ISSN 1512-1461

УДК 537.6

Теоретическое исследование термодинамических свойств суперпарамагнитного “идеального газа”

А. Угулава, С. Чхаидзе, К. Хуцишвили, Г. Мчедлишвили

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

Аннотация

Исследуется суперпарамагнитный ”идеальный газ” – макроскопическая совокупность невзаимодействующих магнитных наночастиц, обладающих, как правило, энергией магнитной анизотропии $U_A(\theta)=A\sin^2\theta$, где A константа анизотропии, θ - угол между осью анизотропии и осью z. Наличие энергии анизотропии придает суперпарамагнитной системе особые термодинамические свойства, исследованию которых и посвящается данная работа. Показано, что при низких температурах молярная теплоемкость $C_\mu \approx R$, где R - универсальная газовая постоянная. С повышением температуры происходит ее резкое нарастание, а при бо’льших температурах – спад до нуля. Такое поведение объясняется тем, что совокупность магнитных наночастиц, заполняющие потенциальные ямы энергии анизотропии с минимумами при $\theta=0$ и $\Theta=\pi$, обладает определенным ориентационным порядком. Разрушение этого порядка и его превращение в хаос температурными флуктуациями, вызывает резкое увеличение энтропии и, вслед за этим, увеличение теплоемкости.

Ключевые слова: *суперпарамагнетизм, магнитные наночастицы, наноматериалы*

1. Введение

За последние годы, в области разработки магнитных наноматериалов произошли большие изменения. Это связано как с разработкой эффективных методов получения магнитных частиц нанометровых размеров (наночастиц), так и с развитием физических методов их исследования. Суперпарамагнетики являются однодоменными наночастицами, каждая из которых обладает магнитным моментом $\vec{M}_S$, равным по величине намагниченности насыщения магнитной частицы [1, 2].

Суперпарамагнетизмом именуют поведение веществ, содержащих макроскопическое количество магнитных наночастиц не взаимодействующих друг с другом – суперпарамагнитный “идеальный газ“. Такую совокупность магнитных наночастиц обычно называют суперпарамагнитной системой или суперпарамагнетиком. Эти частицы, линейные размеры которых ~10 – 100 Å и меньше, при температурах ниже точки Кюри, находятся в однодоменном ферро- или ферримагнитном состояниях. Однако, благодаря тепловым флуктуациям, направление намагниченности частиц хаотически меняется, подобно тому, как меняется под воздействием теплового движения направление магнитных моментов атомов или ионов в обычном парамагнетике. Основное отличие суперпарамагнитного газа от обычного парамагнетика обусловлено магнитной анизотропией содержащихся в нем наномагнитных частиц. Магнитные моменты частиц $\vec{M}_S$ стремятся ориентироваться вдоль направления оси легкого намагничивания, определяемого суммарной магнитной анизотропией частицы. Для

ISSN 1512-1461

поворота вектора $\vec{M}_S$ из этого направления необходимо преодолеть энергетический барьер величиной $A = K_V V$, где K_V - константа обменной анизотропии, V - объем частицы. Ниже мы будем пользоваться простейшей (одноосной) формой магнитной анизотропии, имеющей вид [1]

$$U_A(\theta) = A\,sin^2\,\theta, \tag{1}$$

где θ - угол между направлением вектора магнитного момента $\vec{M}_S$ и осью анизотропии (рис.1). Таким образом, рассматриваемый нами “идеальный газ” магнитных наночастиц как бы находится во внешнем поле, задаваемый энергией анизотропии $U_A(\theta)$.

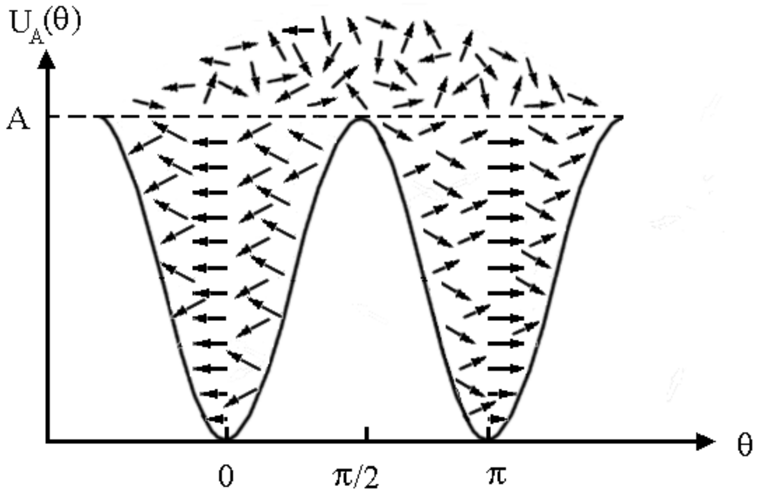

Рис.1. Зависимость энергии анизотропии от угла θ между направлением магнитного момента и осью легкого намагничивания. Энергия анизотропии $U_A(\theta)$ обладает двумя минимумами. Стрелками обозначены направления намагниченности наночастиц. В левой яме находятся наночастицы ориентированные преимущественно вдоль, а в правой яме против оси анизотропии. Над ямами находится виртуальное “облако” хаотически ориентированных наночастиц.

Из рис.1 видно, что энергия анизотропии $U_A(\theta)$ обладает двумя минимумами (левая и правая ямы). В левой яме находятся наночастицы, направленные преимущественно вдоль, а в правой яме против оси анизотропии. Будем предпологать, что в состоянии равновесия одна половина наночастиц находится в левой яме, а другая - в правой, что в свою очередь означает наличие определенного порядка в системе. Таким образом, в системе создается определенный порядок, который заключается в том, что наночастицы противоположной ориентации находятся в разных ямах, разделенных непроницаемой стенкой. С наличием этих двух потенциальных ям связаны особенности как калорических, так и магнитокалорических свойств суперпарамагнетика.

Благодаря тепловым флуктуациям, энергия наночастиц может превосходить максимальное значение энергии анизотропии *A*. Можно предположить, что пары частиц противоположной ориентаций вышедшие из разных ям, создают над ними виртуальное “облако” хаотически ориентированных наночастиц (рис.1), с помощью которого осуществляется тепловой контакт между двумя термодинамическими подсистемами, находящихся в разных ямах.

2. Термодинамикие функции суперпарамагнитного ”идеального газа”

В состоянии термодинамического равновесия, рассматриваемая нами система представляет собой идеальный газ магнитных наночастиц, размещенных в двух резервуарах (или

ISSN 1512-1461

потенциальных ямах) с тепловым контактом между ними, образующие единую термодинамическую систему. Следуя стандартной процедуре [3, 4] вычисления термодинамических величин, напишем выражение одночастичного статистического интеграла суперпарамагнетика, энергия которого задается энергией анизотропии $U_A(\theta)$:

$$z = 4\pi\int_0^{\pi} e^{-a\sin^2\theta}\sin\theta d\theta, \qquad a = \frac{A}{kT} . \tag{2}$$

Здесь z - одночастичный статистический интеграл, k – постоянная Больцмана, T - абсолютная температура суперпарамагнетика. После интегрирования получим:

$$z = 8\pi\frac{D\left(\sqrt{a}\right)}{\sqrt{a}}, \tag{3}$$

где

$$D\left(\sqrt{a}\right) \equiv Erfi\left(\sqrt{a}\right)\cdot e^{-a}$$

есть функция Доусона, а

$$Erfi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp\left(t^2\right)dt$$

представляет собой одну из разновидностей интегралов вероятности ошибок [5].

Предположим, что в единице объема суперпарамагнетик содержит N наномагнитных частиц. Тогда N – частичный статистический интеграл можно представить в виде

$$Z = (z)^N . \tag{4}$$

С помощью (4) можно вычислить термодинамические функции – энергию *E,* энтропию S и теплоемкость *C*. Для этого воспользуемся соотношениями, связывающие термодинамические функции с N – частичным статистическим интегралом

$$E = kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}, \qquad C = \frac{\partial E}{\partial T}, \qquad S = \frac{E}{T} + k\ln Z, \tag{5}$$

Из (5) можно получить выражения для энергии, энтропии и теплоемкости как функций температуры T:

$$E_\mu = RT\left[\frac{1}{2} + a - \frac{1}{2}\frac{\sqrt{a}}{D\left(\sqrt{a}\right)}\right], \tag{6}$$

$$S_\mu = R\left[a - \frac{1}{2}\frac{\sqrt{a}}{D\left(\sqrt{a}\right)} + \ln\frac{D\left(\sqrt{a}\right)}{\sqrt{a}}\right] + S_0, \tag{7}$$

$$C_\mu = \frac{R}{2}\left\{1 - \frac{1}{2}\frac{\sqrt{a}(1-2a)}{D\left(\sqrt{a}\right)} - \frac{1}{2}\frac{a}{\left[D\left(\sqrt{a}\right)\right]^2}\right\} . \tag{8}$$

Здесь E_μ, S_μ и C_μ – молярные значения соответствующих величин, а S_0 - начальное значение энтропии.

Ниже приводятся графики этих термодинамических функций (рис.2). Для коэффициента анизотропии обычно берут значение [1, 6] $k_V \approx 4.5\cdot10^5$ Дж/м^3. Тогда, для максимальной энергии анизотропии получим $A \approx 4.5\cdot10^{-22}$ Дж = 32 $\cdot k$ Дж.

ISSN 1512-1461

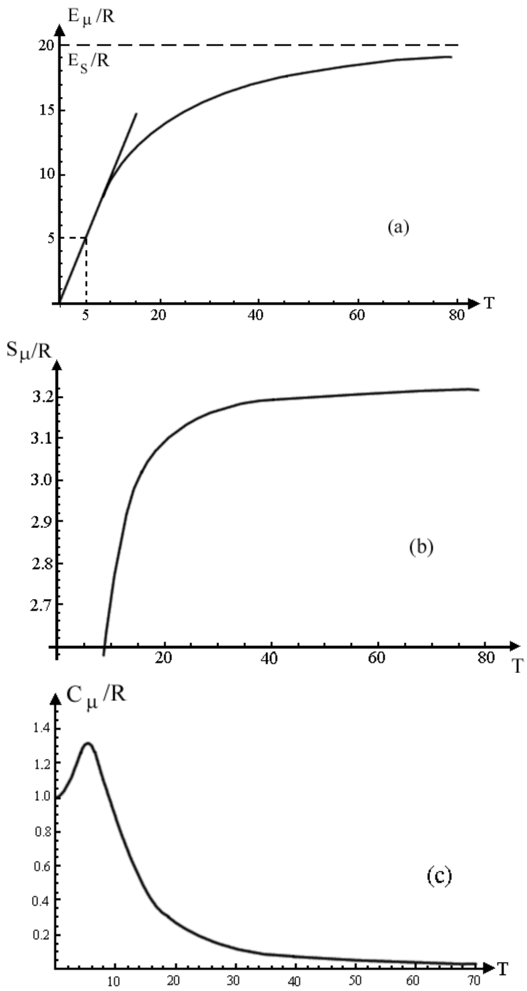

Рис.2. Графики термодинамических функций ((*a*) энергии, (b) энтропии, (c) теплоемкости), приходящиеся на одну наночастицу суперпарамагнитной системы. Графики построены на основе выражений (6) - (8).

Отметим, что графики представленные на этом рисунке качественно совпадают с соответствующими графиками двухуровневой системы [3]. Это совпадение можно объяснить существующей аналогией двухуровневой системы с нашей, в которой роль уровней играют ямы.

3. Обсуждение полученных результатов

Представим энергию анизотропии (1) в виде $U_A(\theta) = A - A_S M_z^2$, где $A_S = A/M_S^2$, $-M_S \le M_z \le M_S$. Тогда легко заметить, что из-за квадратичной зависимости от переменной M_z, энергия анизотропии $U_A(\theta)$ для значений $\theta \approx 0$ и $\theta \approx \pi$ $(M_z \approx \pm M_S)$, формально совпадает с потенциальной энергией классического гармонического осциллятора, с той лишь разницей, что у нашего “осциллятора” отсутствует кинетическая энергия. Поэтому, согласно закону о равномерном распределении энергии по степеням свободы, энергия суперпарамагнитного газа при низких температурах должна быть $kT/2$. Однако учитывая, что в рассматриваемом нами случае система состоит из “двух” таких газов, находящихся в левой и правой ямах, для полной средней энергии при низких температурах получим $E = kT$. Подтверждением этих рассуждений можно считать то, что для наклона касательной к кривой энергии в точке $T = 0$ (рис.2*a*) имеем $tg\alpha \approx 1$.

Так как энергия магнитных наночастиц ограничена максимальным значением анизотропии, то в высокотемпературном пределе график энергии должен выходить на насыщение.

ISSN 1512-1461

Естественно предположить, что значение энергии насыщения на одну частицу E_S/R совпадает со средней энергией E_μ/R суперпарамагнетика в высокотемпературном пределе $(kT >> A)$:

$$\frac{E_S}{R} = \frac{E(kT >> A)}{R} = A\,\overline{\sin^2\theta} = A\int_0^{\pi/2} \sin^3\theta\, d\theta = \frac{2}{3}A\,. \tag{9}$$

Или же, учитывая что $A \approx 32K$, для энергии насыщения в температурных единицах получим $E_S/R \approx 20K$, что находится в согласии с результатами численных расчетов (рис.2*a*).

Приступим теперь к анализу кривой энтропии, представленной на рис. 2б. Как уже отмечалось, в суперпарамагнитной системе с энергией анизотропии (1) создается определенный порядок, который состоит в том, что магнитные наночастицы противоположной ориентации находятся в разных ямах, разделенных непраницаемым барьером. Температурные флуктуации ”выталкивают” магнитные частицы из ям в находящееся над ними ”облако”, превращая тем самым порядок в хаос. Причем, с повышением температуры этот процесс происходит интенсивнее. Так как превращение порядка в хаос приводит к увеличению энтропии, то следует ожидать, что энтропия суперпарамагнитной системы будет возрастающей функцией температуры.

На рис. 2б представлен график зависимости энтропии парамагнитной системы от температуры, построенный с привлечением численных методов. Видно, что возрастающая с ростом температуры функция энтропии выходит на насыщение, что очевидно соответствует выталкиванию всех частиц из ям в ”облако” хаотических частиц. Насыщение наступает при температуре, удовлетворяющей условию $kT_S = A$. Учитывая, что $A \approx 32k$, получим $T_S \approx 32K$, что также подтверждается графическими данными.

Удельная теплоемкость - одна из термодинамических величин, наиболее исследованных как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения [7]. В частности, исследования теплоемкости для молекулярных магнитов можно найти в работах [8-11], а для системы магнитных наночастиц – в работах [12, 13]. Рассмотрим теперь теплоемкость суперпарамагнитной системы. Как нетрудно заметить, зависимость теплоемкости от температуры (рис.2с) имеет определенное сходство (максимум, переходящий в нуль при высоких температурах) с теплоемкостью, которое часто называют аномалией Шоттки [2]. Теплоемкость такого типа характерна для квантовых систем с ограниченным энергетическим спектром. Сходство это вызвано тем, что энергия анизотропии $U_A(\theta)$ также меняется в ограниченной области $0 \le U_A(\theta) \le A$. Отличие состоит в том, что при низких температурах теплоемкость для систем с анамалией Шоттки, согласно требованияю третьего закона термодинамики, удовлетворяет условию $C(T \to 0) \to 0$. Рассматриваемый же нами суперпарамагнетик является классической системой и не подчиняется этому закону. Поэтому для него допустимо представленное на рис.2с значение $C(T \to 0) = 1$.

Как уже отмечалось, переход частиц из ям в “облако” сопровождается увеличением хаоса и, следовательно, увеличением энтропии. Изменение же энтропии обусловленное изменением температуры, согласно соотношению $C = T\dfrac{dS}{dT}$, напрямую связано с теплоемкостью и поэтому можно полагать, что именно переходами из ям в “облако” объясняется наличие пика на графике теплоемкости (рис.2с). С помощью этого рисунка можно определить относительную высоту пика теплоемкости $\dfrac{C_{\max} - C(T \to 0)}{C(T \to 0)} \approx \dfrac{2}{5}$.

ISSN 1512-1461

Заметим, что представленный на рис.2 процесс изменения термодинамических параметров можно интерпретировать как фазовый переход второго рода (антиферромагнетик $\leftrightarrow$ парамагнетик), происходящий в системе. Действитедьно, при относительно низких температурах рассматриваемая нами система двух ям с магнитными наночастицами, образуют две равные по величине и направленные противоположно намагниченности – две подрешетки антиферромагнетика. С повышением температуры все больше наночастиц выталкиваются из ям в “облако”, разрушая тем самым “антиферромагнитный” порядок. При этом энергия и энтропия являются гладкими функциями температуры, а теплоемкость испытывает скачок (резкий максимум), как в случае фазового перехода второго рода.

Следует помнить, что полная теплоемкость состоит из двух слагаемых $\overline{C_\mu} = C_\mu^{(0)} + C_\mu$. Первая из них связана с колебательным движением, происходящим внутри наночастиц и обычно, при низких температурах $C_\mu^{(0)} \sim T^3$. Вторая слагаемая C_μ, определяемая по формуле (8), является малой поправкой к первой слагаемой $C_\mu^{(0)}$. Однако, при низких температурах $C_\mu^{(0)}$ становится малой величиной и, поэтому, вклад от C_μ может оказаться существенным.

Заключение

На основе теоретических исследований термодинамических функций суперпарамагнетика предсказано наличие пика в температурной зависимости теплоемкости, появлению которого дается следующее объяснение.

В парамагнитной системе с энергией анизотропии (1), создается определенный ориентационный порядок магнитных наночастиц - магнитные наночастицы противоположной ориентации находятся в разных ямах, разделенных непроницаемой стенкой. Температурные флуктуации ”выталкивают” магнитные частицы из ям, в находящийся над ними виртуальное ”облако” хаотически ориентированных частиц, превращая тем самым порядок в хаос. С повышением температуры этот процесс происходит интенсивнее. Переход порядка в хаос с увеличением температуры приводит к увеличению энтропии и вслед за ним к увеличению теплоемкости, который на графике ее температурной зависимости представляется как всплеск теплоемкости перед ее спадом до нуля.

Благодарности

Авторы благодарят Национальный Научный Фонд им. Ш. Руставели (грант № 30/12) за финансовую поддержку.

Литература

1. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov. G. B. Khomutov, G. Yu. Yurkov. Russian Chemical Reviews, (2005), **74 (6)**, 489.
2. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones and J. Dobson. J.Phys. D: Appl. Phys. (2003) **36**, R167.
3. S. J. Blundell, R. M. Blundell. Concept in Thermal Physics (Oxford, New York. 2010).
4. F. Schwabl. Statistical Mechanic (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2000).
5. Handbook of Mathematical Functions edited by M.Abramovitz and I.A.Stegun (New York, 1964).
6. Ch. Kittel. Introduction to Solid State Physics (New York. 1956).
7. A. Tari. The specific heat of matter at low temperatures (Imperial College Press, London, 2003).
8. A. M. Gomes, M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi and Gaatteschi. Phys. Rev. (1998)B **57**, 5021.
9. A.M. Comes, M. A. Novak, W. C. Nunes and R. E. Rapp. J. Magn. Magn. Mater, (2001) **226**, 2015.
10. D. Gatteschi, R. Sesoli, J. Villain. Molecular Nanomagnets (Oxford, 2008).

ISSN 1512-1461

11. C.T.Hsieh and J.T.Lue. Phys. Lett. (2003) A **36**, 329.
12. Zhi-Cheng Tan, Lan Wang and Quan Shi. Pure Appl. Chem. (2009),Vol.**81**, No.**10**, 1871.
13. Claine L. Snow, Christopher R. Lee, Quan Shi, Juliana Boerio-Goates, Brian F. Woodfield. J.Chem. Thermodynamics, (2010), **42,** 1142.

Article received: 2013-09-23