

УДК 05.20-у, 75.75.Јн

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ СУПЕРПАРАМАГНЕТИКОВ

А. Угулава¹, М. Верулашвили², З. Ростомашвили³, С. Чхаидзе¹

¹Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, 0179, Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, 3.

²Кутаисский государственный университет им. А. Церетели, 4600, Кутаиси, ул. Царицы Тамар, 59.

³Телавский государственный университет им. Я. Гогешашидзе, 2200, Телави, ул. Грузинского Университета, 1.

Аннотация

Теоретически исследованы магнитные характеристики суспензий, содержащие макроскопическое количество магнитных наночастиц. Вычислены поляризация намагниченности и магнитостатическая восприимчивость жидких суперпарамагнетиков. Построены полевые зависимости этих величин для водяной суспензии магнетита Fe_3O_4 при комнатной температуре. Показано, что кривая поляризации намагниченности незначительно отличается от бриллюэновской и сильно отличается от ланжевеновской кривых. В работе анализируются причины этого различия. Из сравнения полученных нами результатов с существующими экспериментальными данными установлено, что при исследовании магнитных характеристик учет энергии анизотропии приводит к бриллюэновской форме кривой намагничивания.

Ключевые слова: ферромагнетизм, суперпарамагнетизм, наночастицы

1. Введение

За последнее десятилетие в области разработки магнитных наноматериалов произошли большие изменения [1]. Это связано как с разработкой эффективных методов получения магнитных частиц нанометровых размеров (наночастиц), так и с развитием физических методов их исследования.

При уменьшении размеров частиц до однодоменных, и при сохранении в них самопроизвольной намагниченности ($T < T_c$, T_c - температура Кюри), начинает расти влияние тепловых флуктуаций на динамику магнитного момента \vec{M}_s наночастицы. Такой тип броуновского движения магнитного момента называют суперпарамагнетизмом [2-4]. Элементарными носителями магнетизма в них являются не отдельные молекулы, как в обычных парамагнетиках, а их совокупности, содержащие до 10^6 атомов в магнитоупорядоченном состоянии. Они обладают магнитным моментом \vec{M}_s , который по величине намного превосходит магнитные моменты отдельных частиц обычного парамагнетика, имеющих порядок лишь нескольких магнетонов Бора.

Макроскопическая совокупность однодоменных магнитных наночастиц, образующая суперпарамагнетик, обычно исследуется в двух модификациях – в виде порошка (пудры) магнитных частиц и в виде суспензии (магнитная жидкость или феррофлюиды). По отношению к воздействию внешнего магнитного поля и температуры, магнитные наночастицы в порошковых суперпарамагнетиках ведут себя подобно обычному парамагнетика, состоящего из магнитных атомов в твердотельной матрице, где под воздействием тепловых флуктуаций ориентацию меняют лишь магнитные моменты атомов. В отличие от этого, в газе состоящем из атомов с магнитными моментами, могут менять ориентацию как сами атомы, так и их

магнитные моменты. В этом отношении магнитные жидкости более схожи со вторым случаем, так как сами наночастицы могут свободно вращаться в них, если только жидкая фаза суспензии характеризуется малым значением коэффициента вязкости. Главное отличие суперпарамагнетиков от обычных парамагнетиков обусловлено магнитной анизотропией содержащихся в них частиц. Магнитный момент \vec{M}_s наночастицы стремится ориентироваться вдоль направления оси легкого намагничивания.

Как известно, функцию Гамильтона для одноосной магнитной наночастицы порошковых суперпарамагнетиков можно представить в виде [1-4]

$$H_p = A \sin^2 \theta - H \cos(\theta - \psi), \quad H = M_s B, \quad A > 0. \quad (1)$$

а для магнитных жидкостей [5, 6] характеризующихся малым коэффициентом вязкости она имеет вид [7]

$$H_f = A \sin^2(\theta - \psi) - H \cos(\theta - \psi). \quad (2)$$

ψ и θ в выражениях (1) и (2) - углы между осью легкой намагниченности и соответствующими векторами \vec{M}_s и \vec{B} , где \vec{B} вектор магнитной индукции, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \psi \leq \pi$, A - константа магнитной анизотропии. В этих выражениях первые слагаемые выражают энергию магнитной анизотропии, а вторые соответствуют взаимодействию магнитного момента частицы \vec{M}_s с магнитным полем. Угол ψ отражает ориентацию легкой оси и он меняется хаотически от частицы к частице. Заметим, что в отличие от H_p , энергия анизотропии в функции Гамильтона H_f , кроме θ зависит еще и от ψ , что выражает способность отдельной частицы свободно менять ориентацию легкой оси.

В настоящей статье, ставя целью исследование магнитных свойств жидких суперпарамагнетиков, мы будем пользоваться функцией Гамильтона H_f .

2. Термодинамические характеристики магнитных жидкостей

Приступим теперь к стандартной процедуре [8] вычисления магнитотермодинамических величин для функции Гамильтона H_f . Составим соответствующий статистический интеграл:

$$z = (4\pi)^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\pi d\psi \sin \psi \exp \left\{ -a \sin^2(\theta - \psi) + b \cos(\theta - \psi) \right\}, \quad (3)$$

где $a = \frac{A}{kT}$, $b = \frac{BM_s}{kT}$, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Точное интегрирование этого выражения не представляется возможным. Поэтому сделаем определенные допущения.

Предположим, что исследуемая система находится в окрестности своего энергетического минимума, который находится из условия

$$\frac{\partial H_f}{\partial \theta} = A \sin 2\delta + H \sin \delta = 0, \quad (4)$$

где $\delta = \theta - \psi$. Легко показать, что точки экстремума, две из которых $\delta = 0$ и $\delta = \pi$, соответствуют двум минимумам энергии. Действительно,

$$\left. \frac{\partial^2 H_f}{\partial \theta^2} \right|_{\delta_{\pm}=0} = 2A + H > 0,$$

$$\left. \frac{\partial^2 H_f}{\partial \theta^2} \right|_{\delta_+ = \pi} = 2A - H > 0, \text{ если } 2A > H. \quad (5)$$

Далее будем предполагать, что условия (5) удовлетворяются.

Заметим, что частицы находящиеся в потенциальной яме $\delta = 0$, в основном поляризованы вдоль магнитного поля, а частицы в яме $\delta = \pi$ - против поля. Можно полагать, что при достаточно низких температурах, когда выполняется условие $kT \ll A$, частицы находятся на дне ям. Тогда, для статистического интеграла из (3) легко получим

$$z = z_- + z_+ \sim ch b, \quad (6)$$

где $z_{\pm} \sim e^{\pm b}$ - статистические интегралы наночастиц, находящихся в разных ямах.

Как известно [8], с помощью статистического интеграла средняя намагниченность вычисляется по формуле

$$M = kT \frac{\partial}{\partial B} \ln Z, \quad (7)$$

где $Z = \frac{z^N}{N!}$, а N - количество магнитных наночастиц в единице объема. Подставляя (6) в (7), для магнитной поляризации намагниченности получим

$$\frac{M}{NM_s} = th \frac{M_s B}{kT}. \quad (8)$$

Для тангенса угла наклона касательной к кривой магнитной поляризации в точке $B = 0$, получим

$$tg \alpha_B = \frac{M_s}{kT}. \quad (9)$$

Заметим, что в бриллюэновском квантовом парамагнетике через гиперболический тангенс намагниченность выражается в том случае, когда парамагнетик состоит из системы двухуровневых частиц (половинных спинов). Очевидно, что в нашем случае роль этих двух уровней, заселенных противоположно направленными спинами, играют две потенциальные ямы, на дне каждой из которой находятся магнитные частицы одного направления.

С повышением температуры начинает проявляться разброс направлений магнитных моментов частиц в потенциальных ямах. Вводя одночастичные статистические интегралы z_{\pm} для частиц в двух потенциальных ямах и интегрирования по δ_{\pm} в малых окрестностях вблизи точек 0 и π (рис.1), из (3) получим:

$$z_{\pm} \approx (4\pi)^2 \int_0^{\pi} d\psi \int_0^{\delta_{\pm}^{(0)}} d\delta_{\pm} (\cos \delta_{\pm} - \cos 2\psi) \exp \left\{ -a \sin^2 \delta_{\pm} + b \cos \delta_{\pm} \right\}.$$

Разлагая в ряд подынтегральное выражение по малым отклонениям δ_{\pm} от точек минимумов 0 и π ($\sin^2 \delta_{\pm} \approx \delta_{\pm}^2$, $\cos \delta_{\pm} \approx 1 \pm \frac{\delta_{\pm}^2}{2}$) и проводя интегрирование по малой области $\delta_{\pm}^{(0)}$, получим

$$z_{\pm} \approx \int_0^{\delta_{\pm}^{(0)}} \exp \left\{ -ax^2 \pm b \left(1 - \frac{x^2}{2} \right) \right\} dx = \frac{e^{\pm b}}{\sqrt{a \pm \frac{b}{2}}} \operatorname{Erf} \left(\sqrt{a \pm \frac{b}{2}} \cdot \delta_{\pm}^{(0)} \right), \quad (10)$$

где $Erf(x) = \int_0^x e^{-t^2} dt$ - интеграл вероятности ошибок. В формуле (10) перед интегралом мы пренебрегли постоянным множителем, несущественным для дальнейших вычислений.

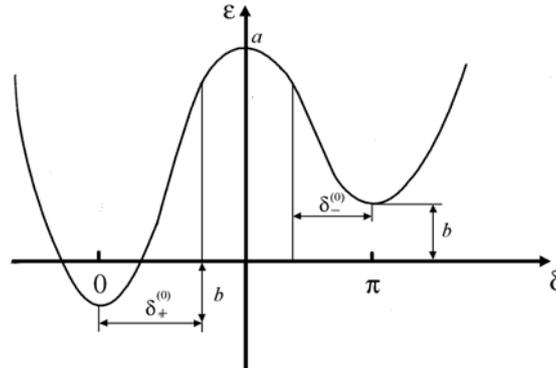


Рис.1. Зависимость безразмерной энергии $\varepsilon = E/kT$ магнитной наночастицы суспензии от угла δ . Энергия обладает двумя минимумами (при $\delta = 0$ и $\delta = \pi$) разной глубины. Энергетическое расстояние между минимумами равно $2b$.

Нетрудно усмотреть взаимосвязь между статистическими суммами (10) и соответствующими средними числами частиц N_{\pm} в потенциальных ямах

$$N_{\pm} = e^{\varepsilon_{\pm}} z_{\pm}, \tag{11}$$

где ε_{\pm} - безразмерные максимальные уровни энергии частиц в ямах (рис.1). Тогда N -частичный статистический интеграл будет иметь вид

$$Z = \frac{(e^{-\varepsilon_+} N_+)^{N_+}}{N_+!} \cdot \frac{(e^{-\varepsilon_-} N_-)^{N_-}}{N_-!}. \tag{12}$$

Как известно [1-4], важной характеристикой макросистем магнитных наночастиц является температура блокировки T_b . Ниже этой температуры наночастицы в разных ямах изолированы друг от друга и число частиц N_{\pm} в разных ямах такое же, что и до включения магнитного поля. Следовательно, при $T < T_b$, числа частиц в ямах равны друг другу ($N_+ = N_-$), а суммарная намагниченность исчезающе малая величина ($M = 0$).

При температурах выше температуры блокировки ($\frac{A}{k} > T > T_b$), эффективными становятся надбарьерные переходы частиц, устанавливающие равновесие между подсистемами. Условие статистического равновесия между ними [8] можно найти с помощью минимизации свободной энергии $F = -kT \ln Z$. Считая N_{\pm} макроскопически большими числами, с помощью выражений (11) и (12), для свободной энергии будем иметь :

$$F = -kT [N_+ (1 - \varepsilon_+) - N_- (1 - \varepsilon_-)]. \tag{13}$$

Учитывая это выражение, из условия равновесия

$$\frac{\partial F}{\partial N_+} - \frac{\partial F}{\partial N_-} = 0, \quad N_+ + N_- = N, \tag{14}$$

получим $\varepsilon_+ = \varepsilon_- \equiv \varepsilon$. Таким образом, в состоянии равновесия в ямах устанавливается одинаковый максимальный уровень.

Нетрудно связать верхний предел $\delta_{\pm}^{(0)}$ интеграла (10) с максимальным уровнем энергии ε (рис.1):

$$\delta_{\pm}^{(0)} = \sqrt{\frac{\varepsilon \pm b}{a \pm b/2}}. \quad (15)$$

С учетом (10) и (15), из (11) получим:

$$N_{\pm} \sim \frac{e^{\pm b} \operatorname{Erf}\left(\sqrt{\varepsilon \pm b}\right)}{\sqrt{a \pm b/2}}. \quad (16)$$

Как видно из (16), в присутствии магнитного поля ($b \neq 0$), в состоянии равновесия, в ямах находятся разное количество частиц N_{\pm} , и, поэтому, происходит намагничивание системы. Ясно, что среднюю магнитную поляризацию приходящую на одну частицу, с учетом (16), можно вычислить по формуле

$$\frac{M}{NM_s} = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = \frac{\Delta N}{N} = \frac{e^b \sqrt{a-b/2} \operatorname{Erf}\left(\sqrt{\varepsilon+b}\right) - e^{-b} \sqrt{a+b/2} \operatorname{Erf}\left(\sqrt{\varepsilon-b}\right)}{e^b \sqrt{a-b/2} \operatorname{Erf}\left(\sqrt{\varepsilon+b}\right) + e^{-b} \sqrt{a+b/2} \operatorname{Erf}\left(\sqrt{\varepsilon-b}\right)}. \quad (17)$$

Выражение (17) для магнитной поляризации можно рассматривать как обобщение теории парамагнетизма Ланжевена на случай суперпарамагнетика, когда энергия (2) магнитных частиц, наряду с энергией взаимодействия с магнитным полем, содержит и энергию анизотропии. Существенное отличие, которое вносит учет анизотропии связано с тем, что магнитные наночастицы в рассматриваемой нами модели “скованы” в потенциальных ямах, ограничивающих их вращение, в то время как в ланжевенском парамагнетике они могут свободно вращаться. Как отмечалось выше, в следствии образования двух изолированных подсистем, содержащих магнитные наночастицы соответственно ориентированные вдоль и против поля, возникает аналогия с двухуровневым бриллюэновским парамагнетиком. В пределе $\varepsilon \ll a \gg b \gg 1$, все интегралы вероятности в (17) стремятся к единице, а само выражение (17) – к соответствующей формуле Бриллюэна (8). Можно полагать, что интегралы вероятности, появившиеся в (17), учитывают тепловые флуктуации отклонений ориентаций магнитных наночастиц от 0 и π в соответствующих подсистемах при конечных температурах.

Логично предположить, что для температур $\frac{A}{k} > T > T_b$ максимальный уровень ε определяется высотой барьера $\varepsilon \approx a$. Тогда для тангенса угла наклона касательной к кривой магнитной поляризации в точке $B = 0$ получим

$$\operatorname{tg} \alpha = (1 + \Delta) \frac{M_s}{kT}, \quad (18)$$

где $\Delta = \frac{1}{2e^a \operatorname{Erf}\left(\sqrt{a}\right)}$. Коэффициент $(1 + \Delta)$ играет роль константы Кюри для нашей задачи.

Исследование магнитных характеристик наночастиц (размерами 12 нм) магнетита Fe_3O_4 , диспергированных в воде (вязкость $\eta \approx 0.001$ Па·с) показали [5, 7], что температура блокировки $T_b \approx 25$ К, магнитный момент $M_s = 4.3 \cdot 10^{-19}$ А·м², а константа энергия анизотропии $A \approx 25 \cdot 29k \approx 725k$. При комнатной температуре $a \sim 2.4$ и второе слагаемое $\Delta \approx 0.05$ в (18) незначительно. Таким образом, для рассматриваемой экспериментальной ситуации [7] выражение (18) приблизительно совпадает с (9). Это означает, что наночастицы так сильно “скованы” в ямах, что образовавшееся состояние мало чем отличается от упо-

мянутого выше бриллюэновского (а не ланжевеновского) парамагнетика. Можно полагать [4], что при высоких температурах $kT \gg A$, кривая намагничивания суперпарамагнетика будет приближаться к ланжевеновской.

На рис.2 представлены кривые магнитной поляризации и магнитостатической восприимчивости ($\chi = \mu_0 dM/dB$, μ_0 - магнитная постоянная), построенные на основе выражений (8) и (17). Для сравнения приводится также кривая магнитной поляризации для ланжевеновского

$$\frac{\Delta N}{N} = cth \frac{M_s B}{kT} - \frac{kT}{M_s B}.$$

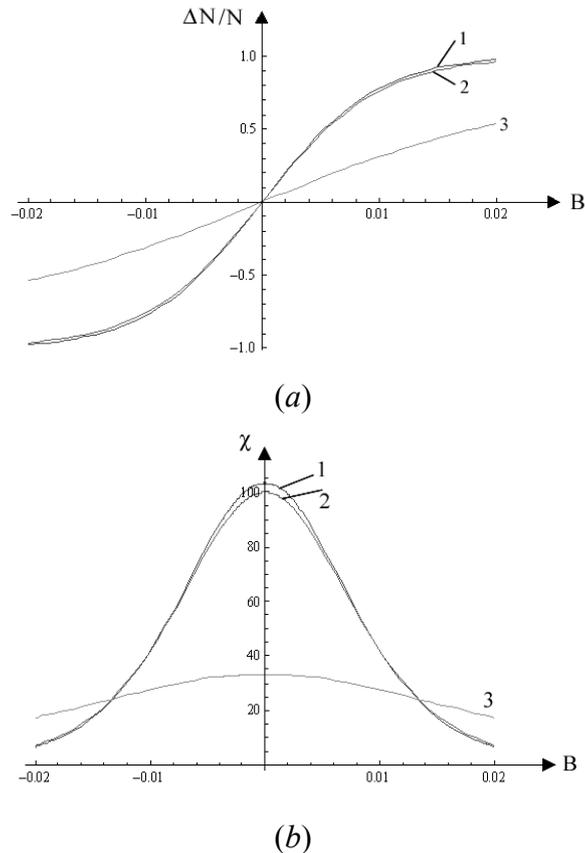


Рис.2. Кривые магнитной поляризации (a) и восприимчивости (b) водной суспензии магнетита Fe_3O_4 при комнатной температуре ($T = 300K$) и значениях параметров [7] $\varepsilon \approx a$, $a \approx 725/T$, $b = 3 \cdot 10^4 B/T$. Кривые 1 и 2 соответствуют формулам (17) и (8), а кривая 3 – ланжевеновскому парамагнетику.

Заключение

При исследовании магнитных характеристик эмульсии, содержащей магнитные наночастицы, необходимо учитывать энергию магнитной анизотропии этих частиц, специфическая форма которой приводит к образованию двух, слабо взаимодействующих термодинамических подсистем. Одна подсистема состоит из частиц с магнитными моментами, направленными в основном вдоль, а другая – против поля. Показано, что кривая намагниченности с понижением температуры все больше отличается от ланжевеновской и приближается к бриллюэновской. Сходство рассматриваемой нами системы с бриллюэновской объясняется существующей аналогией двух подсистем с двухуровневой системой.

Литература

1. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Yu. Yurkov. Russian Chemical Reviews, (2005), **74 (6)**, 489-520.
2. S. Blandell. Magnetism in Condensed Matter. Oxford Master Series, 2001.
3. B.D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley Publishing Company. 1972.
4. S. V. Vonsovski. Magnetism. J. Willey. 1974.
5. E. L. Bizdoaca, M. Spasova, M. Farle, M. Hilgendorff and F. Caruso. J. Magn. Magn. Mater. , (2002), v. 240, no.1, 44-46.
6. E. L. Bizdoaca, M. Spasova, M. Farle, M. Hilgendorff, L. M. Liz-Marzan, F. Caruso., J. Vac. Sci. Technol. A, (2003), v.21, no.4, 1515-1518.
7. Elena-Lorena Salabas. Structural and Magnrtic Investigations of Magnetic Nanoparticles and Core-Shell Colloids. Von der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen Standort Duisburg zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation. 2004.
8. S. J. Blundell, R. M. Blundell. Consept in termal Physics. Oxford, New York. 2010.

Количество рисунков 2.

Article received: 2013-06-27