако, растет неограниченно, что вызвано присутствием в формуле (14) слагаемого, линейного по  $q$ .

### 3. ДИНАМИКА НАМАГНИЧИВАНИЯ

Будем считать, что магнитная анизотропия частиц нанодисперсного АФ настолько велика, что введенный формулой (9) параметр  $\sigma$  велик. Тогда отклонением магнитного момента от легкой оси можно пренебречь и положить  $\mathbf{e} = \mathbf{n}$ , тем самым существенно упростив расчет. В теории магнитных жидкостей эта простая модель известна под названием приближения жестких диполей [21, 22]. Отметим, что применительно к реальным системам указанное предположение хорошо оправдано для суспензий гетита [11], для ферритина, где магнитная анизотропия гораздо ниже, оно является достаточно грубым.

Для рассмотрения низкочастотной магнитодинамики суспензии используем кинетическое уравнение Фоккера–Планка, описывающее вращательное броуновское движение частиц в вязкой жидкости. В приближении жестких диполей его можно представить (см., например, работу [22]) в общем виде:

$$2\tau \frac{\partial W}{\partial t} = \mathbf{J}W\mathbf{J} \left( \frac{U}{kT} + \ln W \right). \quad (15)$$

Здесь  $\tau$  — время вращательной диффузии,  $\mathbf{J} = \mathbf{e} \times \partial / \partial \mathbf{e}$  — оператор вращения, а энергетическая функция  $U$  наночастицы дается выражением (5).

Разложим ориентационную функцию распределения  $W$  в ряд по сферическим гармоникам:

$$W(\mathbf{e}, \mathbf{h}, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^{k=l} b_{lk}(t) \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|k|)!}{(l+|k|)!} (X_l^k)^*(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}), \quad (16)$$

где функции  $X_l^k = P_l^k(\cos \vartheta) e^{ik\varphi}$  записаны в сферической системе координат с полярной осью вдоль  $\mathbf{h}$ , а  $P_l^k$  — присоединенные полиномы Лежандра. В

представлении (16) динамика системы определяется коэффициентами  $b_{lk}(t) = \langle X_l^k \rangle$ , которые подчиняются цепочке уравнений

$$2\tau \frac{db_{lk}}{dt} + l(l+1)b_{lk} + \beta q^2 \left[ \frac{(l+1)(l+k-1)(l+k)}{(2l-1)(2l+1)} b_{l-2,k} + \frac{l(l+1)-3k^2}{(2l-1)(2l+3)} b_{lk} - \frac{l(l-k+2)(l-k+1)}{(2l+1)(2l+3)} b_{l+2,k} \right] - \frac{\beta q}{2l+1} [(l+1)(l+k)b_{l-1,k} - l(l-k+1)b_{l+1,k}] = 0. \quad (17)$$

Добавим в энергию частицы (5) слагаемое  $U_1 = -\mu H_1(t)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}_1)$  и найдем отклик системы на слабое зондирующее поле

$$\mathbf{H}_1(t) = \frac{1}{2} H_{10} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \mathbf{h}_1, \quad |\mathbf{h}_1| = 1. \quad (18)$$

Если  $\mathbf{H}_1$  — единственное поле, действующее на систему, то расчет динамической восприимчивости не составляет труда:

$$\chi(\omega) = \chi_0 \frac{1}{1+i\omega\tau} + \chi_A \frac{2c\nu}{3}, \quad (19)$$

где  $\chi_0 = c\mu^2/3kT$ . Если помимо переменного имеется также и постоянное поле  $\mathbf{H}$ , то магнитная восприимчивость становится анизотропной. Из уравнений (16) и (17) следует, что параллельная и перпендикулярная полю компоненты возмущения намагниченности имеют вид

$$\delta M_{\parallel} = c\mu \left( b_{10} - \frac{2}{3} b_{20} \right) + \frac{2}{3} c\chi_A \nu H_1 [1 - \langle P_2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) \rangle_0], \quad (20)$$

$$\delta M_{\perp} = c\mu \left( b_{11} - \frac{1}{3} b_{21} \right) + \frac{1}{3} c\chi_A \nu H_1 [2 + \langle P_2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) \rangle_0]. \quad (21)$$

Входящие сюда моменты функции распределения  $b_{lk}$  должны быть получены из решения системы уравнений (17), где теперь в правых частях строк  $(l, 0)$  и  $(l, 1)$  стоят не нули, а комбинации  $\beta q_1 f_{l0}$  и  $\beta q_1 f_{l1}$ ; функции  $f$ , вычисляемые по равновесному распределению, имеют вид

$$f_{l0} = l(l+1) \left\{ \frac{\langle P_{l-1} \rangle_0 - \langle P_{l+1} \rangle_0}{2l+1} - \right. \\ \left. -2q \left[ \frac{l-1}{(2l-1)(2l+1)} \langle P_{l-2} \rangle_0 + \frac{1}{(2l-1)(2l+3)} \langle P_l \rangle_0 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{l+2}{(2l+1)(2l+3)} \langle P_{l+2} \rangle_0 \right] \right\},$$

$$f_{l1} = l(l+1) \left\{ \frac{(l+1)\langle P_{l-1} \rangle_0 + l\langle P_{l+1} \rangle_0}{2l+1} - \right. \\ \left. -q \left[ \frac{2(l-1)(l+1)}{(2l-1)(2l+1)} \langle P_{l-2} \rangle_0 + \frac{3}{(2l-1)(2l+3)} \langle P_l \rangle_0 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{l(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} \langle P_{l+2} \rangle_0 \right] \right\}.$$

Частотно-независимые слагаемые в формулах (20), (21) возникли из-за наличия у частиц антиферромагнитной восприимчивости. При  $H = 0$  частицы суспензии ориентированы случайным образом,  $\langle P_l(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) \rangle_0 = 0$ , и выражения (20) и (21) совпадают. В сильном постоянном поле, где все  $\langle P_l(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) \rangle_0 = 1$ , поперечный вклад максимален, а продольный стремится к нулю. Полагая частоту переменного поля  $H_1$  высокой ( $\omega\tau \gg 1$ ), определим предельные восприимчивости соотношениями

$$\chi_{\infty}^{\parallel} = \frac{\delta M_{\parallel}(\omega \rightarrow \infty)}{H_{10}}, \quad \chi_{\infty}^{\perp} = \frac{\delta M_{\perp}(\omega \rightarrow \infty)}{H_{10}}. \quad (22)$$

#### 4. ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Найдем динамическую восприимчивость суспензии нанодисперсного АФ, помещенного в постоянное поле  $\mathbf{H}$ . Функцию  $\chi(\omega, H)$  с использованием соотношений (17)–(22) можно привести к виду

$$\chi_{\alpha}(\omega, H) = (\chi_0 - \chi_{\infty}^{\alpha}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n^{\alpha}}{1 + i\omega\tau_n^{\alpha}} + \chi_{\infty}^{\alpha}. \quad (23)$$

Здесь  $\alpha = \parallel, \perp$ , коэффициенты  $g_n^{\alpha}$  (их сумма равна единице) — относительные веса собственных релаксационных мод системы, а параметр  $\tau_n^{\alpha}$  — парциальное время релаксации  $n$ -й моды решения. Графики полевых зависимостей весовых функций  $g$  первых двух ( $n = 1, 2$ ) собственных мод представлены на рис. 2.

При  $H \sim H_*$  (в безразмерном виде  $q \sim 1$ ) в системе наступает ориентационный кроссовер. Поскольку при  $q < 1$  равновесная ориентация частиц относится к типу «легкая ось», обе компоненты,  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$ , восприимчивости (23) близки к соответствующим характеристикам магнитной жидкости. Отсюда следует, что релаксация намагниченности (продольной

или поперечной) определяется наиболее долгоживущим решением уравнения (17); в дальнейшем будем называть такую моду дипольной. Из рис. 2 видно, что при  $q < 1$  вес дипольной моды в обоих типах колебаний близок к единице.

Начиная с области кроссовера,  $q \sim 1$ , и далее (см. рис. 2) значительное влияние на релаксационные процессы, наряду с дипольной, оказывает и вторая (квадрупольная) мода уравнения (17). В то же время, как показывает полный численный анализ, совокупная роль остальных (высших) мод остается малой при любых  $q$ .

Вклады квадрупольной моды в процессы продольной и поперечной магнитной релаксации в коллоидах нанодисперсных АФ качественно различны, что хорошо видно из сравнения графиков на рис. 2а,б и 2в,г. Для продольного случая квадрупольная мода существенна только в некоторой окрестности точки кроссовера, поскольку там дипольная мода практически исчезает (см. кривые 2 и 3 на рис. 2б). Такая «подмена» мало сказывается на виде функции  $\chi_{\parallel}(\omega, q)$  (гармоническое возбуждение), но существенно влияет на интегральное время релаксации при импульсном намагничивании (см. об этом ниже в разд. 5).

При поперечной магнитной релаксации с увеличением  $q$  квадрупольная мода монотонно вытесняет дипольную, что сильно изменяет поведение динамической восприимчивости АФ-коллоида. Удобным способом представления зависимости  $\chi_{\perp}(\omega, q)$  являются диаграммы Коула–Коула. Для получения такой диаграммы вычтем из поперечной динамической восприимчивости частотно-независимый вклад и построим мнимую часть  $|\chi''(\omega)|$  как функцию вещественной части  $\chi'(\omega)$ . Результат показан на рис. 3. Как видно, в слабых полях ( $q < 1$ ) кривые мало отличаются от классической дебаевской полуокружности, представляющей одномодовую релаксацию. В условиях кроссовера, когда в релаксационном процессе участвуют обе моды, профиль диаграммы усложняется.

Заметим, что если бы характерные времена дипольной и квадрупольной релаксации различались достаточно сильно, то диаграмма расщепилась бы на две «парциальных» полуокружности. В изучаемой системе релаксационные параметры мод в области кроссовера различаются не слишком сильно (см. ниже на рис. 5, штриховые линии). Из-за этого на диаграммах рис. 3 парциальные полуокружности не разрешаются. Однако доминирование одной из двух сосуществующих мод проявляется в смещении вершины диаграммы (ср. линии 2 и 3 на рис. 3).

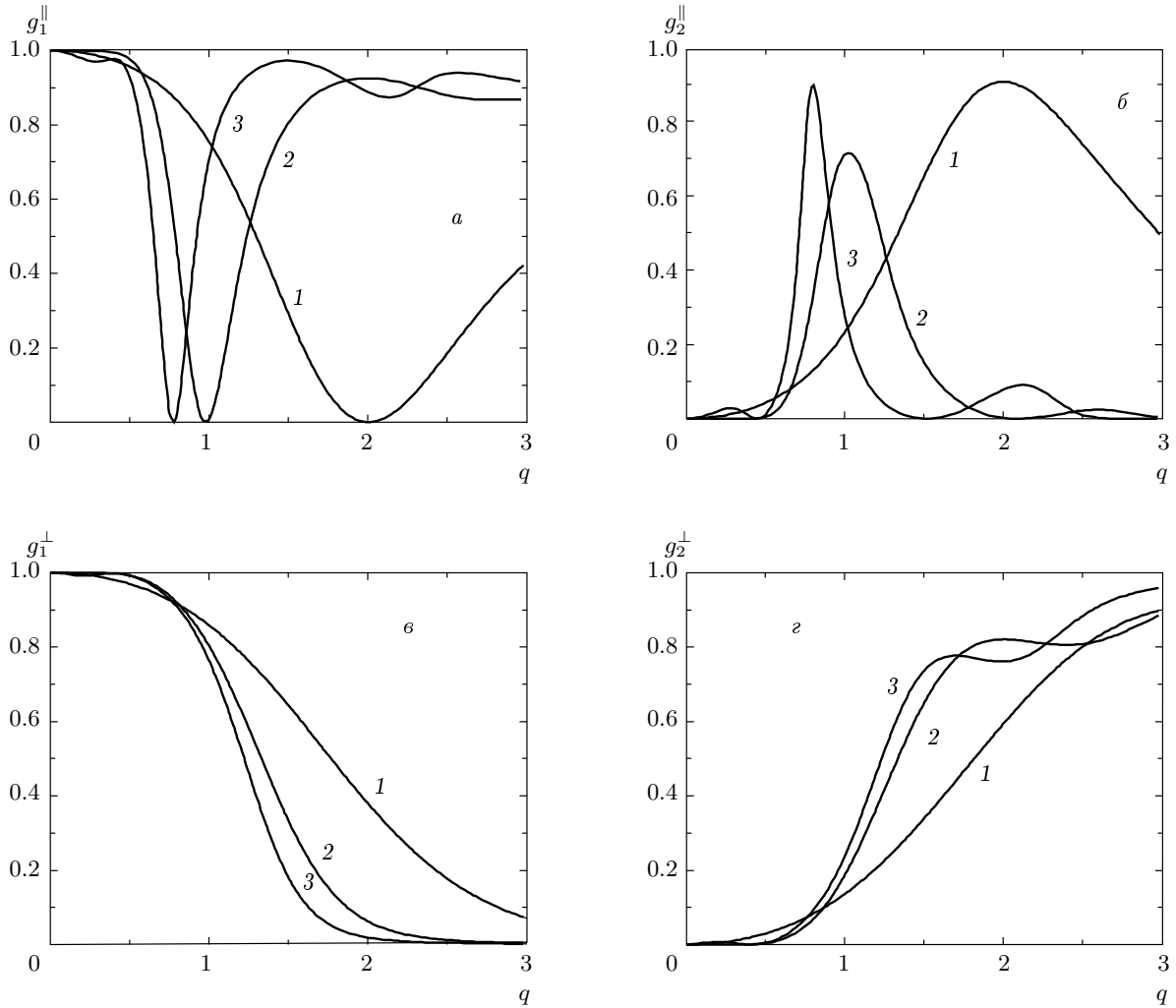


Рис. 2. Весовые коэффициенты дипольной (а, в) и квадрупольной (б, г) мод для продольной (а, б) и поперечной (в, г) релаксации намагниченности; температурный параметр  $\beta = 1$  (1), 5 (2), 10 (3)

В области  $q \gg 1$  диаграммы снова принимают простую дебаевскую форму, что означает возвращение к одномодовому режиму, который теперь создается квадрупольной модой. Таким образом, по обе стороны от области кроссовера магнитная релаксация оказывается одномодовой, тогда как при  $q \sim 1$  она является существенно двухмодовым процессом.

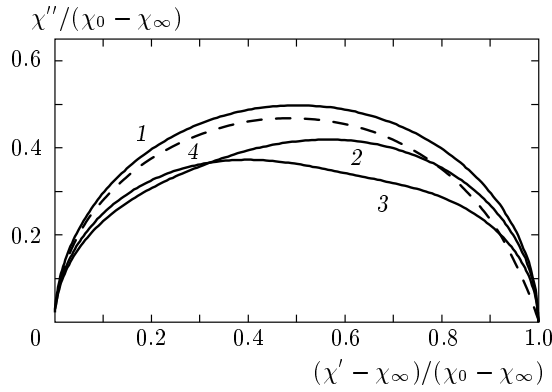
### 5. ИНТЕГРАЛЬНОЕ ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ

Импульсные поля — удобный способ измерять свойства коллоидов и влиять на их внутреннее состояние. Переходный процесс, которым сопровожда-

ется такое намагничивание, удобно характеризовать посредством так называемого интегрального времени релаксации. Последнее определяется как результат деления интеграла от функции отклика, взятого по интервалу  $[0, \infty]$ , на начальное значение этой функции и, например для намагниченности, задается соотношением

$$\tau_*^\alpha = \frac{1}{\delta M_\alpha(0)} \int_0^\infty \delta M_\alpha(t) dt. \quad (24)$$

Важно, что интегральное время релаксации аккумулирует вклады всех мод релаксации, что делает его чувствительным к изменению спектрального состава функции отклика. В терминах собственных мод



**Рис. 3.** Диаграммы Коула – Коула поперечной магнитной восприимчивости коллоидного нанодисперсного АФ при  $\beta = 6$  в намагничивающем поле  $q = 0.5$  (1), 1.1 (2), 1.4 (3), 2.0 (4)

и их весов интегральное время релаксации выражается простой формулой:

$$\tau_*^\alpha = \sum_{n=1}^{\infty} g_n^\alpha \tau_n^\alpha.$$

Рассмотрим интегральное время релаксации продольной намагниченности суспензии наночастиц АФ (об особенностях этого процесса упоминалось в разд. 3). Набор релаксационных мод фактически исчерпывается первыми двумя собственными функциями уравнений (17) — дипольной и квадрупольной. Величины, обратные их собственным числам, — это парциальные времена магнитной релаксации,  $\tau_{dip}^\parallel(q)$  и  $\tau_{quad}^\parallel(q)$ , убывающие с ростом намагничивающего поля:

$$\begin{aligned} \tau_{dip}^\parallel &= \begin{cases} \tau, & q = 0, \\ 0, & q \rightarrow \infty, \end{cases} \\ \tau_{quad}^\parallel &= \begin{cases} \tau/3, & q = 0, \\ 0, & q \rightarrow \infty. \end{cases} \end{aligned} \quad (25)$$

Их поведение представлено на рис. 4 штриховыми линиями, а точная зависимость продольного интегрального времени релаксации, найденная из численного решения системы (17), — сплошными. На каждом графике пара штриховых линий определяет границы диапазона изменения  $\tau_*^\parallel$ .

Напомним, что при продольной релаксации весовые коэффициенты дипольной и квадрупольной мод зависят от  $q$  немонотонно. А именно, дипольная мода доминирует по обе стороны от кроссовера, но при  $q \sim 1$  ее вес  $g_1^\parallel$  проходит через минимум, обращаясь в нуль в некоторой точке, конкретное положение которой зависит от температуры системы (см.

рис. 2а). В той же точке вес  $g_2^\parallel$  квадрупольной моды достигает максимума (см. рис. 2б). В результате на рис. 4 в окрестности точки минимума величины  $g_1^\parallel$  (максимума величины  $g_2^\parallel$ ) кривые, описывающие интегральное время релаксации, отклоняются от линии  $\tau_{dip}^\parallel(q)$  и притягиваются к линии  $\tau_{quad}^\parallel(q)$ . При достаточно низкой температуре ( $\beta > 1$ ) смешивание мод приводит к тому, что функция  $\tau_*^\parallel(q)$  в области кроссовера проходит через минимум (рис. 4б,в).

Рассмотрим теперь интегральное время релаксации, характеризующее установление равновесия при поперечном импульсном намагничивании ( $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}$ ) суспензии АФ-наночастиц. Чтобы понять поведение функции  $\tau_*^\perp(q)$ , представленное на рис. 5, следует учесть два фактора. С одной стороны, как видно из рис. 2в,г, при поперечной релаксации с ростом  $q$  квадрупольная мода плавно вытесняет дипольную. С другой стороны, парциальное время поперечной релаксации дипольной моды с ростом  $q$  не уменьшается (как это было в случае продольной релаксации), а возрастает:

$$\begin{aligned} \tau_{dip}^\perp &= \begin{cases} \tau, & q = 0, \\ 2\tau, & q \rightarrow \infty, \end{cases} \\ \tau_{quad}^\perp &= \begin{cases} \tau/3, & q = 0, \\ 0, & q \rightarrow \infty. \end{cases} \end{aligned} \quad (26)$$

Очевидно, что эти обстоятельства влияют на поведение интегрального времени релаксации противоположным образом. И хотя количественно  $\tau_{dip}^\perp(q)$  растет недостаточно быстро, чтобы создать максимум функции  $\tau_*^\perp(q)$ , конкуренция указанных выше тенденций проявляется в изменении знака второй производной  $d^2\tau_*^\perp/dq^2$  в области кроссовера (рис. 5б,в).

Отметим важное различие в релаксации поперечной намагниченности в суспензии АФ-наночастиц и в обычной (дипольной) магнитной жидкости. Если в магнитной жидкости в сильном поле ( $\xi \gg 1$ ) релаксация намагниченности переходит в динамический (атермический) режим,  $\tau_{dip}^\perp \propto \tau/\xi$  [22], то в суспензии АФ-наночастиц дипольное время  $\tau_{dip}^\perp(q)$  всегда остается температурно-зависимым. Это, однако, не влияет на предел сильного поля для  $\tau_*^\perp(q)$ , поскольку при  $q \gg 1$  дипольный вклад в интегральное время релаксации стремится к нулю.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные выше результаты соответствуют предположению о высокой магнитной анизотропии частиц. По этой причине они вполне подхо-



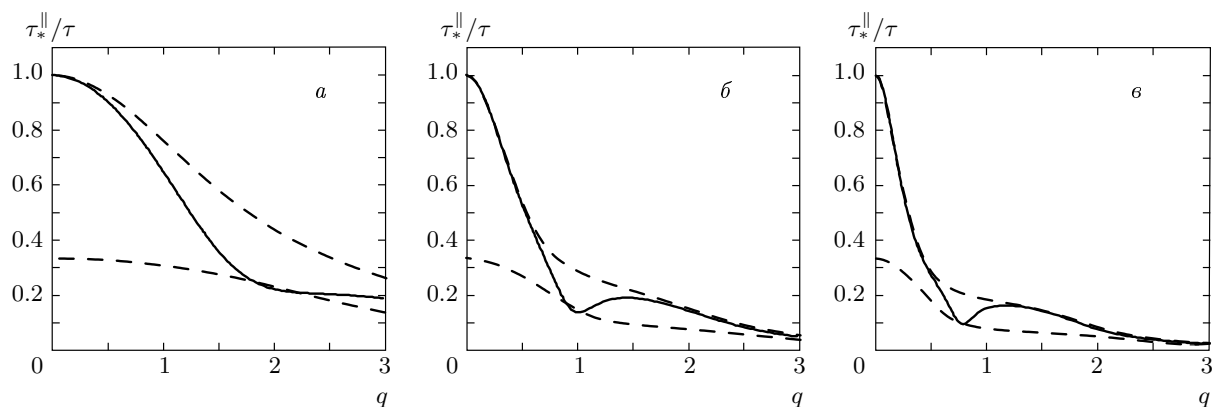


Рис. 4. Интегральное время продольной магнитной релаксации при  $\beta = 1$  (а), 5 (б), 10 (в) (сплошные линии) и парциальные времена релаксации дипольной и квадрупольной мод (штриховые линии)

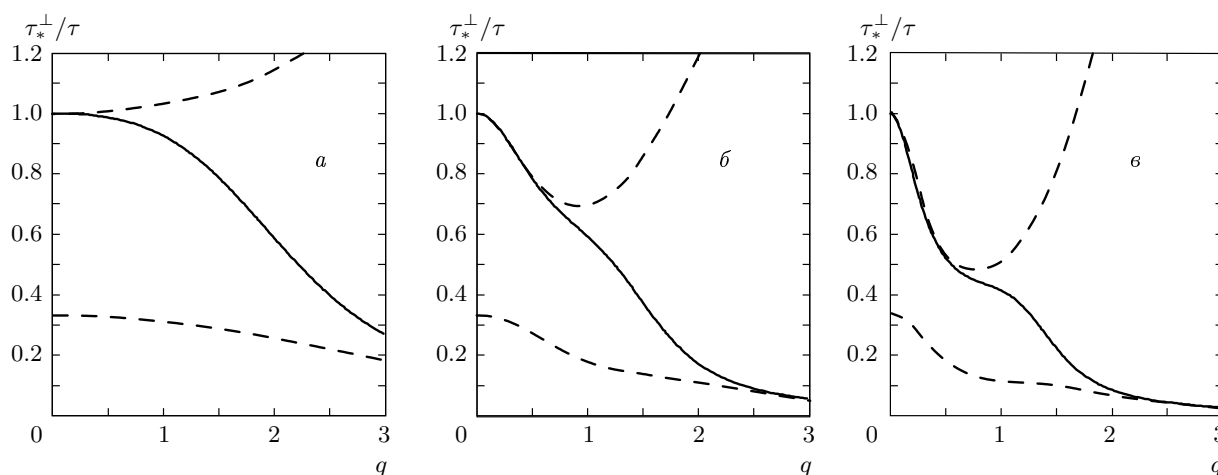


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для поперечной магнитной релаксации

дят для описания магнитной релаксации в коллоидах гетита, где энергия анизотропии велика из-за большого объема частиц [11]. Заметим, что низкочастотная динамика намагничивания в гетитовых коллоидах, насколько нам известно, экспериментально никогда не исследовалась; магнито-ориентационные свойства частиц изучались по динамическому магнитному двулучепреломлению [11]. Этот метод не является прямым, поскольку при интерпретации результатов в качестве параметров используются значения показателей преломления наночастиц. Очевидно, что комбинация магнитных и поляризационно-оптических измерений дала бы возможность найти эти величины.

Как многократно показано в экспериментах [3, 17–19, 23, 24], хотя ферригидрит (ядро

ферритина) характеризуется заметной плотностью энергии анизотропии ( $K \approx (3-6) \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>), из-за малого объема частиц (около  $10^{-19}$  см<sup>3</sup>) температура неелевской блокировки оказывается порядка 20–30 К. Таким образом, при комнатной температуре ферритин заведомо суперпарамагнитен. Однако и в этих условиях, благодаря связи магнитных и механических степеней свободы, переменное магнитное поле может вызвать ориентационное движение частиц, подобно тому, как это происходит в наносuspensionях маггемита [25], где константа магнитной анизотропии и размеры частиц имеют тот же порядок. С учетом этого сходства метод скрещенных полей, использованный в работе [25], может оказаться полезным экспериментальным приемом.

Отметим, что в случае ферритина интерес представляет сама природа «затравочного» времени ориентационной релаксации  $\tau$ . Допустим сначала, что белковая капсула (апоферритин) плотно охватывает кристаллическое ядро из ферригидрита и жестко с ним связана. Тогда при температурах порядка комнатной (когда только ферритин и функционален) естественно воспользоваться дебаевским соотношением  $\tau = 3\eta v/kT$ , где  $\eta$  — вязкость несущей жидкости. Отсюда находим, что для частицы диаметром 12 нм, взвешенной в воде, соотношение  $\omega\tau \sim 1$  (максимум дисперсии ориентационных колебаний) должно выполняться при частоте поля порядка 100 кГц. Из-за полного отсутствия экспериментов по магнитодинамике ферритина при комнатных температурах<sup>1)</sup> полученное значение является лишь одной из возможных оценок.

Легко представить себе, что при двухкомпонентном строении частицы ферритина (белок+минерал) возможно относительное вращение ядра и оболочки, поскольку момент сил, создаваемый полем, приложен только к ядру. Существование вязкоупругой связи тем более вероятно в синтетическом ферритине, где ядро имеет уменьшенный размер. Укажем, например, работу [26], где в качестве исходной среды был взят раствор «пустых» апоферритиновых капсул с внутренним диаметром 8 нм, внутри которых были затем синтезированы частицы ферригидрита размерами от 3.5 до 7.5 нм. Подстановка типичного размера 5 нм в дебаевскую формулу показывает, что характерные времена ориентационной релаксации ядра, жестко связанного и полностью изолированного от оболочки, различаются примерно на порядок, а удобный диапазон для их измерения  $10^2$ – $10^3$  кГц. Это показывает, что динамические магнитные измерения дают возможность изучать механические характеристики связи ядро–оболочка, т. е. получать не доступную прежде информацию о «внутренней реологии» ферритина.

## 7. ВЫВОДЫ

Построена модель, описывающая низкочастотную магнитодинамику наносуспензий (коллоидов) АФ в пределе высокой магнитной анизотропии частиц. Предполагается, что дисперсные частицы

имеют анизотропную восприимчивость и постоянный (декомпенсационный) магнитный момент. Наличие двух слагаемых в выражении для магнитной энергии частицы вызывает кроссовер равновесной ориентации частиц в постоянном поле и существенно влияет на динамическое намагничивание системы. Из-за того что в области кроссовера релаксационный процесс является существенно двухмодовым, частотные и полевые зависимости динамической восприимчивости и параметры отклика на импульсное поле для суспензии частиц АФ существенно отличаются от аналогичных характеристик магнитных жидкостей. В частности, интегральное время продольной релаксации оказывается немонотонной функцией намагничивающего поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 07-02-96026, 07-02-96017) и Программы сотрудничества между Уральским и Сибирским отделениями РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. C. Meldrum, W. J. Wade, D. L. Nimmo et al., *Nature* **349**, 686 (1991).
2. Z. Wang, C. Li, M. Ellenburg et al., *Acta Cryst. D* **62**, 800 (2006).
3. P. D. Allen, T. G. St Pierre, W. Chua-Anusorn et al., *Biochim. Biophys. Acta* **1500**, 186 (2000).
4. Y. Gossuin, A. Roch, R. N. Müller et al., *Magn. Res. in Medicine* **48**, 959 (2002).
5. T. Z. Kidane, E. Sauble, and M. C. Linder, *Amer. J. Physiol.: Cell Physiol.* **291**, C445 (2006).
6. S.-L. Hsieh, Y.-C. Chiu, and C.-M. Kuo, *Fish & Shellfish Immunology* **21**, 279 (2006).
7. D. Resnick, K. Gilmore, Y. U. Idzerd et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 7127 (2004).
8. A. Soriano-Portillo, M. Clemente-Leon, J. Gomez-Garcia et al., *Synth. Met.* **148**, 7 (2005).
9. С. В. Столяр, О. А. Баюков, Ю. Л. Гуревич и др., *Неорганические материалы* **42**, 763 (2006).
10. J. L. Jambor and J. E. Dutrizac, *Chem. Rev.* **98**, 2549 (1998).
11. B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré et al., *Eur. Phys. J. E* **13**, 291 (2004).
12. B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125507 (2002).

<sup>1)</sup> Все известные нам эксперименты по измерению динамической магнитной восприимчивости ферритина выполнены при низких температурах, когда система находится в твердом состоянии и ориентационное движение частиц полностью исключено [3, 23, 24].

13. Б. А. Иванов, ФНТ **31**, 841 (2005).
14. L. Néel, C. R. Acad. Sci. (Paris) **252**, 4075 (1961); **253**, 9 (1961).
15. L. Néel, C. R. Acad. Sci. (Paris) **253**, 203 (1961); **253**, 1286 (1961).
16. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971), гл. 23.
17. C. Gilles, P. Bonville, K. K. H. Wong et al., Eur. J. Phys. B **17**, 417 (2000).
18. M. S. Seehra and A. Punnoose, Phys. Rev. B **64**, 132410 (2001).
19. C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto et al., J. Magn. Magn. Mat. **241**, 430 (2002).
20. F. Luis, E. del Barco, J. M. Hernández et al., Phys. Rev. B **59**, 11837 (1999).
21. М. А. Марценюк, Ю. Л. Райхер, М. И. Шлиомис, ЖЭТФ **65**, 834 (1973).
22. Yu. L. Raikher and M. I. Shliomis, Adv. Chem. Phys. **87**, 595 (1994).
23. S. H. Kilcoyne and R. Cywinski, J. Magn. Magn. Mat. **140-144**, 1466 (1995).
24. R. P. Guertin, N. Harrison, Z. X. Zhou et al., J. Magn. Magn. Mat. **308**, 97 (2007).
25. Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, J.-C. Bacri, and R. Perzynski, Phys. Rev. E **66**, 021203 (2002).
26. N. T. Gorham, T. G. St. Pierre, W. Chua-Anusorn et al., J. Appl. Phys. **103**, 054302 (2008).