

03;05;12

Ядерное спиновое эхо в магнитных жидкостях

© И.А. Алексахин, В.Н. Бержанский, Е.Д. Першина,
С.Н. Полулях, М.В. Турищев

Таврический национальный университет, Симферополь, Украина
E-mail: roton@tnu.crimea.ua

Поступило в Редакцию 21 августа 2000 г.

Исследовано затухание сигналов двухимпульсного спинового эха протонов в магнитных жидкостях на основе бензола с наночастицами магнетита в качестве магнитного наполнителя и олеиновой кислотой в качестве поверхностно-активного вещества. Обнаружено увеличение скорости затухания сигналов вследствие увеличения концентрации магнитного наполнителя. Показано, что уменьшение времени поперечной релаксации протонов является результатом увеличения степени неоднородности локальных магнитных полей на ядрах.

Коллоидные суспензии наноразмерных магнитных частиц наряду с практическими применениями представляют собой интересный объект для фундаментальных исследований. В работах [1,2] структура, образованная магнитными частицами во внешнем магнитном поле, изучалась косвенными методами — по спектрам магнитного резонанса жидкой основы. Наличие полей рассеяния, создаваемых магнитными частицами, приводит к неоднородному уширению спектральной линии, форма которой и являлась предметом исследований [1]. Для спиновых систем с неоднородно уширенной спектральной линией основным экспериментальным методом является метод спинового эха [3]. При этом форма сигнала есть Фурье-образ от функции формы линии, а скорость затухания эха определяется процессами магнитной релаксации, обусловленными флуктуациями локальных магнитных полей. При исследовании ЯМР протонов жидкой основы в работе [1] основное внимание уделялось анализу формы линии в образцах с разным типом магнитного наполнителя. Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации магнитного наполнителя на условия наблюдения и скорость затухания сигналов спинового эха от протонов жидкой основы.

Для проведения экспериментов использовались магнитные жидкости на основе бензола. Магнитный наполнитель — наночастицы магнетита с олеиновой кислотой в качестве поверхностно-активного вещества. Синтез магнетита осуществлялся путем химической реакции водных растворов FeSO_4 и FeCl_3 с водным раствором аммиака в качестве щелочного агента. В результате реакции выделялся магнетит, который отделялся от воды путем центрифугирования. Для приготовления суспензии в полученный магнетит добавлялся раствор олеиновой кислоты в бензоле.

Концентрация магнетита в суспензии определялась путем взвешивания сухого остатка, который получался в результате прокалывания образца известного объема. Образцы с необходимой концентрацией магнитного наполнителяготавливались путем разбавления образца с содержанием магнетита 0.3 mol/l . Эксперименты проводились при помощи импульсного ЯМР релаксомера Bruker Minispec P20 при температуре $T = 35^\circ\text{C}$. Индукция постоянного магнитного поля $B = 0.5 \text{ T}$.

При фиксированных значениях частоты переменного магнитного поля и величины постоянного магнитного поля, соответствующих резонансным условиям протонов в немагнитной жидкости, а также при использовании фазового детектирования сигнала свободной индукции экспериментально обнаружены осцилляции в спаде свободной индукции от протонов магнитных суспензий. Частота осцилляций возрастает с увеличением концентрации магнитного наполнителя, что свидетельствует о смещении центра тяжести неоднородно уширенной спектральной линии протонов [3,4]. Дополнительные исследования показали, что это смещение происходит в область низких полей. Кроме того, при амплитудном детектировании сигналов свободной индукции и двухимпульсного эха Хана экспериментально получено уменьшение длительности каждого из откликов в результате увеличения концентрации магнитных частиц (рис. 1), что свидетельствует об увеличении ширины спектральной линии [3,4].

Экспериментально наблюдаемые особенности поведения формы импульсных откликов ЯМР в магнитных жидкостях хорошо согласуются с результатами работы [1] и обусловлены тем, что резонансное поле для протонов имеет два вклада: внешнее постоянное магнитное поле и поля рассеяния магнитных частиц. Во внешнем поле магнитные моменты частиц ориентируются вдоль поля, а поля рассеяния направлены встречно этому полю, что и приводит к смещению резонансной

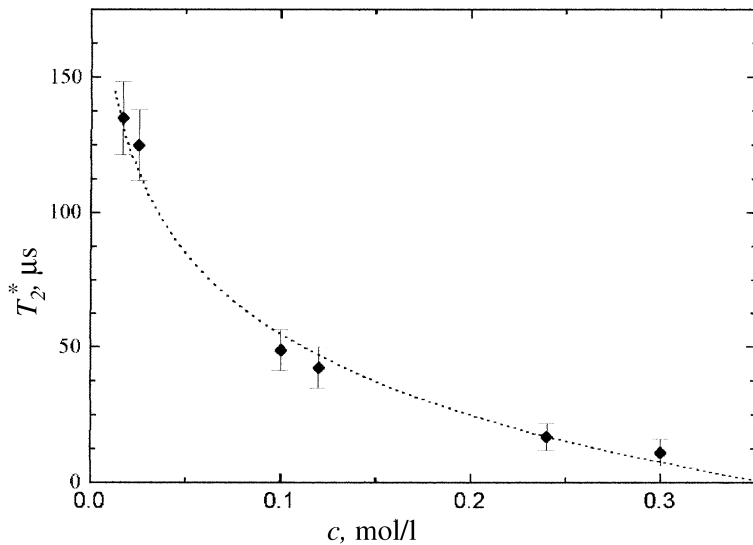


Рис. 1. Зависимость полуширины сигнала эха T_2^* на полувысоте от концентрации магнитного наполнителя c .

линии в низкочастотную область. Поле рассеяния имеет максимальный градиент у поверхности частицы и убывает с увеличением расстояния. При увеличении концентрации магнитного наполнителя доля протонов, находящихся в сильно градиентном поле возрастает, что и приводит к увеличению неоднородного уширения спектральной линии.

Исследования зависимости амплитуды эха Хана V от длительности временного интервала τ между возбуждающими импульсами показали, что эта зависимость хорошо аппроксимируется экспонентой

$$V(\tau) = V(0) \exp(-2\tau/T_2), \quad (1)$$

где T_2 — время поперечной релаксации. Экспериментально обнаружено уменьшение времени T_2 при увеличении концентрации магнитного наполнителя (рис. 2).

Известно [3,4], что время поперечной релаксации протонов в жидкости определяется флуктуациями локальных магнитных полей на ядрах. Экспоненциальное затухание эха возникает в том случае, когда флуктуа-

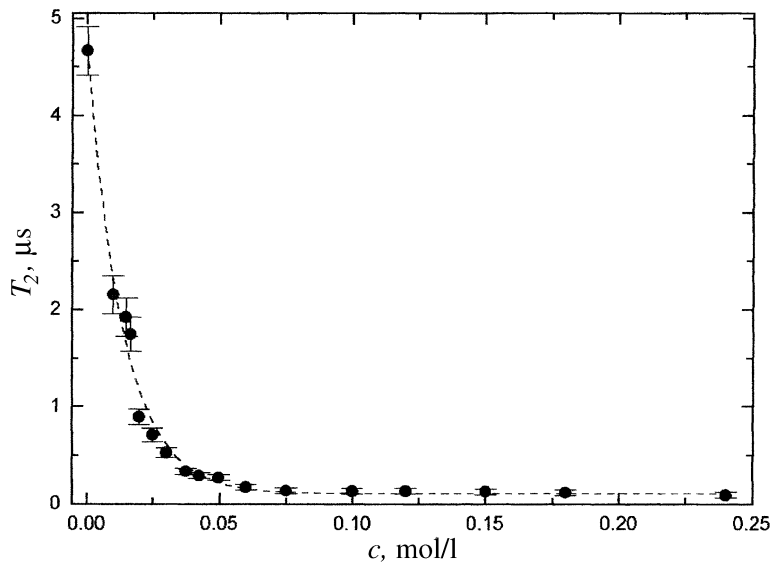


Рис. 2. Зависимость времени поперечной релаксации T_2 от концентрации магнитного наполнителя c .

ции описываются быстрым случайным процессом $\Delta\omega \cdot \tau_c \ll 1$, где $\Delta\omega$ — амплитуда флуктуаций, τ_c — время корреляции. При этом увеличение амплитуды флуктуаций приводит к уменьшению скорости релаксации.

В случае магнитной жидкости в постоянном магнитном поле можно полагать, что магнитные частицы образуют нитевидную структуру с ориентацией нитей вдоль направления поля. При этом структура "замораживается" внешним полем так, что движением частиц можно пренебречь, а флуктуации локальных магнитных полей на протонах жидкости обусловлены молекулярной подвижностью. При увеличении концентрации магнитного наполнителя степень неоднородности полей рассеяния возрастает. В результате перемещение молекулы бензола на одно и то же расстояние приводит к большему изменению локального магнитного поля в жидкости с большей концентрацией магнитного наполнителя. Исследование ядерного спинового эха может дать информацию о микроскопической природе вязкости магнитных жидкостей, получение которой другими методами оказывается затруднительным.

Список литературы

- [1] *Gonzalez, Pusiol D., Neto A.M.F., Ramia M., Bee A.* // J. of Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 4670–4674.
- [2] *Da Silva G.J., Morais P.C., Tourinho F.A.* // J. of Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 2793–2797.
- [3] *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: ИИЛ, 1963.
- [4] *Вацман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Наука, 1986. 231 с.