

На правах рукописи

**ДОЛОТОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР АГРЕГАТОВ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008 г.

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, профессор Ролдугин  
Вячеслав Иванович

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник  
Крылов Сергей Юрьевич, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН

доктор физико-математических наук, профессор Угрозов  
Валерий Вячеславович, Московский государственный университет  
пищевых производств

**Ведущая организация:**

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Защита диссертации состоится \_\_ октября 2008 г. в \_\_ час. \_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д.002.259.01 в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН (Москва, Ленинский пр-т, 31, ИОНХ РАН).

Автореферат разослан \_\_ сентября 2008 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации.

Учёный секретарь

Диссертационного совета

кандидат химических наук

Т.Р. Асламазова

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

В настоящее время проявляется большой научный и практический интерес к исследованию электронных свойств металлических наночастиц. Он определяется и необычным поведением электронной подсистемы при переходе к нанометровым размерам частиц, и возможными применениями наночастиц в электронных устройствах различного назначения. Одним из основных методов изучения электронных подсистем является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

ЭПР в металлах обладает рядом специфических особенностей, связанных с высокой подвижностью свободных электронов, которая заметно подавляет наблюдаемый эффект. Вместе с тем были выявлены условия, при которых наблюдение ЭПР в массивных образцах металла становится возможным, и удалось не только обнаружить сам эффект ЭПР, но и прояснить его специфические черты.

Существовавшие сомнения в возможности наблюдения ЭПР в малых металлических частицах также были развеяны в большой серии экспериментальных работ, причём оказалось, что имеется хорошее согласие между экспериментом и теоретическими расчётами.

Сами по себе наночастицы как изолированные объекты представляют лишь академически интерес. При создании электронных устройств частицы собираются в ансамбли или осаждаются на подложки, поэтому на их электронные характеристики будет оказывать влияние как взаимодействие частиц между собой, так и с подложкой или матрицей. Такое взаимодействие, несомненно, скажется и на спектрах ЭПР. При этом важную роль будет играть характер пространственного распределения наночастиц, поскольку

взаимодействие спиновых систем носит дипольный, то есть дальнедействующий характер.

Имеется два типа структур, привлекающих в последнее время внимание многих исследователей, - это упорядоченные и фрактальные структуры. И в том, и в другом случае в электронных свойствах ансамблей наночастиц выявляются неожиданные закономерности. По этой причине представляет интерес изучение особенностей спектров ЭПР фрактальных и упорядоченных агрегатов металлических наночастиц. Выбор фрактальной структуры обусловлен также тем, что она, как было показано в многочисленных исследованиях, типична для агрегатов наночастиц в коллоидных системах, а коллоидные методы сейчас очень широко используются для получения как самих наночастиц, так и различного рода структурированных наносистем.

### **Цель работы:**

Целью диссертационной работы является изучение закономерностей изменения спектров ЭПР металлических наночастиц при их агрегации.

В ходе исследования были решены следующие задачи:

1. Разработан алгоритм построения фрактальных агрегатов с заданной фрактальной размерностью из полидисперсных наночастиц.
2. Разработан алгоритм для расчёта спектра ЭПР агрегатов металлических наночастиц.
3. Исследована зависимость спектров ЭПР регулярных и нерегулярных фрактальных агрегатов металлических наночастиц от размера агрегата и его фрактальной размерности.
4. Исследована зависимость спектров ЭПР анизотропных агрегатов наночастиц от ориентации внешнего магнитного поля относительно агрегата.
5. Исследована зависимость спектров ЭПР фрактальных агрегатов полидисперсных наночастиц от ширины распределения частиц по

размерам, а так же особенностей распределения разных частиц в агрегате.

### **Научная новизна и практическая значимость работы:**

1. Разработан алгоритм построения фрактальных агрегатов с заданной фрактальной размерностью из полидисперсных наночастиц.

2. Разработан алгоритм для расчёта спектра ЭПР агрегатов металлических наночастиц.

3. Установлена зависимость спектров ЭПР фрактальных агрегатов от их размера, фрактальной размерности, ширины распределения полидисперсных частиц по размерам, особенностей распределения полидисперсных частиц в агрегате, взаимной ориентации внешнего магнитного поля и анизотропного агрегата.

4. Показано, что при определенных значениях фрактальной размерности агрегатов наблюдается не уширение спектра, а его расщепление на полосы.

5. Предложена модель, объясняющая эволюцию спектров ЭПР фрактальных агрегатов металлических наночастиц.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Модель построения фрактальных агрегатов с заданной фрактальной размерностью из полидисперсных наночастиц.

2. Модель для расчёта спектра ЭПР агрегатов металлических наночастиц.

3. Зависимость спектров ЭПР регулярных и нерегулярных фрактальных агрегатов металлических наночастиц от размера агрегата и его фрактальной размерности.

4. Зависимость спектров ЭПР анизотропных агрегатов наночастиц от ориентации внешнего магнитного поля относительно агрегата.

5. Зависимость спектров ЭПР фрактальных агрегатов полидисперсных наночастиц от ширины распределения частиц по размерам, а так же особенностей распределения разных частиц в агрегате.

### **Апробация работы**

Результаты проведенных исследований были доложены на 7th International Conference on Nanostructured Materials (Wiesbaden, Germany, 2004 г.), международной конференции “Topical Meeting of the European Ceramic Society “Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites” (Saint-Petersburg, Russia, 2004 г.), 2-ой Зимней молодёжной школе-конференции “Магнитный резонанс и его приложения” (Санкт-Петербург, 2005 г.), международной конференции XIIIth International conference “Surface forces” (Moscow, Russia, 2006 г.), Третьей Всероссийской конференции (с международным участием) “Химия поверхности и нанотехнология” (Санкт-Петербург – Хилово, 2006 г.), 10-ой Научной молодёжной школе-конференции по твёрдотельной электронике “Физика и технология микро- и наносистем” (Санкт-Петербург, 2007 г.), 1-ой Всероссийской конференции “Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях” (Москва, 2008 г.), III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2008 г.), XV Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем” (Яльчик, 2008 г.), “Конференции-конкурсе научных работ молодых учёных, аспирантов и студентов” Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (2006 г. – премия имени академика Б.В. Дерягина, 2007 г. – премия за второе место).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, из них 3 статьи в научных журналах и 10 тезисов докладов.

## Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав основного содержания, заключения и приложения, содержит страниц, включает 21 рисунок и список литературы из наименований.

## Содержание работы

В диссертации даётся краткая характеристика работы, обоснована её цель, новизна и актуальность.

В **первой главе** диссертации представлен обзор литературы, первая часть которого содержит описание электронных свойств объёмных металлов и наночастиц металлов. В частности рассмотрены особенности электронного парамагнитного резонанса в металлических наночастицах.

Во второй части обзора литературы приведены сведения об агрегатах с фрактальной структурой. Основное внимание уделено существующим моделям роста фрактальных агрегатов.

Во **второй главе** изложены математические модели формирования фрактальных агрегатов с заданной размерностью из полидисперсных наночастиц и для расчёта спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц.

В работе использован подход, позволяющий создавать агрегаты с наперед заданной фрактальной размерностью. Исходными параметрами для построения агрегата здесь являются величины фрактальной размерности  $d_f$  агрегата и так называемого префактора.

На каждом шаге построения агрегата находится координата его центра масс  $\mathbf{r}_0$ , определяемая очевидными соотношениями

$$\mathbf{r}_0 = \frac{1}{M_N} \sum_i m_i \mathbf{r}_i, \quad (1)$$

где  $m_i$  – масса  $i$ -ой частицы,  $\mathbf{r}_i$  – её радиус-вектор и

$$M_N = \sum_i m_i, \quad (2)$$

– масса агрегата из  $N$  частиц.

Вводится стандартное определение радиуса инерции  $R_g$  агрегата

$$R_g^2 = \frac{1}{M_N} \sum_i m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)^2 \quad (3)$$

и обычное выражением, связывающим число частиц в агрегате с его радиусом инерции

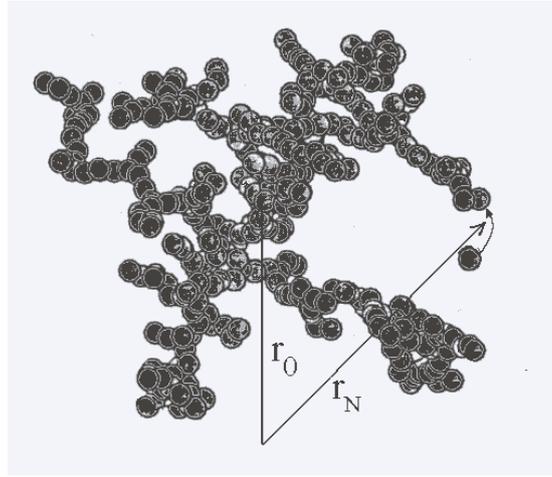
$$N = k_0 \left( \frac{R_g}{a_{m,N}} \right)^{d_f}, \quad (4)$$

где  $k_0$  – префактор и  $a_{m,N}$  – средний радиус частиц для агрегата, состоящего из  $N$  частиц. Выражения (3) и (4) является основным соотношением, по которым определяется фрактальная размерность агрегата с известной структурой.

В рассматриваемом подходе, как уже говорилось, структура агрегата задается величинами фрактальной размерности и префактора. Построение агрегата осуществляется путём присоединения одиночных частиц. Воспользовавшись соотношениями (1) – (4), можно показать, что координата  $N$ -й присоединяемой к агрегату частицы  $\mathbf{r}_N$  должна удовлетворять соотношению

$$\begin{aligned} (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0(N-1))^2 = & \frac{M_N^2 a_{m,N}^2}{M_N M_{N-1} - M_{N-1}^2} \left( \frac{N}{k_0} \right)^{2/d_f} - \\ & - \frac{M_N a_{m,N}^2}{M_{N-1}} - \frac{M_N a_{m,N-1}^2}{M_N - M_{N-1}} \left( \frac{N-1}{k_0} \right)^{2/d_f}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\mathbf{r}_0(N-1)$  – координата центра масс агрегата, состоящего из  $(N-1)$  частиц (рис. 1).



**Рис. 1. Схема построения фрактального агрегата.**

В случае монодисперсных частиц радиуса  $a$  соотношение (5) переходит в более простое соотношение

$$\begin{aligned} (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0(N-1))^2 = \frac{N^2 a^2}{N-1} \left( \frac{N}{k_0} \right)^{2/d_f} - \\ - \frac{Na^2}{N-1} - Na^2 \left( \frac{N-1}{k_0} \right)^{2/d_f} . \end{aligned} \quad (6)$$

С использованием этих моделей были построены двух- и трёхмерные агрегаты моно- и полидисперсных наночастиц, содержащие различное число частиц и обладающие различной фрактальной размерностью.

При расчёте спектров ЭПР учитывали только наиболее существенное диполь-дипольное взаимодействие спинов электронов, принадлежащих разным частицам. В этом случае магнитные дипольные моменты  $\mu_i$ , наведенные на различных частицах, подчиняются системе уравнений

$$\mu_{i\alpha} = \chi_0 H_{i\alpha}^{(0)} - \chi_0 \sum_{\beta} \sum_{j=1, j \neq i} \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3n_{\alpha}^{(ij)} n_{\beta}^{(ij)}}{r_{ij}^3} \mu_{j\beta} , \quad (7)$$

где индексы  $i$  и  $j$  нумеруют частицы,  $\alpha, \beta$  - указывают компоненты векторов в прямоугольной системе координат,  $\alpha, \beta = \{x, y, z\}$ ,  $\chi_0$  -

восприимчивость изолированной частицы,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}$ ,  $\mathbf{r}_i$  – радиус вектор центра  $i$ -ой частицы,  $\mathbf{H}_i^{(0)}$  – внешнее поле в точке ее расположения.

Система уравнений (7) разрешается, и, с учётом выражения для восприимчивости отдельной частицы, получается выражение для расчёта спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц

$$\text{Im } \chi(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^{3N} U_{i\alpha}^n U_{j\alpha}^n \times \frac{\frac{\hbar}{g^2 \beta^2} 2/\tau_i}{\left( \frac{\hbar}{g^2 \beta^2} (\omega - \omega_0) + w_n \right)^2 + \left( \frac{\hbar}{g^2 \beta^2} 2/\tau_i \right)^2}, \quad (8)$$

где  $\omega_0$  – резонансная частота,  $g$  – электронный  $g$ -фактор,  $\beta$  – магнетон Бора,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\tau_i$  – время релаксации  $i$ -й частицы,  $U_{i\alpha}^n$  и  $w_n$  – собственные векторы и собственные значения  $3N$ -мерной матрицы  $W$  с элементами

$$\langle i\alpha | W | j\beta \rangle = \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3n_{\alpha}^{(ij)} n_{\beta}^{(ij)}}{r_{ij}^3}, \quad i \neq j, \quad (9)$$

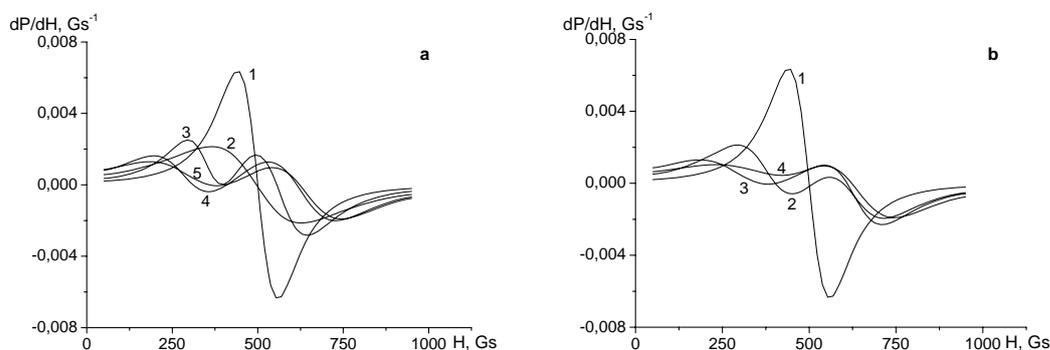
$$\langle i\alpha | W | j\beta \rangle = 0, \quad i = j.$$

С помощью данных соотношений были рассчитаны спектры ЭПР построенных агрегатов, в том числе и спектры ЭПР анизотропных агрегатов при различной ориентации внешнего магнитного поля.

В **третьей главе** рассматриваются и обсуждаются полученные результаты.

На рис. 2а показаны закономерности изменения спектра ЭПР роста агрегата с фрактальной размерностью  $d_f = 1.9$  для префактора, равного 1.1. Интересно отметить, что сначала происходит уширение полосы, а расщепление её на несколько полос начинается для достаточно крупных агрегатов. Дальнейший рост размера агрегата приводит к естественному уширению полос. При этом важно отметить, что это уширение идёт

достаточно слабо при изменении числа частиц в агрегате от 35 до 100 (т. е. основной вклад вносит взаимодействие ближайших частиц). Эти полосы связаны с особенностями фрактальной структуры агрегатов: в



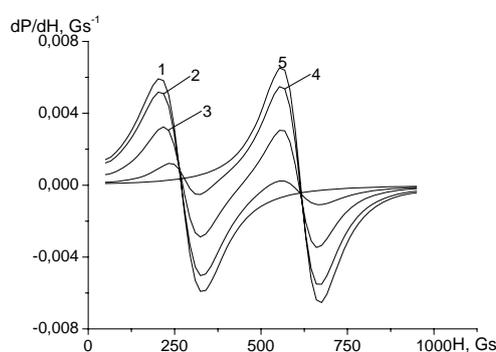
**Рис. 2. а) Спектры ЭПР одиночной частицы (1) и агрегатов, состоящих из 7 (2), 10 (3), 37 (4) и 100 монодисперсных частиц (5). Фрактальная размерность агрегатов  $d_f = 1.9$ . б) Спектры ЭПР одиночной частицы (1) и агрегатов, состоящих из 100 монодисперсных частиц. Фрактальная размерность агрегатов  $d_f = 1.5$  (2), 1.9 (3) и 2.3 (4).**

таких агрегатах имеются статистически доминирующие значения расстояний между частицами, обусловленные самоподобием структурной организации агрегатов. Этим расстояниям соответствует усиление спектра поглощения в определенном диапазоне частот, что и наблюдается на всех определённых нами спектрах ЭПР. Видно, что расщепление на полосы идёт после того, как произойдёт “накопление” статистически доминирующих расстояний между частицами.

На рис. 2б показаны спектры ЭПР агрегатов, содержащих одно и то же число частиц, но характеризующихся различной фрактальной размерностью. Интересно отметить, что в области фрактальной размерности  $d_f \approx 2$  наблюдается качественное изменение спектра: расщепление полосы на несколько компонентов становится менее ярко выраженным. Повторим, такое изменение вида полосы поглощения можно объяснить особенностями строения фрактальных агрегатов разной размерности. Агрегаты с малой фрактальной размерностью характеризуются рыхлой структурой, и имеется лишь малое число

статистически доминирующих расстояний, на которых взаимодействие является достаточно сильным, чтобы проявить себя в спектре ЭПР. С ростом фрактальной размерности увеличивается и плотность агрегатов, и число статистически доминирующих расстояний, характеризующихся достаточно сильным взаимодействием частиц. Это приводит к появлению значительного числа полос, соответствующих этим расстояниям и сливающимися в конечном итоге в одну широкую полосу.

На рис. 3 представлено изменение спектров ЭПР цепочек частиц от ориентации магнитного поля. В случае перпендикулярной ориентации

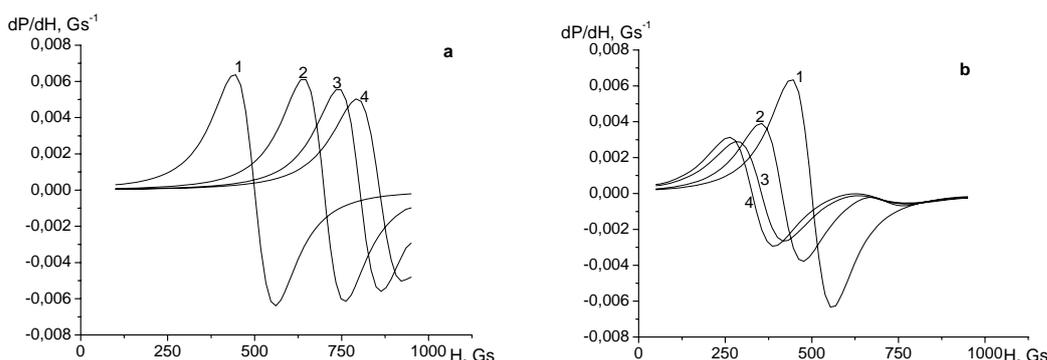


**Рис. 3. Спектры ЭПР цепочки из 25 монодисперсных металлических частиц при различной ориентации внешнего магнитного поля: 1, 2, 3, 4, 5 –**

$\alpha = 0^\circ, 22.5^\circ, 45^\circ, 67.5^\circ, 90^\circ$ , соответственно.

внешнего поля относительно цепочки частиц ( $\alpha = 90^\circ$ ) поле от частиц агрегата, действующее на каждую частицу, направлено против внешнего поля, что приводит к уменьшению поля, действующего на частицу, и, как следствие, к возрастанию величины резонансного поля. При параллельной ориентации поля ( $\alpha = 0^\circ$ ), наоборот, поле от частиц совпадает по направлению с внешним полем, что ведёт к увеличению поля, действующего на частицу, и уменьшению величины резонансного поля. Спектры ЭПР при любой другой ориентации магнитного поля являются результатом сложения спектров для  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 90^\circ$ , где вклад этих двух крайних случаев зависит от ориентации поля (угла  $\alpha$ ).

На рис. 4а и 4б показаны закономерности изменения спектра ЭПР роста регулярного двумерного агрегата при ориентации поля перпендикулярно и параллельно плоскости агрегата соответственно. В случае параллельной ориентации поля собственная резонансная мода агрегата является вырожденной («колебания» возможны в двух перпендикулярных направлениях). Снятие вырождения ведет к расщеплению полосы спектра. При перпендикулярной ориентации

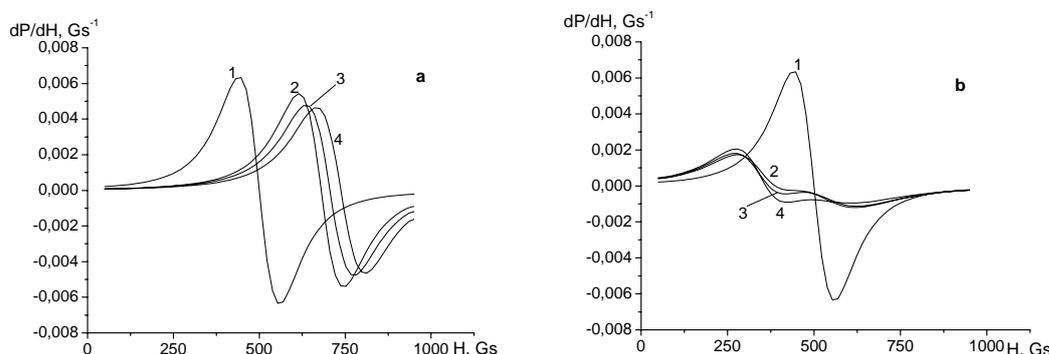


**Рис. 4. а) Спектры ЭПР одиночной частицы (1) и регулярных двумерных агрегатов, состоящих из 7 (2), 19 (3) и 37 монодисперсных частиц (4) (внешнее поле ориентировано перпендикулярно плоскости агрегатов). б) Спектры ЭПР одиночной частицы (1) и регулярных двумерных агрегатов, состоящих из 7 (2), 19 (3) и 37 монодисперсных частиц (4) (внешнее поле ориентировано параллельно плоскости агрегатов).**

поля такого не наблюдается. В обоих случаях происходит смещение резонансной частоты, это объясняется взаимодействием внешнего магнитного поля с полем от частиц агрегата. В случае перпендикулярной ориентации внешнего поля создаваемое частицами агрегата поле направлено против него, что приводит к уменьшению результирующего поля, действующего на частицу, и, как следствие, - росту значения внешнего поля, отвечающего точке резонанса. При параллельной ориентации поля, наоборот, поле от частиц совпадает по направлению с внешним полем, что ведёт к увеличению результирующего поля, действующего на частицу, и к уменьшению значения внешнего поля в точке резонанса. Оба рисунка показывают, что смещение резонансной частоты увеличивается с ростом числа частиц в агрегате, причем чем больше агрегаты, тем меньше разница в положении полос спектра ЭПР,

т. е. основной вклад в этот процесс вносит взаимодействие ближайших частиц.

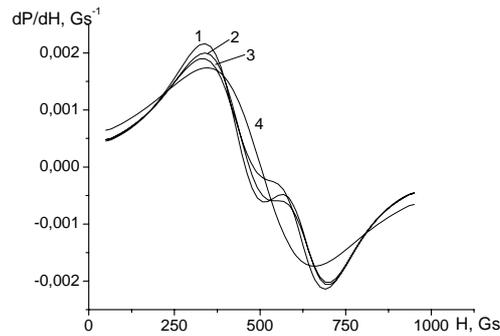
На рис. 5а и 5б показаны спектры ЭПР двумерных агрегатов, содержащих одно и то же число частиц, но характеризующихся различной фрактальной размерностью при ориентации внешнего поля перпендикулярно и параллельно плоскости агрегата, соответственно. В данном случае справедливы все закономерности, которые были указаны для регулярных двумерных агрегатов. А рост фрактальной размерности



**Рис. 5. а) Спектры ЭПР одиночной частицы (1) и двумерных агрегатов, состоящих из 100 монодисперсных частиц (внешнее поле ориентировано перпендикулярно плоскости агрегатов). Фрактальная размерность агрегатов  $d_f = 1.3$  (2), 1.6 (3) и 1.9 (4). б) Спектры ЭПР одиночной частицы (1) и двумерных агрегатов, состоящих из 100 монодисперсных частиц (внешнее поле ориентировано параллельно плоскости агрегатов). Фрактальная размерность агрегатов  $d_f = 1.3$  (2), 1.6 (3) и 1.9 (4).**

приводит к увеличению плотности агрегата, что, в свою очередь, приводит к увеличению числа близкорасположенных частиц, вносящих вклад в смещение резонансной полосы.

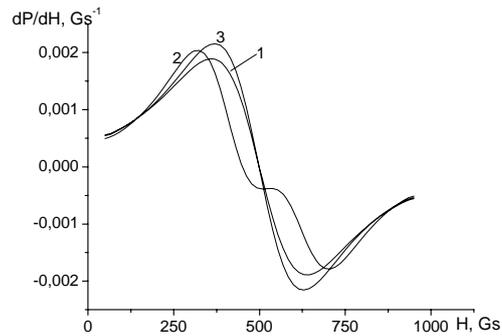
В случае полидисперсных наночастиц расчёты были проведены для фрактальных агрегатов, состоящих из 100 частиц, размер которых распределён по нормальному закону при среднем диаметре частиц, равном 10 нм. Приведём спектры для наиболее типичного случая агрегатов с  $d_f = 2.2$ .



**Рис. 6. Спектры ЭПР фрактальных агрегатов ( $d_f = 2.2$ ), состоящих из полидисперсных частиц, при различных значениях  $\sigma$ : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3 нм.**

При малых значениях среднего квадратичного отклонения  $\sigma$  в спектре наблюдается две полосы. Когда  $\sigma = 0.3$  нм, в спектре остаётся только одна полоса (рис. 6). Аналогичная картина наблюдается и для агрегатов с другой фрактальной размерностью, при которой спектр исходно расщеплялся. Это объясняется следующим образом. Расщепление спектров агрегатов на полосы происходит из-за наличия в них статистически доминирующих расстояний между частицами, на которых взаимодействие достаточно сильно, чтобы проявить себя в спектре. С ростом  $\sigma$  появляется всё большее число частиц разных размеров, что приводит к случайному изменению расстояний между ними и, как следствие, к изменению положения новых резонансных полос. В результате множество полос сливаются в одну широкую полосу.

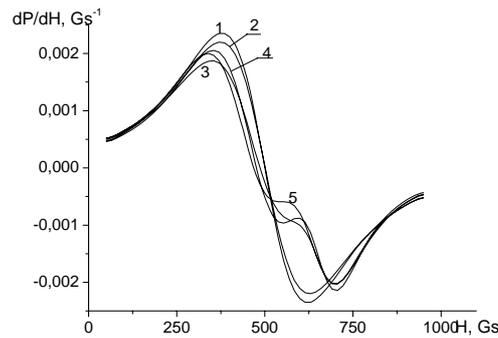
Сказанное выше справедливо для агрегатов, в которых частицы разного размера расположены случайным образом друг относительно друга. Проведённое моделирование спектров и анализ упаковки частиц показали, что спектр ЭПР полидисперсных систем зависит от порядка расположения крупных и мелких частиц в агрегате, от того, какие (крупные или мелкие) частицы находятся в центральной части агрегата или на периферии. Так, из рис. 7 видно, что даже при



**Рис. 7. Спектры ЭПР фрактальных агрегатов ( $d_f = 2.2$ ), состоящих из полидисперсных чаттиц ( $\sigma = 0.9$ ), при случайном (1) и регулярном (2, 3) расположении частиц в агрегате. 2 – самые маленькие частицы расположены в центре, а самые большие – на периферии, 3 – самые большие частицы расположены в центре, а самые маленькие – на периферии.**

достаточно большом значении  $\sigma$ , равном 0.9 нм, в спектре всё ещё присутствуют две полосы, когда самые маленькие частицы располагаются в центре агрегата, затем идут частицы большего размера, а самые большие находятся на периферии. (Заметим, что такой порядок распределения частиц, по-видимому, должен соответствовать строению реальных агрегатов, поскольку мелкие частицы обладают большей подвижностью и потому больше склонны к агрегации.) При обратном порядке расположения частиц спектр состоит только из одной полосы. Таким образом, случайный порядок расположения частиц является неким промежуточным вариантом, и расщепление спектра на полосы может наблюдаться даже для агрегатов, состоящих из полидисперсных частиц с довольно большим  $\sigma$ .

Было также прослежено изменение спектра ЭПР агрегата, растущего из полидисперсных частиц (рис. 8). Видно, что на начальной стадии агрегации поведение спектра такое же, как и в случае агрегата, состоящего из монодисперсных частиц. Но для агрегатов, состоящих из 25–100 полидисперсных частиц, наблюдаются заметные различия в



**Рис. 8. Спектры ЭПР фрактальных агрегатов, состоящих из 5 (1), 10 (2), 25 (3), 50 (4) 100 полидисперсных частиц (5).  $\sigma = 0.9$  нм,  $d_f = 2.2$ .**

характере изменения спектров агрегатов монодисперсных и полидисперсных частиц. Рис. 8 демонстрирует сильное влияние полидисперсности частиц на эволюцию спектра ЭПР.

### **Основные результаты диссертационной работы:**

1. Разработан алгоритм построения фрактальных агрегатов с заданной фрактальной размерностью из полидисперсных наночастиц.
2. Разработан алгоритм для расчёта спектра ЭПР агрегатов металлических наночастиц.
3. Показана зависимость спектров ЭПР регулярных и нерегулярных фрактальных агрегатов металлических наночастиц от размера агрегата и его фрактальной размерности.
4. Показано, что при определенном значении фрактальной размерности агрегатов происходит расщепление спектра на полосы.
5. Показана зависимость спектров ЭПР анизотропных агрегатов наночастиц от ориентации внешнего магнитного поля относительно агрегата.
6. Показана зависимость спектров ЭПР фрактальных агрегатов полидисперсных наночастиц от ширины распределения частиц по размерам, а так же особенностей распределения разных частиц в агрегате.

7. Предложена модель, объясняющая эволюцию спектров ЭПР фрактальных агрегатов металлических наночастиц.

**Основные результаты опубликованы в следующих работах:**

1. Ролдугин В.И., Долотов С.В. *Электронный парамагнитный резонанс во фрактальных агрегатах металлических наночастиц* // Коллоидный журнал, 2004, т.66, № 3, с. 428-430.

2. Ролдугин В.И., Долотов С.В., Тихонов Н.А. *Спектры электронного парамагнитного резонанса фрактальных агрегатов металлических наночастиц* // Доклады Академии наук, 2004, т.396, № 5, с. 637-639.

3. Ролдугин В.И., Долотов С.В. *Моделирование спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц* // Коллоидный журнал, 2007, т.69, № 1, с. 13-17.

4. Roldugin V.I., Dolotov S.V. *ESR in Fractal-like Aggregates of Metal Nanoparticles* // 7th International Conference on Nanostructured Materials, Book of Abstracts. Wiesbaden, Germany, June 20 – 24, 2004, P. 232.

5. Roldugin V.I., Dolotov S.V. *ESR Spectra for Irregular Fractal-like Aggregates of Metallic Nanoparticles* // Topical Meeting of the European Ceramic Society “Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites”, Book of Abstracts. Saint-Petersburg, July 5 – 7, 2004, P. 169.

6. Ролдугин В.И., Долотов С.В. *Спектры ЭПР упорядоченных и фрактальных агрегатов металлических наночастиц* // Международная конференция “Физико-химические основы новейших технологий XXI века”, Сборник тезисов. Москва, 30 мая – 4 июня 2005 г., С. 263.

7. Долотов С.В. *Спектры электронного парамагнитного резонанса фрактальных агрегатов металлических наночастиц* // 2-ая Зимняя молодёжная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения”, Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 12 – 16 декабря 2005 г., С. 44-46.

8. Roldugin V.I., Dolotov S.V. *Simulation of ESR Spectra in Aggregates of Metal Nanoparticles* // XIIIth International conference “Surface forces”, Book of Abstracts. Moscow, June 28 – July 4, 2006, P. 90.

9. Ролдугин В.И., Долотов С.В. *Моделирование спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц* // Третья Всероссийская конференция (с международным участием) “Химия поверхности и нанотехнология”, Тезисы докладов. Санкт-Петербург–Хилово, 24 сентября – 1 октября 2006 г., С. 178-180.

10. Долотов С.В. *Модельные спектры ЭПР агрегатов металлических наночастиц* // 10-ая Научная молодёжная школа-конференция по твёрдотельной электронике “Физика и технология микро- и наносистем”, Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 26 – 27 мая 2007 г., С. 26.

11. Ролдугин В.И., Долотов С.В. *Моделирование спектров ЭПР в агрегатах металлических наночастиц* // Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях, Сборник тезисов. Москва, 12 – 14 марта 2008 г., С. 93-95.

12. Ролдугин В.И., Долотов С.В. *Моделирование спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц* // III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, Сборник тезисов. Москва, 24 – 28 июня 2008 г., С. 69.

13. Ролдугин В.И., Долотов С.В. *Моделирование спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц* // XV Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем”, Сборник тезисов. Яльчик, 30 июня – 4 июля 2008 г., С. 202.