



Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»



ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО
Сибирского отделения Российской академии наук

ФИЦ КНЦ СО РАН

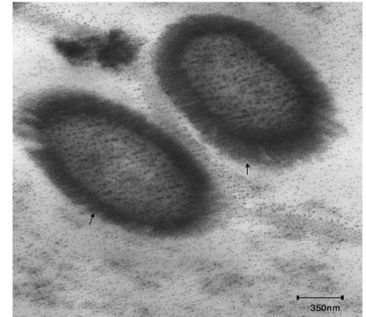
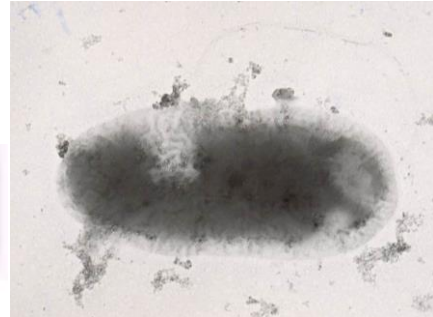
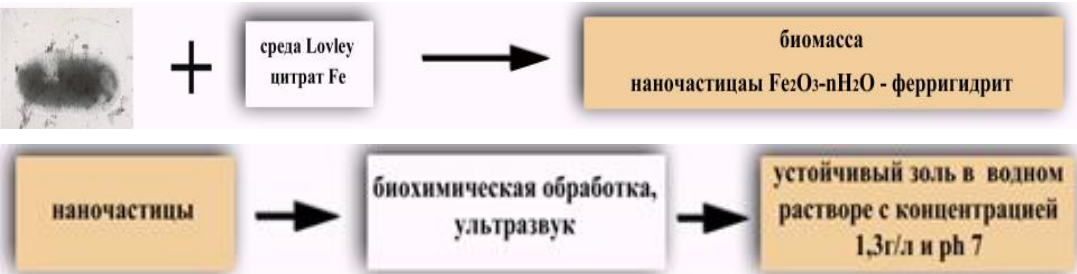


СПИН-СТЕКЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПИНОВ В НАНОЧАСТИЦАХ ФЕРРИГИДРИТА

Столяр С.В., Ярославцев Р.Н., Ладыгина В.П., Балаев Д.А., Панкрац А.И.,
Баюков О.А., Исхаков Р.С.

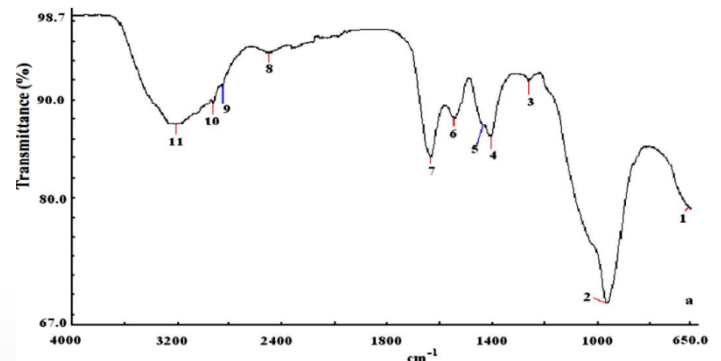
Биогенные наночастицы ферригидрита

Исследовались наночастицы ферригидрита, образовавшиеся в результате жизнедеятельности микроорганизмов *Klebsiella oxytoca*. Данный вид бактерии в анаэробных условиях способен синтезировать секреторный экзополисахарид, который связан с наночастицами ферригидрита. Бактерии *Klebsiella oxytoca*, выделенные из сапропеля оз. Боровое в Красноярском крае, выращивали на минерально-солевой среде. В качестве источника углерода и энергии использовался цитрат железа. Для получения золь наночастиц ферригидрита осадки бактериальной культуры, содержащие наночастицы, разрушали ультразвуком, отмывали водой, ацетоном, 20 % NaOH. Полученный золь наночастиц ферригидрита в водном растворе в дальнейшем высушивался.

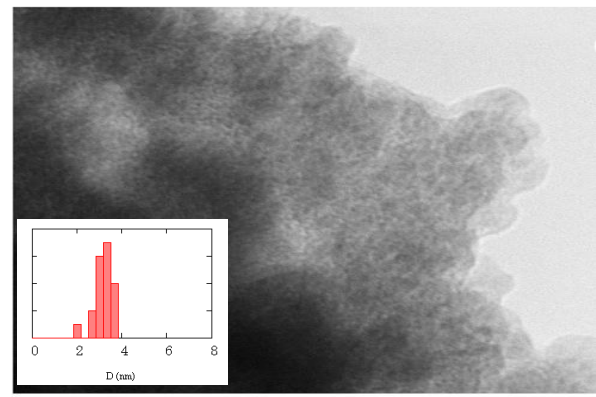


Micrograph of bacteria *Klebsiella oxytoca* [Неорг. материалы. 2006.- том 42, № 7.- С. 1-6.]

[Kianpour S . et. al. J. Basic Microbiol. 2016, 56,1–9]

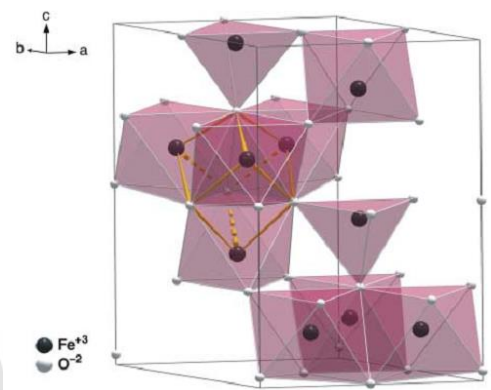
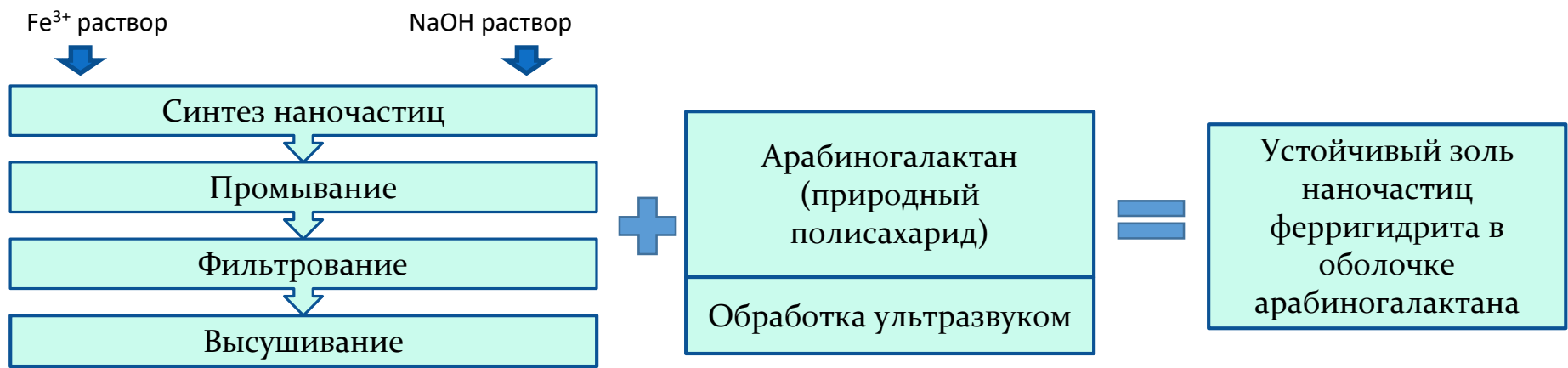


ИК-спектр биогенных наночастиц ферригидрита. Пик при 2929.5–2926.8 см⁻¹ соответствует СН колебаниям С; 1406,2 см⁻¹ указывает на наличие ОСН, СОН и ССН групп. Кроме того, полоса 1311,1 см⁻¹ указывает на СО связь полисахарида. Данные результаты указывают на то, что наночастицы биогенного ферригидрита встроены в железосвязывающие экзополисахариды.

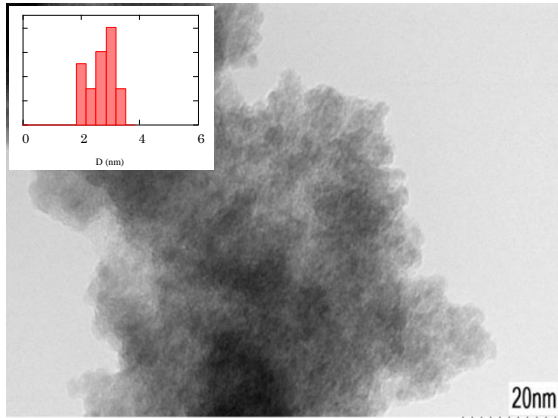


Микрофотография, полученная просвечивающей электронной микроскопией и распределение частиц по размерам

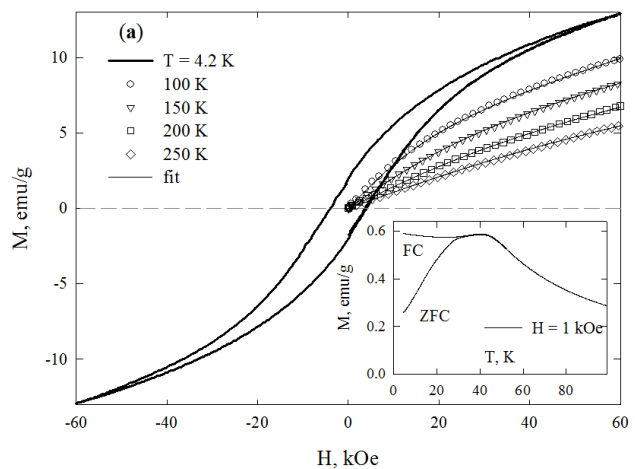
Химически полученные наночастицы ферригидрита



Модель структуры ферригидрита $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, состоящая из кислородных октаэдров

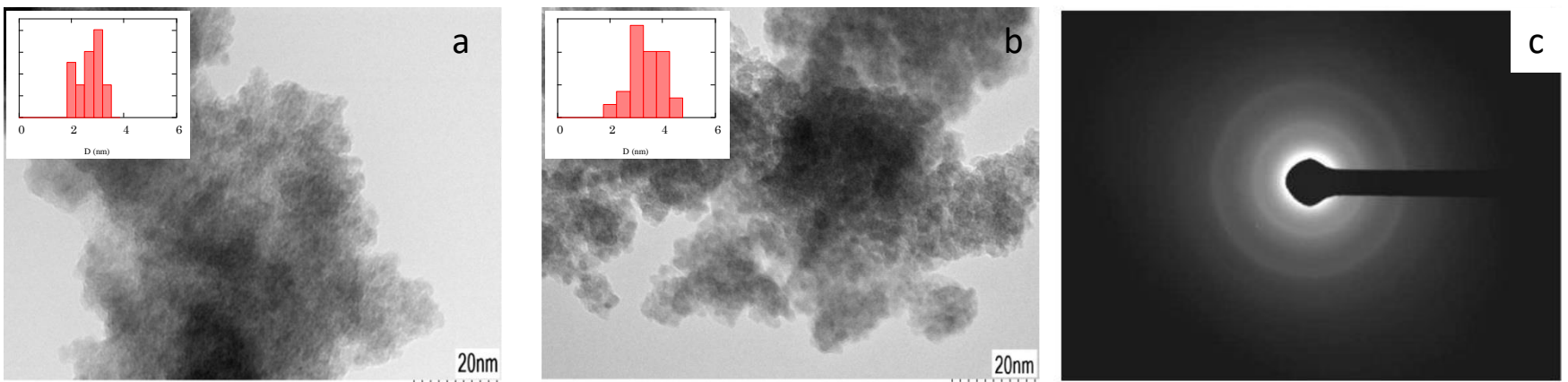


Изображение наночастиц ферригидрита полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения



Кривые намагничивания при различных температурах. На вставке – температурные зависимости магнитного момента $M(T)$, измеренные в режимах ZFC и FC.

Наночастицы ферригидрита, элементный состав



Изображения полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения

- a) химически полученные наночастицы ферригидрита
- b) ферригидрит легированный кобальтом
- c) электронная дифракция

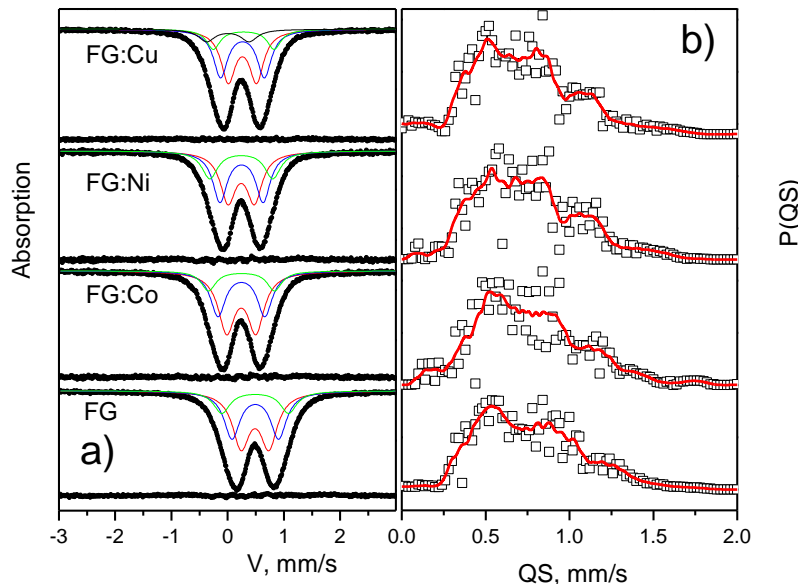
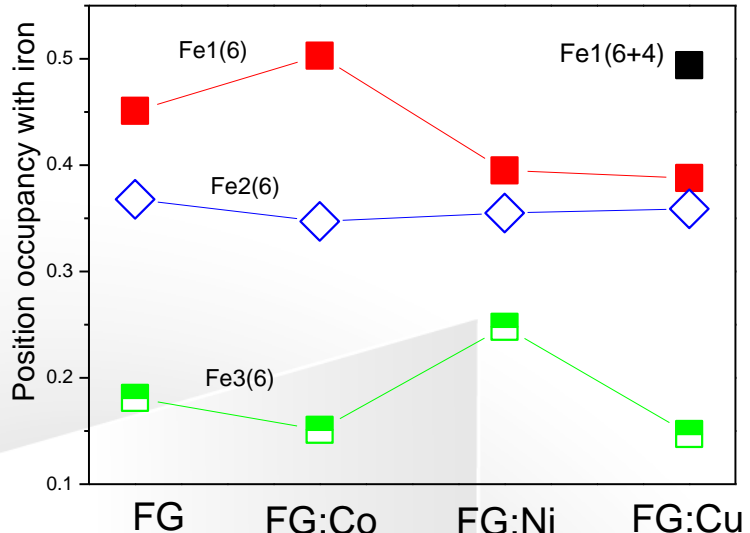
Элементный состав наночастиц ферригидрита								
Элемент	FG		FG:Co		FG:Cu		FG:Ni	
	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	[at.%]
Fe	66,97	36,73	55,12	30,32	56.64	30.75	49.28	23.75
O	33,03	63,26	33,09	63,53	34.24	64.90	43.32	72.86
Me	-	-	11,79	6,15	9,12	4.35	7,4	3.39

Мёссбауэровская спектроскопия

Были исследованы мёссбауэровские спектры, исходных наночастиц ферригидрита и легированных наночастиц. Результат расшифровки мёссбауэровских спектров сведён в таблице.

Идеализированная кристаллическая структура ферригидрита слоистая. Представляет собой чередование сдвоенных и одиночных слоев, занятых железом. Эти занятые слои разделены одиночными слоями пустых октаэдров. Сдвоенные слои имеют кубическую упаковку лигандов. Все одиночные слои имеют гексагональную упаковку лигандов. Позиции железа, обозначенные Fe1 и Fe2, соответствуют кубической и гексагональной упаковке лигандов, соответственно, в то время как позиция Fe3 соответствует межслоевым позициям железа.

Заселенность одиночных слоев железа, Fe2, практически не зависит от сорта допирующего катиона. Катионы кобальта стремятся занять межслойные позиции Fe3, вытесняя железо в слои с кубической упаковкой лигандов. То же самое происходит при допировании ферригидрита медью. При этом часть железа в сдвоенных слоях занимает тетраэдрические позиции. Это вполне объяснимо, поскольку кубическая упаковка лигандов обеспечивает существование и октаэдрических, и тетраэдрических позиций.

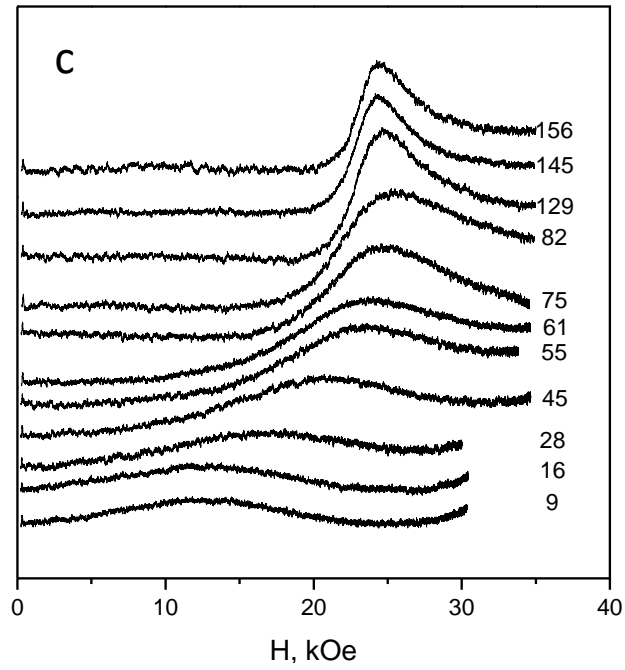
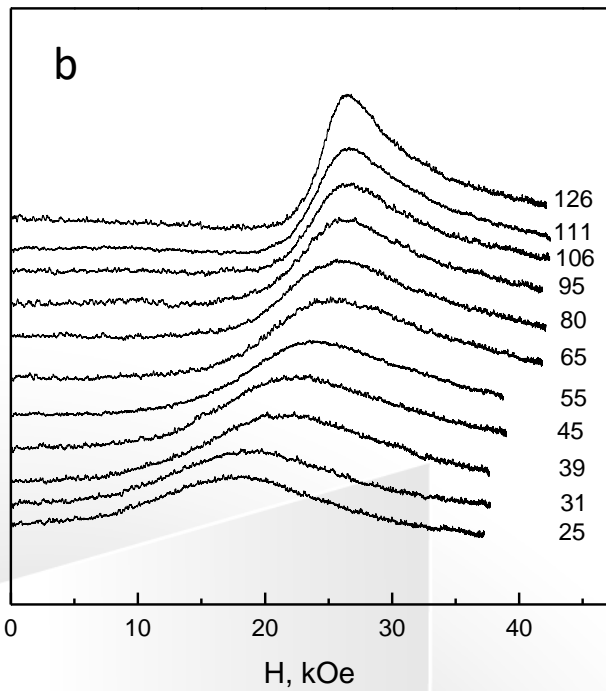
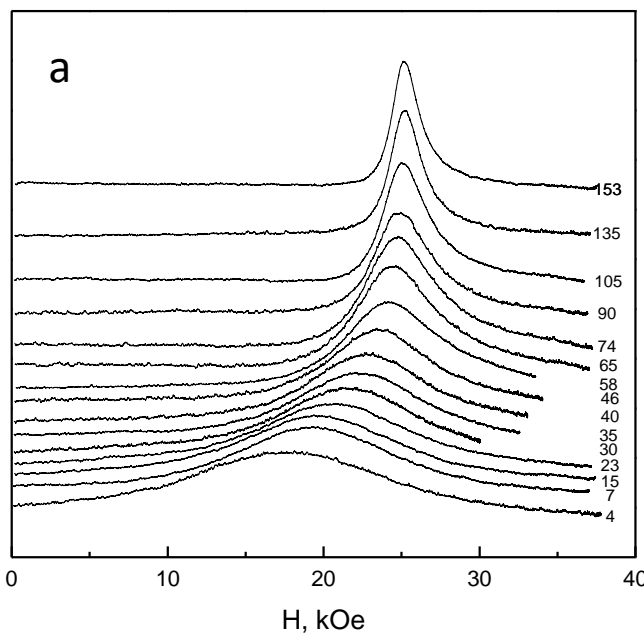


	IS, мм/с ±0.005	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A, дол.% ±0.03	Позиция
FG	0.344	0.50	0.37	0.451	Fe1(6)
	0.349	0.83	0.35	0.368	Fe2(6)
	0.347	1.19	0.36	0.181	Fe3(6)
FG:Co	0.350	0.52	0.36	0.503	Fe1(6)
	0.352	0.83	0.32	0.347	Fe2(6)
	0.354	1.17	0.31	0.151	Fe3(6)
FG:Ni	0.349	0.47	0.33	0.395	Fe1(6)
	0.355	0.77	0.31	0.355	Fe2(6)
	0.350	1.12	0.34	0.248	Fe3(6)
FG:Cu	0.371	0.50	0.31	0.388	Fe1(6)
	0.372	0.78	0.31	0.359	Fe2(6)
	0.394	1.08	0.30	0.147	Fe3(6)
	0.113	0.75	0.35	0.106	Fe1(4)

Ферромагнитный резонанс

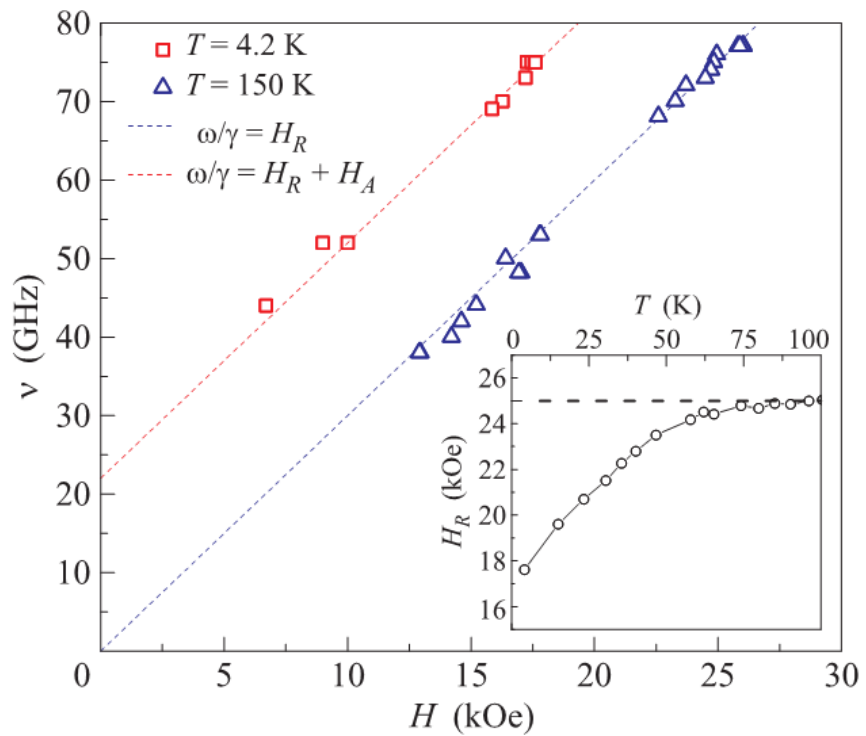
Спектры ферромагнитного резонанса на частоте 75 Гц в диапазоне температур 4-150 К

- a) наночастиц ферригидрата биогенного происхождения*
- b) синтетических наночастиц ферригидрата*
- c) синтетических наночастиц ферригидрата, легированных ионами меди*

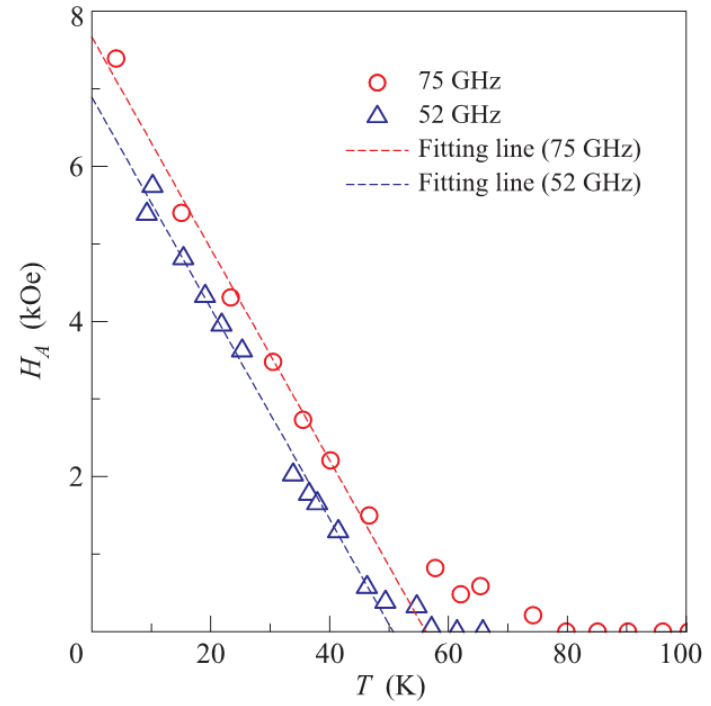


Биогенный ферригидрит

Из данных ферромагнитного резонанса обнаружено, что частотно-полевые зависимости характеризуются щелью H_A , которая линейно уменьшается с ростом температуры по закону $H_A(T=0) \cdot (1 - T/T^*)$, а значение T^* зависит от частоты и находится в пределах 50–55 К (при $\nu = 52$ и 75 ГГц соответственно). Анализ полученных данных позволил заключить, что наблюдаемая щель связана с наведенной анизотропией в результате взаимодействия подсистемы поверхностных спинов со спинами “ядра” частицы. Появление наведенной анизотропии при T^* соответствует замерзанию подсистемы поверхностных спинов и ее переходу в спин-стекольное состояние в условиях ферромагнитного резонанса.



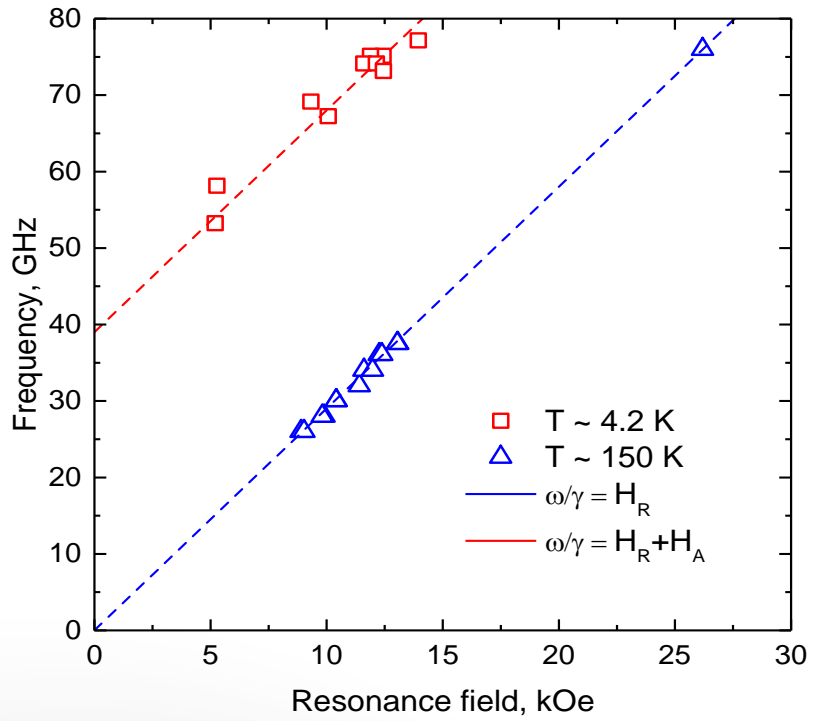
Частотно-полевые зависимости $\nu(H)$ исследованного ферригидрита при температурах 4.2 и 150 К. На вставке – температурная зависимость резонансного поля ферригидрита при частоте 75 ГГц



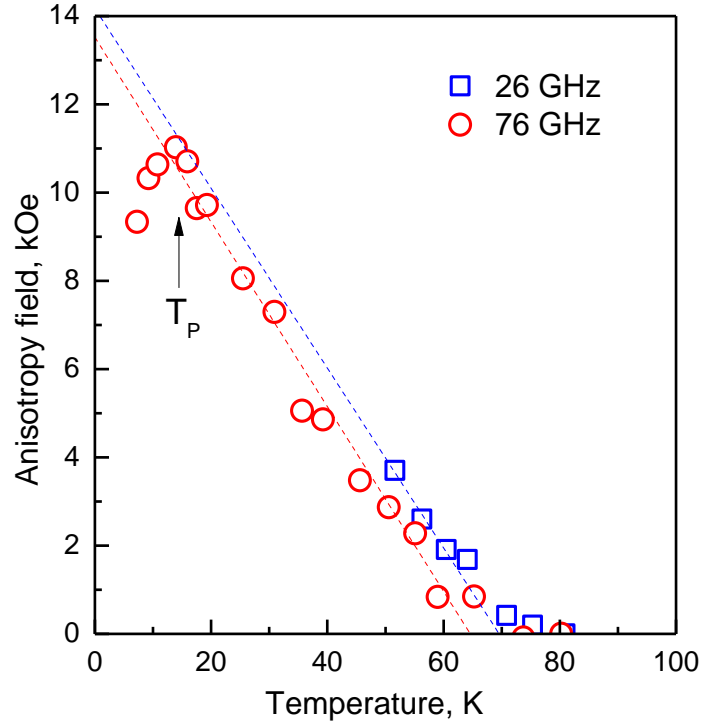
Температурные зависимости поля наведенной анизотропии ферригидрита при частотах $\nu = 52$ и 75 ГГц

Синтетический ферригидрит

Наночастицы ферригидрита, обладающие магнитным моментом, взаимодействуют друг с другом, что может приводить при низких температурах к состоянию “коллективного спинового стекла”. Мы считаем, что при $T < T_p$ определяющую роль играют коллективные эффекты, обусловленные взаимодействием наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом. Для наночастиц ферригидрита, покрытых полисахаридной оболочкой данный эффект естественно отсутствует.

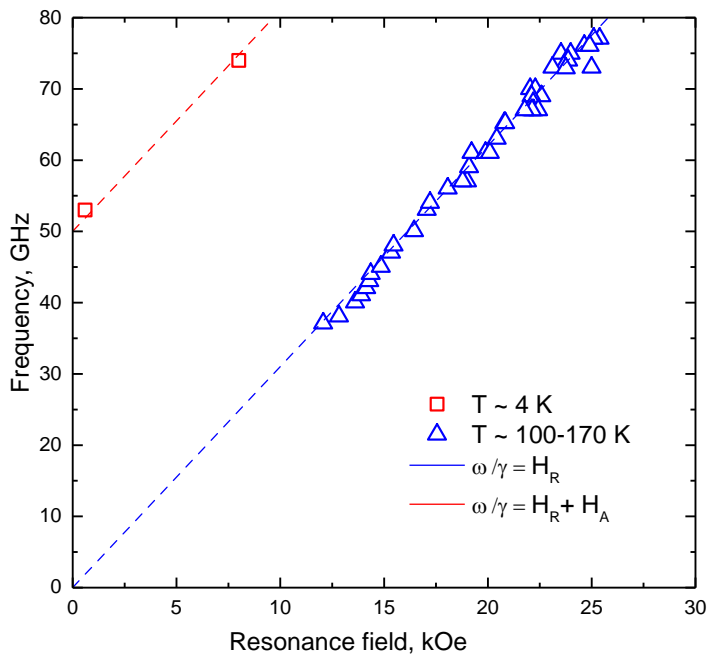


Частотно-полевые зависимости $\nu(H)$ синтетического ферригидрита при температурах 4.2 К и 150 К.

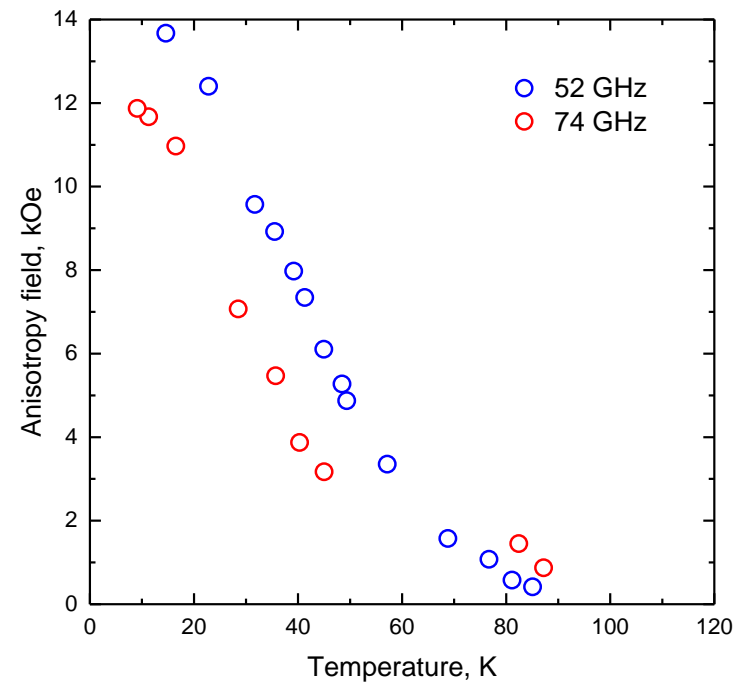


Температурные зависимости поля наведённой анизотропии $H^A(T)$ ферригидрита, полученного химическим способом.

Синтетический ферригидрит легированный Cu



Частотно-полевые зависимости $\nu(H)$ синтетического ферригидрита легированного медью при температурах 4.2 K и 150 K.



Температурные зависимости поля наведённой анизотропии $H^A(T)$ ферригидрита, полученного химическим способом.

Выводы

1. Методом ферромагнитного резонанса исследованы наночастицы ферригидрита биогенного и химического происхождения размером около 3 нм. Экспериментально исследованы зависимости резонансного поля и ширины линии ферромагнитного резонанса от температуры. Легирование порошков ферригидрита изменяет их магнитные свойства, повышая величину магнитной анизотропии.

2. Мессбауэровская спектроскопия показала, что заселенность одиночных слоев железа, Fe²⁺, практически не зависит от сорта допирующего катиона. Катионы кобальта стремятся занять межслойные позиции Fe³⁺, вытесняя железо в слои с кубической упаковкой лигандов. То же самое происходит при допировании ферригидрита медью. При этом часть железа в сдвоенных слоях занимает тетраэдрические позиции. Катионы никеля стремятся занять сдвоенные слои, вытесняя железо в межслойные позиции.

3. Наночастицы биогенного ферригидрита обладают нескомпенсированным магнитным моментом, демонстрируют СПМ поведение, и температура СПМ блокировки для условий статической намагниченности имеет значение ≈ 25 К. Из данных ферромагнитного резонанса обнаружено, что частотно-полевые зависимости характеризуются щелью H_A , которая линейно уменьшается с ростом температуры по закону $H_A(T=0) \cdot (1 - T/T^*)$, а значение T^* зависит от частоты и находится в пределах 50–55 К (при $\nu = 52$ и 75 ГГц соответственно). Анализ полученных данных позволил заключить, что наблюдаемая щель связана с наведенной анизотропией в результате взаимодействия подсистемы поверхностных спинов со спинами “ядра” частицы. Появление наведенной анизотропии при T^* соответствует замерзанию подсистемы поверхностных спинов и ее переходу в спин-стекольное состояние в условиях ферромагнитного резонанса.

4. В синтетических наночастицах ферригидрита в отличие от биогенных наночастиц при низких температурах наблюдается состояние “коллективного спинового стекла”. Мы считаем, что в данном случае определяющую роль играют коллективные эффекты, обусловленные взаимодействием наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом.