

УДК 537.622.3-022.532:543.422.3-74

© А. И. Жерновой, Ю. В. Улашкевич, С. В. Дьяченко

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИК-СПЕКТРА ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

При пропускании через коллоидный раствор ферромагнитных наночастиц магнетита ИК-излучения наложение на образец магнитного поля приводит к появлению колебательно-вращательного спектра поглощения с энергией колебательных уровней, близкой к энергии обменного взаимодействия в магнетите. Эффект можно объяснить превращением энергии фотонов в энергию колебаний, разрушающих доменную структуру магнетита при температуре выше точки Кюри. Глубина потенциальной ямы, определяемая по схождению колебательных уровней энергии, значительно больше температуры Кюри магнетита в энергетических единицах, поэтому причиной разрушений доменов можно предположить туннельный эффект или параметрический резонанс при наложении линейных и крутильных колебаний с одинаковой частотой.

Кл. сл.: магнитная жидкость, магнитное поле, колебательно-вращательный ИК-спектр, однодоменные ферромагнитные наночастицы

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих наших работах [1, 2] был получен линейчатый ИК-спектр поглощения магнитной жидкости в магнитном поле и сделан вывод о дискретности магнитных моментов наночастиц. В настоящей работе получен сглаженный ИК-спектр, в котором линии поглощения проявляются более отчетливо, чем в спектрах, приведенных в предыдущих работах, что позволяет исследовать закономерности расположения этих линий.

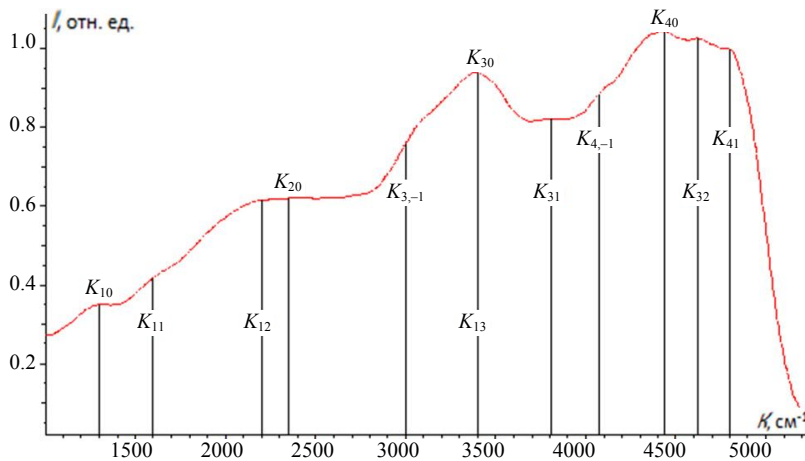
ПОЛУЧЕНИЕ СГЛАЖЕННОГО ИК-СПЕКТРА ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

ИК-спектр магнитной жидкости в магнитном поле, кроме линейчатого спектра ферромагнитных наночастиц, появляющегося в присутствии магнитного поля, содержит спектры растворителя и стабилизатора коллоидного раствора, которые от магнитного поля не зависят. Поэтому спектр ферромагнитных наночастиц в магнитном поле находили как разность спектров поглощения коллоидного раствора наночастиц, полученных без действия и при действии на него внешнего магнитного поля. При этом применялись растворитель и стабилизатор, слабо поглощающие ИК-излучение. Для исследования был приготовлен стабилизированный солью олеиновой кислоты коллоидный раствор наночастиц магнетита в керосине с объемной концентрацией твердой фазы 0.5%. Кювета спектрометра была изготовлена

из флюорита с толщиной слоя магнитной жидкости 0.025 мм. На рисунке приведен спектр поглощения этого коллоидного раствора, полученный на ИК-спектрометре Perkin Elmer с диапазоном волновых чисел $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$. Для сглаживания спектра было произведено его усреднение по 150 экспериментальным точкам при помощи компьютерной программы. Из рисунка видно, что при наложении на магнитную жидкость магнитного поля в ее ИК-спектре появляются пики поглощения с амплитудой, возрастающей при увеличении резонансного волнового числа K . Увеличение амплитуды пиков поглощения при увеличении K можно объяснить тем, что энергия поглощаемых квантов ИК-излучения пропорциональна K , а необходимость для появления пиков поглощения присутствия магнитного поля указывает на то, что дискретное поглощение энергии связано с взаимодействием магнитных моментов с магнитным полем. Проанализируем закономерности расположения пиков поглощения в спектре, представленном на рисунке.

АНАЛИЗ РАСПОЛОЖЕНИЯ ПИКОВ В ИК-СПЕКТРЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Обозначим резонансные волновые числа $K_{n,J}$, при которых в спектре, представленном на рисунке, имеются максимумы пиков поглощения, подстрочными индексами n и J , увеличивающимися слева направо. На графике рисунка можно выделить четыре серии пиков поглощения, похожих



ИК-спектр поглощения магнитной жидкости в магнитном поле. По оси ординат отложена обозначенная буквой I разность интенсивностей ИК-излучения, прошедшего через магнитную жидкость без магнитного поля и при действии на нее магнитного поля с индукцией 0.04 Тл. По оси абсцисс отложены значения волнового числа K (см^{-1})

на колебательно-вращательные спектры молекул; резонансные волновые числа предполагаемых колебательных уровней этих четырех серий отмечены подстрочными индексами n , равными 1, 2, 3, 4, а резонансные волновые числа предполагаемых вращательных уровней индексами J , стоящими после n , начиная с 0. Можно различить пики поглощения с максимумами при следующих резонансных волновых числах (в см^{-1}). Серия 1 ($n = 1$): $K_{10} = 1300$, $K_{11} = 1600$, $K_{12} = 2200$, $K_{13} = 3400$ (эта вращательная линия первой серии накладывается на колебательную линию третьей серии с резонансным волновым числом K_{30}); серия 2 ($n = 2$): $K_{20} = 2350$ (эта колебательная линия второй серии накладывается на вращательную линию первой серии с резонансным волновым числом K_{12} , поэтому ее пик сглажен, но, как будет показано далее, ее присутствие следует из условия эквидистантности колебательных уровней); серия 3 ($n = 3$): $K_{30} = 3400$, $K_{3,-1} = 2990$, $K_{31} = 3810$, $K_{32} = 4630$; серия 4 ($n = 4$): $K_{40} = 4430$, $K_{41} = 4800$, $K_{4,-1} = 4060$. Резонансные вращательные волновые числа всех предполагаемых колебательно-вращательных серий ($n = \text{const}$, $J \neq \text{const}$) должны удовлетворять условиям:

$$[(K_{n,(J+1)} - K_{n,J}) / (K_{n,J} - K_{n,(J-1)})] = 2, \quad (1)$$

$$K_{n,J} - K_{n,0} = K_{n,0} - K_{n,-J}. \quad (2)$$

Проверим это. Вблизи первой колебательной линии с резонансным волновым числом $K_{10} = 1300 \text{ см}^{-1}$ ($n = 1$, $J = 0$) имеются три вращательные линии с резонансными волновыми числами $K_{11} = 1600 \text{ см}^{-1}$ ($n = 1$, $J = 1$), $K_{12} = 2200 \text{ см}^{-1}$ ($n = 1$, $J = 2$), $K_{13} = 3400 \text{ см}^{-1}$, удовлетворяющими условию (1): $(K_{12} - K_{11}) / (K_{11} - K_{10}) = 600 / 300 = 2$, $(K_{13} - K_{12}) / (K_{12} - K_{11}) = 1200 / 600 = 2$. При третьей колебательной линии с резонансным волновым чис-

лом $K_{30} = 3400 \text{ см}^{-1}$ ($n = 3$, $J = 0$) имеются две вращательные линии с резонансными волновыми числами $K_{31} = 3810 \text{ см}^{-1}$ ($n = 3$, $J = 1$) и $K_{32} = 4630 \text{ см}^{-1}$ ($n = 3$, $J = 2$), удовлетворяющими условию (1): $(K_{32} - K_{31}) / (K_{31} - K_{30}) = 820 / 410 = 2$, и две вращательные линии с резонансными волновыми числами $K_{3,-1}$ и K_{31} , удовлетворяющие условию (2): $(K_{31} - K_{30}) = (K_{30} - K_{3,-1}) = 410 \text{ см}^{-1}$. При четвертой колебательной линии с резонансным волновым числом $K_{40} = 4430 \text{ см}^{-1}$ имеются вращательные линии с резонансными волновыми числами $K_{41} = 4800 \text{ см}^{-1}$ и $K_{4,-1} = 4060 \text{ см}^{-1}$, удовлетворяющими условию (2): $(K_{41} - K_{40}) = (K_{40} - K_{4,-1}) = 370 \text{ см}^{-1}$.

Колебательными предполагаются линии, наблюдаемые при резонансных волновых числах K_{10} , K_{20} , K_{30} , K_{40} . Резонансному волновому числу $K_{10} = 1300 \text{ см}^{-1}$ соответствует энергия перехода с нулевого на первый колебательный уровень $E_{01} = hc K_{10} = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 1.3 \cdot 10^5 = 2.57 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0.16 \text{ эВ}$; числу $K_{20} = 2350 \text{ см}^{-1}$ соответствует энергия перехода с нулевого на второй колебательный уровень $E_{02} = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 2.35 \cdot 10^5 = 4.65 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0.29 \text{ эВ}$; числу $K_{30} = 3400 \text{ см}^{-1}$ соответствует энергия перехода с нулевого на третий колебательный уровень $E_{03} = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 3.4 \cdot 10^5 = 6.73 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0.42 \text{ эВ}$; числу $K_{40} = 4430 \text{ см}^{-1}$ соответствует энергия перехода с нулевого на четвертый колебательный уровень $E_{04} = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 4.43 \cdot 10^5 = 8.77 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0.55 \text{ эВ}$.

Разницы энергий этих переходов

$$E_{12} = E_{02} - E_{01} = (4.65 - 2.57) \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 2.08 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0.13 \text{ эВ};$$

$$E_{23} = E_{03} - E_{02} = (6.73 - 4.65) \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 2.08 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0.13 \text{ эВ};$$

$$E_{34} = E_{04} - E_{03} = (8.77 - 6.73) \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 2.04 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0.128 \text{ эВ}$$

представляют собой расстояния между последовательными соседними колебательными уровнями энергии. Из теории колебательных спектров известно, что при ангармонических колебаниях должна быть последовательность приблизительно эквидистантных линий с расстояниями между ними, медленно убывающими при увеличении K . Последовательность колебательных линий на приведенном рисунке становится эквидистантной, если предположить, что при $K_{20} = 2350 \text{ см}^{-1}$ имеется колебательная линия, перекрывающаяся с вращательной линией при $K_{12} = 2200 \text{ см}^{-1}$ (об этом говорилось выше). Эквидистантность колебательных линий и выполнение условий (1), (2) для вращательных линий подтверждает, что спектр, представленный на рисунке, является колебательно-вращательным.

СРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ

Проведем сравнение энергий колебательно-вращательных уровней в спектре ферромагнитных наночастиц с энергией обменного взаимодействия и глубиной потенциальной ямы упругих сил.

Поглощение ИК-излучения наночастицами магнетита объясняют его влиянием на обменное взаимодействие [3]. Результаты настоящей работы подтверждают это предположение, т. к. энергия колебательно-вращательных уровней в спектре, представленном на рисунке, сравнима с энергией обменного взаимодействия. Действительно, резонансное волновое число первого колебательного уровня $K_{10} = 1300 \text{ см}^{-1} = 1.3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ соответствует энергии $E_{10} = h \cdot c \cdot K_{10} = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 1.3 \cdot 10^5 = 0.257 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 0.16 \text{ эВ}$. Энергию первого колебательного уровня E_{10} сравним с тепловой энергией разрушения доменной структуры при температуре Кюри магнетита $T_k = 585 \text{ К}$ [4]: $E_k = kT_k = 1.38 \cdot 10^{-23} \times 585 = 0.081 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 0.05 \text{ эВ}$ (k — постоянная Больцмана). Сравнение E_{10} и E_k показывает, что энергия первого колебательного уровня, возбуждаемого ИК-излучением, близка к энергии тепловых колебаний при температуре Кюри. Из этого можно сделать вывод, что колебания с волновым числом, близким к K_{10} , являются причиной разрушения доменной структуры магнетита при температуре выше точки Кюри. По зависимости расстояний между соседними колебательными пиками на рисунке от индекса n колебательного волнового числа $K_{n,0}$ можно экстраполицией оценить максимальное значение $K_{n,\text{макс}}$, при котором расстояния между соседними колебательными уровнями становятся равными нулю.

По числу $K_{n,\text{макс}}$ можно оценить глубину потенциальной ямы, создаваемой силами обменного взаимодействия: $U = h \cdot c \cdot K_{n,\text{макс}}$. Из того, что высота первого колебательного уровня $E_{10} = 0.16 \text{ эВ}$, а расстояние между 3-м и 4-м колебательными уровнями 0.128 эВ , т. е. в диапазоне 4 уровней расстояние между ними уменьшилось на 20 %, можно заключить, что расстояние между соседними колебательными уровнями уменьшается до нуля, не ранее чем после 20-го уровня, т. е. при энергии, большей 20 эВ. Таким образом, глубина создаваемой обменными силами потенциальной ямы значительно превышает энергию колебаний, вызванных ИК-излучением. Следовательно, преодоление обменных сил при температуре Кюри за счет энергии тепловых колебаний, если исключить туннельный эффект, происходить не может. Однако оно в принципе может происходить за счет энергии вращения, которая на первом вращательном уровне с резонансным волновым числом $K_{11} = 1600 \text{ см}^{-1}$ составляет $h \cdot c \cdot (K_{11} - K_{10}) = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times (1600 - 1300) \cdot 10^2 / (1.6 \cdot 10^{-19}) = 0.037 \text{ эВ}$, что в 1.5 раза превышает энергетическую температуру Кюри магнетита, приходящуюся на одну степень свободы. На втором вращательном уровне с резонансным волновым числом $K_{12} = 2200 \text{ см}^{-1}$ вращательная энергия составляет $h \cdot c \cdot (K_{12} - K_{10}) = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times (2200 - 1300) \cdot 10^2 / (1.6 \cdot 10^{-19}) = 0.11 \text{ эВ}$, т. е. в 2 раза превышает энергетическую температуру Кюри магнетита, а на третьем вращательном уровне с резонансным волновым числом $K_{13} = 3400 \text{ см}^{-1}$ вращательная энергия составляет $h \cdot c \cdot (K_{13} - K_{10}) = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times (3400 - 1300) \cdot 10^2 / (1.6 \cdot 10^{-19}) = 0.19 \text{ эВ}$, т. е. почти в 4 раза превышает энергетическую температуру Кюри магнетита. Можно также отметить наложение колебательной и вращательной линий с волновыми числами K_{30} и K_{13} , которое может приводить к разрушению доменной структуры при температуре Кюри в результате параметрического резонанса.

ВЫВОДЫ

1. ИК-спектр поглощения наночастиц магнетита в магнитном поле имеет колебательно-вращательную структуру
2. Энергия колебательных и вращательных уровней спектра поглощения сравнима с температурой Кюри в энергетических единицах.
3. Глубина потенциальной ямы создаваемых обменным взаимодействием упругих сил значительно превышает температуру Кюри в энергетических единицах, поэтому разрушение доменной структуры при температуре Кюри за счет тепловых колебаний может происходить только в результате туннельного эффекта.

4. В спектре имеются наложения колебательных и вращательных линий, поэтому разрушение доменной структуры при температуре Кюри может происходить в результате параметрического резонанса линейных и крутильных колебаний.

son M.I., Rasing Th., Kimel A.V. Ultrafast optical modification of exchange interactions in iron oxides // *Nat. Commun.* 2015. No. 6. Article number 8190 (2015). Doi: 10.1038/ncomms9190.

4. *Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жерновой А.И., Улашкевич Ю.В., Дьяченко С.В.* Исследование инфракрасного спектра поглощения магнитной жидкости в магнитном поле // *Научное приборостроение.* 2016. Т. 26, № 2. С. 60–63. URL: <http://iairas.ru/mag/2016/abst2.php#abst8>.
2. *Жерновой А.И., Улашкевич Ю.В., Дьяченко С.В.* Дискретность магнитных моментов наночастиц в магнитной жидкости // *Научное приборостроение.* 2017. Т. 27, № 1. С. 72–76. URL: <http://iairas.ru/mag/2017/abst1.php#abst12>.
3. *Mikhaylovskiy R.V., Hendry E., Secchi A., Mentink J.H., Eckstein M., Wu A., Pisarev R.V., Kruglyak V.V., Katsnel-*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Контакты: *Жерновой Александр Иванович,*
azhspb@rambler.ru

Материал поступил в редакцию: 20.04.2017

(Debatable short message)

THE STUDY OF THE INFRARED SPECTRUM OF A MAGNETIC NANOPARTICLES IN A MAGNETIC FIELD STRUCTURE

A. I. Zhernovoy, U. V. Ulashkevich, S. B. Dyachenko

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Russia

The action of a magnetic field on the magnetite nanoparticles colloidal solution leads to the appearance of an oscillatory rotational absorption spectrum of infrared radiation with an energy of lower vibration levels close to exchange interaction energy in the domains of the nanoparticles. The effect can be explained by the conversion of photons energy into the energy of vibrations, which break off the domain structure of magnetite above the Curies temperature. The depth of the potential well, defined by bringing together the vibration levels, is more than Curies temperature in energetic units. That's why it is possible to suppose tunnel effect or a vibration and rotational levels superposition as a reason of the domain destruction.

Keywords: magnetic fluid, magnetic field, oscillatory rotational infrared spectrum, single-domain ferromagnetic nanoparticles

REFERENCES

1. Жерновой А.И., Улашкевич Ю.В., Дьяченко С.В. Исследование инфракрасного спектра поглощения магнитной жидкости в магнитном поле // Научное приборостроение. 2016. Т. 26, № 2. С. 60–63. URL: <http://iairas.ru/en/mag/2016/abst2.php#abst8>.
2. Жерновой А.И., Улашкевич Ю.В., Дьяченко С.В. Дискретность магнитных моментов наночастиц в магнитной жидкости // Научное приборостроение. 2017. Т. 27, № 1. С. 72–76. URL: <http://iairas.ru/en/mag/2017/abst1.php#abst12>.
3. Mikhaylovskiy R.V., Hendry E., Secchi A., Mentink J.H., Eckstein M., Wu A., Pisarev R.V., Kruglyak V.V., Katsnelson M.I., Rasing Th., Kimel A.V. Ultrafast optical modification of exchange interactions in iron oxides // Nat. Commun. 2015. No. 6. Article number 8190 (2015). Doi: 10.1038/ncomms9190.
4. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.

Contacts: Zhernovoy Aleksandr Ivanovich,
azhspsb@rambler.ru

Article received in edition: 20.04.2017