

УДК 66.011

КАРПОВ Алексей Иванович, канд. техн. наук, референт, Международная инженерная академия; Газетный пер., 9, стр. 4, г. Москва, 125009, Российская Федерация, e-mail: info@nanobuild.ru



РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ.

Часть 3

С целью популяризации научных достижений в реферативной форме публикуются основные результаты исследований российских и зарубежных ученых. По направлению «Устойчивость магнитных состояний металлических наносистем» развита многомерная теория переходного состояния для магнитных систем. Получено выражение для константы скорости магнитных переходов в системах с произвольным числом степеней свободы. Разработаны алгоритмы для поиска пути с минимальным перепадом энергии в многомерном конфигурационном пространстве, локализации седловых точек на многомерной энергетической поверхности и расчета времен жизни магнитных состояний. В рамках неколлинеарного обобщения модели Александра-Андерсона (АА) доказана «магнитная теорема о силах», с помощью которой получены аналитические выражения для градиента энергии в произвольной точке конфигурационного пространства, что позволило качественно сократить характерное время самосогласованных расчетов.

По направлению «Фракционирование нано- и микрочастиц во вращающихся спиральных колонках при анализе полидисперсных образцов» получил дальнейшее развитие метод проточного фракционирования частиц в поперечном поле центробежных сил, в оснащенных

вращающимися спиральными колонками (ВСК) планетарных центрифугах. Расширена область применения метода – показана возможность разделения субмикронных частиц за счет изменения геометрии барабана колонки без увеличения скорости вращения. Использование цилиндрической ВСК с симметричными выступами позволило повысить эффективность фракционирования и выделить практически монодисперсные фракции частиц из их смеси. Впервые при помощи проточного фракционирования в поперечном силовом поле из образцов пыли выделены весовые фракции частиц размером 50–300 нм, 300–1000 нм, 1–10 мкм и 10–100 мкм для последующего элементного анализа.

Ключевые слова: наносистема, наноструктура, наночастицы, нанотехнологии.

Устойчивость магнитных состояний металлических наносистем

Актуальность

Проблема устойчивости магнитных состояний наноструктур относительно температурных флуктуаций важна, как для фундаментального магнетизма, так и для приложений. Характерным примером, где она имеет принципиальное значение, может служить разработка устройств магнитной памяти, в которых необходимо осуществлять управляемое изменение (запись информации) и поддержание неизменным (хранение информации) намагниченности структурных элементов. Уменьшение размеров элементов памяти и времени их переключения качественно увеличивает эффективность современных компьютеров. Однако при уменьшении размеров до наномасштабов необходимо гарантировать устойчивость магнитных состояний относительно тепловых флуктуаций, а при очень низких температурах - и относительно процессов квантового туннелирования [1].

Магнитные переходы, индуцированные тепловыми флуктуациями, экспериментально наблюдались в различных системах на различ-

ных пространственных масштабах. Несмотря на разнообразие, во всех системах реализовывались два или более устойчивых магнитных состояния, характеризующиеся различной пространственной ориентацией магнитных моментов. В настоящее время методами сканирующей туннельной микроскопии удастся экспериментально исследовать такие состояния даже на уровне отдельных атомов.

Развитие последовательного теоретического подхода, который позволил бы единым образом описывать активационные магнитные переходы в различных системах, актуально, как с точки зрения интерпретации экспериментальных данных, так и для понимания физических свойств системы, ответственных за формирование и устойчивость магнитных состояний. В принципе, активационные переходы можно исследовать путем прямого моделирования динамики магнитной системы при конечной температуре и подсчета количества траекторий, начинающихся в одном устойчивом состоянии и заканчивающихся в другом. Однако характерное время между переходами от одного метастабильного состояния к другому на много порядков больше времени осцилляций моментов около положения равновесия. Поэтому на временном масштабе периода осцилляций магнитных моментов переход между различными состояниями является чрезвычайно редким событием, и стандартное моделирование таких процессов на этих временах не представляется возможным. Схожая проблема возникает при моделировании химических реакций и процесса эпитаксиального роста. Разделение временных масштабов осцилляций магнитных моментов около положения равновесия и собственно скачков между положениями равновесия дает возможность применить статистический подход, исключающий «быструю» динамику из прямого рассмотрения. Такой подход был предложен для оценки среднего времени жизни реагентов в химических реакциях и получил название теория переходного состояния (ТПС). Хотя ТПС использовалась для описания переходов и в магнитных системах, она строилась в предположении об однородной намагниченности всей системы. Однако это не всегда так. Как было экспериментально показано, перемагничивание даже очень маленьких магнитных островков происходит посредством формирования и движения доменной границы, и намагниченность в процессе перехода не является однородной.

Таким образом, большой интерес представляет разработка многомерной ТПС, которая позволила бы описывать магнитные переходы

в системах с большим числом степеней свободы. При этом важно учитывать неэквивалентность путей перехода в многомерном пространстве конфигурационных параметров. Среди всех возможных путей, соединяющих начальное и конечное состояние, наибольшим статистическим весом обладает путь с минимальным перепадом энергии (ПМПЭ), который определяет величину активационного барьера и превалирующий механизм перехода. Вместе с тем возникает задача самосогласованного расчета магнитной структуры системы не только в основном и метастабильном состояниях, но и в промежуточных неравновесных состояниях в процессе перехода.

Помимо большого научного значения, заключающегося в углублении понимания механизмов магнитных активационных переходов в сложных пространственно-неоднородных магнитных структурах, расчеты в рамках ТПС для магнитных степеней свободы важны при разработке новых элементов магнитной памяти и других устройств микроэлектроники.

Цель работы – разработка многомерной теории активационных магнитных переходов, обобщающей теорию переходного состояния на магнитные степени свободы, развитие теоретического подхода к описанию магнитной структуры систем в процессе перехода, а также проведение расчетов времени жизни магнитных состояний в конкретных системах.

Научная новизна

В работе впервые получены следующие результаты:

- Развита многомерная теория переходного состояния для магнитных систем. Получено выражение для константы скорости магнитных переходов в системах с произвольным числом степеней свободы.
- Разработаны алгоритмы для поиска ПМПЭ в многомерном конфигурационном пространстве, локализации седловых точек на многомерной энергетической поверхности и расчета времен жизни магнитных состояний.
- В рамках неколлинеарного обобщения модели Александера-Андерсона (АА) доказана «магнитная теорема о силах», с помощью которой получены аналитические выражения для градиента энергии

в произвольной точке конфигурационного пространства, что позволило качественно сократить характерное время самосогласованных расчетов.

- Дана интерпретация экспериментальным зависимостям времени жизни магнитных состояний островков железа на поверхности вольфрама от их формы и размера.

Достоверность результатов

Развитый в диссертации статистический подход к исследованию активационных магнитных переходов получен путем обобщения ТПС, которая является стандартным и хорошо развитым методом описания химических реакций, процессов диффузии и эпитаксиального роста. Справедливость ТПС для магнитных степеней свободы в рамках границ ее применимости основана на использовании фундаментальных законов магнетизма. Разработанный метод применялся при расчетах температурной устойчивости магнитных состояний реальных наноструктур; получено хорошее количественное согласие с результатами экспериментов, выполненных методами сканирующей туннельной микроскопии. Результаты диссертационного исследования опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, докладывались на научных семинарах, российских и международных конференциях.

Научная и практическая значимость

Разработанный теоретический подход может быть использован для изучения факторов, влияющих на устойчивость магнитных состояний в сложных пространственно-неоднородных системах, что имеет большое значение для разработки и создания новых микроэлектронных устройств, в частности, эффективных устройств магнитной памяти.

Развитую многомерную ТПС для магнитных степеней свободы можно применять совместно с теорией микромагнетизма и изучать активационные магнитные переходы в системах, число степеней свободы в которых достигает десятки тысяч.

Результаты теоретического исследования температурной устойчивости магнитных состояний малых островков железа на поверхности

вольфрама, выявившие несколько различных механизмов их переманничивания, важны для понимания магнитных переходов в наносистемах на основе 3s-элементов и для интерпретации экспериментальных данных.

Созданные эффективные алгоритмы самосогласованных расчетов в рамках неколлинеарного обобщения модели коллективизированных электронов совместно с разработанной ТПС могут применяться для объяснения формирования сложных магнитных структур с большим числом неэквивалентных атомов, таких как волна спиновой плотности в хроме, магнитных скирмионов в монослое железа и др.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на: XI Международном симпозиуме «Нанофизика и Наноэлектроника» (10–14 марта 2007 г., Нижний Новгород); XII Международном симпозиуме «Нанофизика и Наноэлектроника» (10–14 марта 2008 г., Нижний Новгород); Международном симпозиуме «Metal-Hydrogen Systems» (24–28 июня 2008 г., Рейкьявик); 2-й гумбольдтовской конференции «Technologies of the 21st century: biological, physical, informational and social aspects» (7–9 октября 2008 г., Санкт-Петербург); XIII Международном симпозиуме «Нанофизика и Наноэлектроника» (16–20 марта 2009 г., Нижний Новгород); XXXIII Международной зимней школе физиков-теоретиков «Коуровка» (22–28 февраля 2010 г., Екатеринбург); 45-й школе ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ КИ по физике конденсированного состояния (14–19 марта 2011 г., Санкт-Петербург); 1-й Международной школе по физике поверхности «Technologies and Measurements on Atomic Scale» (28 сентября – 2 октября 2011 г., Великий Новгород); XVI Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (12–16 марта 2012 г., Нижний Новгород); Международной конференции «Ordering and dynamics in magnetic nanostructures» (7–8 июня 2012 г., Санкт-Петербург); XVII Международном симпозиуме «Нанофизика и Наноэлектроника» (11–15 марта 2013 г., Нижний Новгород).

Фракционирование нано- и микрочастиц во вращающихся спиральных колонках при анализе полидисперсных образцов

Актуальность

Фракционирование нано- и микрочастиц необходимо при решении различных исследовательских, аналитических и технологических задач. Известно, что размер частиц может существенно влиять на их свойства в микрометровом и, особенно, в нанометровом диапазоне. Распределение частиц по размерам является важным параметром, определяющим конечные свойства материалов, что, безусловно, важно, в частности, в свете бурного развития нанотехнологий. В ряде случаев, чтобы достоверно охарактеризовать свойства того или иного образца, сначала нужно разделить его на фракции, а затем исследовать каждую из них в отдельности. Методы фракционирования также важны в биологии, биохимии и медицине при разделении макромолекул, вирусов, бактерий, клеток, а также различных клеточных структур. Кроме этого, разделение частиц требуется и при мониторинге окружающей среды. Различные токсичные микроэлементы и органические вещества присутствуют в природных образцах не только в виде свободных ионов и молекул, они могут быть связаны с макромолекулами, коллоидными и твердыми частицами. Таким образом, при оценке подвижности и, соответственно, потенциальной опасности загрязняющих веществ также возникает задача фракционирования частиц в соответствии с их размером, плотностью и свойствами поверхности.

Для разделения нано- и микрочастиц в жидких средах используют различные методы, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения. По праву наиболее универсальным на сегодняшний день считается метод проточного фракционирования в поперечном силовом поле (ПФП), интенсивно развивающийся в последнее время. Метод ПФП, предложенный в 1966 году американским ученым Гиддингсом, основан на совместном воздействии внешнего силового поля, направленного перпендикулярно потоку жидкости-носителя (в которую внесена суспензия анализируемого образца), и градиента скорости ламинарного течения, сформированного силами вязкости непрерывно прокачиваемой жидкости в узком щелевидном канале.

Сравнительно недавно в лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН было предложено фракционировать микрочастицы в оснащенных вращающимися спиральными колонками (ВСК) планетарных центрифугах, которые традиционно используют для жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. По сути, фракционирование в ВСК является частным случаем седиментационного ПФП. Под действием сложного асимметричного силового поля, возникающего за счет планетарного вращения, при непрерывном прокачивании подвижной фазы достигается миграция частиц вдоль стенки колонки с различными скоростями в потоке жидкости-носителя. Основным преимуществом данного метода является возможность фракционирования до 1 г образца (по сравнению с классическими методами ПФП, где масса образца не превышает 1 мг). В планетарной центрифуге нет вращающихся соединений, что снимает ограничения на давление в системе. Таким образом, развитие и применение метода проточного фракционирования частиц в поперечном поле центробежных сил в ВСК является актуальным и перспективным для решения задач аналитической химии, мониторинга окружающей среды, биологии, медицины, а также нанотехнологий.

Цель исследования – дальнейшее развитие метода проточного фракционирования частиц в ВСК и его применение при анализе сложных полидисперсных образцов различной природы. Особенно важно показать возможность снижения размера разделяемых частиц до нанометрового диапазона.

Научная новизна

Оценено влияние, как рабочих, так и конструкционных параметров ВСК на удержание и элюирование субмикронных частиц, оптимизированы условия их фракционирования. Определены условия, необходимые для фракционирования наночастиц.

Показана возможность фракционирования нано- и микрочастиц полидисперсных образцов окружающей среды для изучения распределения макро- и микроэлементов, в частности тяжелых металлов, между различными по природе и размеру фракциями образцов. Предложен комплексный подход к изучению свойств суспензий частиц и их кластеров, основанный на фракционировании частиц в ВСК и их исследова-

нии методами капиллярного электрофореза и сканирующей электронной микроскопии.

Практическая ценность работы

Получил дальнейшее развитие метод проточного фракционирования частиц в поперечном поле центробежных сил в ВСК. Расширена область применения метода – показана возможность разделения субмикронных частиц за счет изменения геометрии барабана колонки без увеличения скорости вращения. Использование цилиндрической ВСК с симметричными выступами позволило повысить эффективность фракционирования и выделить практически монодисперсные фракции частиц из их смеси.

Впервые при помощи проточного фракционирования в поперечном силовом поле из образцов пыли выделены весовые фракции частиц размером 50–300 нм, 300–1000 нм, 1–10 мкм и 10–100 мкм для последующего элементного анализа. Полученные данные о распределении микро- и макроэлементов между различными по природе и размеру мелкодисперсными фракциями имеют большое практическое значение при экологическом мониторинге для оценки степени негативного воздействия загрязняющих веществ на здоровье человека, поскольку выделенные фракции имеют различную подвижность в окружающей среде и обладают различной проникающей способностью в организм человека. Помимо этого, повышенное содержание токсичных элементов, в том числе тяжелых металлов, в самых мелких фракциях (50–300 нм) позволяет сделать предположение о наличии действующего источника загрязнения в районе отбора проб.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывали и обсуждали на съезде аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 2010); III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2011); 12-ой Международной конференции по проточным методам анализа (Салоники, Греция, 2012).

Редакция Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве» предлагает кандидатам и докторам наук опубликовать результаты своих исследований по тематике издания [3].

Библиографический список:

1. *Бессараб П.Ф.* Устойчивость магнитных состояний металлических наносистем: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – Электронная библиотека диссертаций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dslib.net> (дата обращения: 30.04.2014).
2. *Ермолин М.С.* Фракционирование нано- и микрочастиц во вращающихся спиральных колонках при анализе полидисперсных образцов: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dslib.net> (дата обращения: 30.04.2014).
3. *Гусев Б.В.* Развитие нанотехнологий – актуальнейшее технологическое направление в строительной отрасли // Нанотехнологии в строительстве. 2011. – Т. 3, № 2. – С. 6–20. –URL: http://nanobuild.ru/ru_RU (дата обращения: 30.04.2014).

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Карпов А.И. Результаты исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 3 // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 3. – С. 64–75. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: ____).

Karpov A.I. Results of research in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part 3. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 3, pp. 64–75. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed ____). (In Russian).

Контакты

e-mail: info@nanobuild.ru

УДК 66.011

KARPOV Alexey Ivanovich, Ph.D. in Engineering, referent, International Academy of Engineering; Gazetny str., 9, bld. 4, 125009, Moscow, Russian Federation, e-mail: info@nanobuild.ru



RESULTS OF RESEARCH IN THE AREA OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS. Part 3

To popularize scientific achievements in construction the main results of Russian and foreign scientists' research are published in the form of abstract. The research «Stability of magnetic states of metal nanosystems» has developed multivariable theory of transition state for magnetic systems. The expression for the coefficient of magnetic transition rate in systems with arbitrary degrees of freedom was obtained. The algorithms to find the way with the minimal energy gap in multidimensional configuration space, localization of saddle points in multidimensional energy zone and to calculate magnetic states life spans have been developed. According to non-collinear generalization of Aleksander-Andersen model «magnetic theorem on forces» was proved. Using this theorem analytical expressions for energy gradient at arbitrary point of configuration space were deduced, that provided qualitative decrease of self-matched computation time. In the research «Rectification of nano- and microparticles in rotating spiral frames when analyzing polydispersed samples» method of flowing rectification of particles in transverse field of centrifugal forces, in planetary centrifuges equipped with rotating frames (RF) was developed. The application of the method was broaden: the opportunity to divide submicroscopic particles by changing geometry of frame drum without increasing rotation speed was demonstrated. The use of cylindric RF with symmetrical flange made it possible to increase efficiency of rectification and extract

practically monodisperse fractions of particles from their mixture. For the first time flowing rectification in transverse magnetic field was used to extract weight fractions of the particles which sizes are 50–300 nm, 300–1000 nm, 1–10 μm and 10–100 μm from dust samples for further analysis.

Key words: nanosystem, nanostructure, nanoparticles, nanotechnologies.

References:

1. *Bessarab P.F.* Ustojchivost' magnitnyh sostojanij metallicheskih nanosistem [Stability of magnetic states of metal nanosystems] Ph.D. thesis. Electronic library of theses [electronic source]. Available at: <http://www.dslib.net> (date of access: 30.04.2014).
2. *Ermolin M.S.* Frakcionirovanie nano- i mikrochastic vo vrashhajushhihsja spiral'nyh kolonkah pri analize polidispersnyh obrazcov [Rectification of nano- and microparticles in rotating spiral frames when analyzing polydispersed samples] Ph.D. thesis. Electronic library of theses [electronic source]. Available at: <http://www.dslib.net> (date of access: 30.04.2014).
3. *Gusev B.V.* Development of nanotechnologies – the most important technological direction in construction. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2011. Vol. 3, no. 2. pp. 6–20. Available at: http://nanobuild.ru/ru_RU (date of access: 30.04.2014).

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Karpov A.I. Results of research in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part 3. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 3, pp. 64–75. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed __ ____ ____). (In Russian).

Contact information

e-mail: info@nanobuild.ru