

03;07

## Наведение диамагнетизма в суспензии углерода с луковичной структурой методом лазерного воздействия

© Г.М. Михеев, В.Л. Кузнецов, К.Г. Михеев, Т.Н. Могилева,  
С.И. Мосеенков

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск

E-mail: mikheev@udman.ru

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Поступило в Редакцию 28 февраля 2011 г.

Экспериментально установлено, что просветленная фракция суспензии углерода с луковичной структурой (УЛС) в диметилформамиде (ДМФ), возникающая под действием импульсного лазерного излучения на длине волны 1064 nm, выталкивается из неоднородного магнитного поля. Показано, что изменением пространственного положения постоянного магнита относительно точки воздействия лазерного излучения на суспензию можно управлять направлением движения просветленной фракции. Полученные результаты можно объяснить лазерно-стимулированными химическими реакциями УЛС с ДМФ, приводящими к появлению новой субстанции вещества с ярко выраженными диамагнитными свойствами.

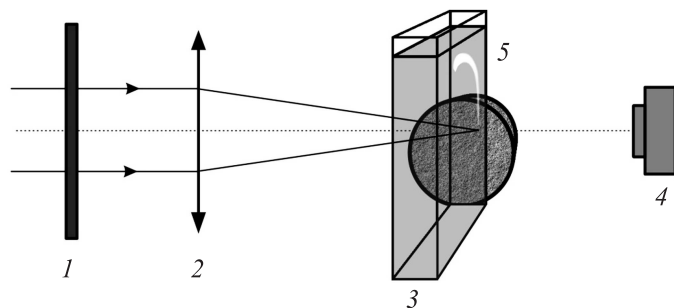
В последнее время исследователи большое внимание уделяют изучению магнитных свойств наноуглеродных материалов (см., например, обзор [1]). Этот интерес обусловлен проблемой разработки методов получения органических веществ, обладающих магнитным гистерезисом. Между тем специалистам хорошо известно, что углеродные материалы обладают относительно высоким абсолютным значением диамагнитной восприимчивости  $\chi$ , которое существенно изменяется при переходе от одного аллотропного состояния углерода к другому. Также известно, что магнитные свойства углеродных материалов, например полимеризованных фуллеренов, могут изменяться при обработке давлением или же под действием света [1,2]. В данной работе мы сообщаем о наблюдении ярко выраженного диамагнетизма просветленной фракции суспензии УЛС в ДМФ, возникающего в результате мощного лазерного воздействия.

Основным элементом УЛС являются первичные частицы углерода, представляющие собой вложенные друг в друга замкнутые высокодефектные фуллереноподобные оболочки, которые объединены в прочные агрегаты [1–3] внешними замкнутыми графеноподобными оболочками. Образцы УЛС были получены отжигом взрывных наноалмазов (НА) в вакууме при температуре 1800 К [3]. Первичные частицы алмазов, объединенные в агрегаты размером 100–200 нм, имели средний размер около 4.5 нм. При отжиге каждая частица НА графитизируется и превращается в частицу УЛС. При этом наличие связей между первичными частицами наноалмаза приводит к формированию замкнутых искривленных графеновых оболочек, связывающих первичные частицы УЛС в более крупные агрегаты с размерами, приблизительно соответствующими размерам первичных агрегатов НА. Следует отметить, что содержание примесей железа в исходном НА, использованном для синтеза, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, составляло не более сотых долей процента. При высокотемпературной обработке алмазных частиц в глубоком вакууме, приводящей к перестройке их в частицы УЛС, содержание железа и других элементов снижается еще больше [4].

Порошки УЛС диспергировали посредством ультразвукового воздействия в ДМФ. Полученные суспензии с концентрацией УЛС 1 мг на 1 мл стабильны во времени. По данным фотон-корреляционной спектроскопии (Nicompr 380 ZLS), средний размер агрегатов УЛС в суспензии составлял  $\sim 170$  нм.

Воздействие на суспензии УЛС в ДМФ осуществлялось импульсным излучением YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера на длине волны 1064 нм [5], работающим с частотой повторения 1 Hz. Длительность импульсов составляла около 20 ns. Пучок лазера при открытой шторке 1 с помощью собирающей линзы 2 с фокусным расстоянием 100 мм фокусировался в оптическую кювету размерами 7 × 24 × 40 мм с исследуемой суспензией 3 (рис. 1). Рабочая толщина кюветы составляла 1 мм, а диаметр перетяжки сфокусированного пучка лазера — около 100 мкм. При закрытой шторке 1 область взаимодействия излучения лазера с суспензией периодически фотографировалась с помощью фотокамеры 4.

Эксперименты показали, что при плотности мощности лазерного излучения более 300 MW/cm<sup>2</sup> исследуемая суспензия необратимо просветляется с образованием новой устойчивой жидкой фракции (рис 2, а). Просветление наступает после воздействия нескольких единиц или



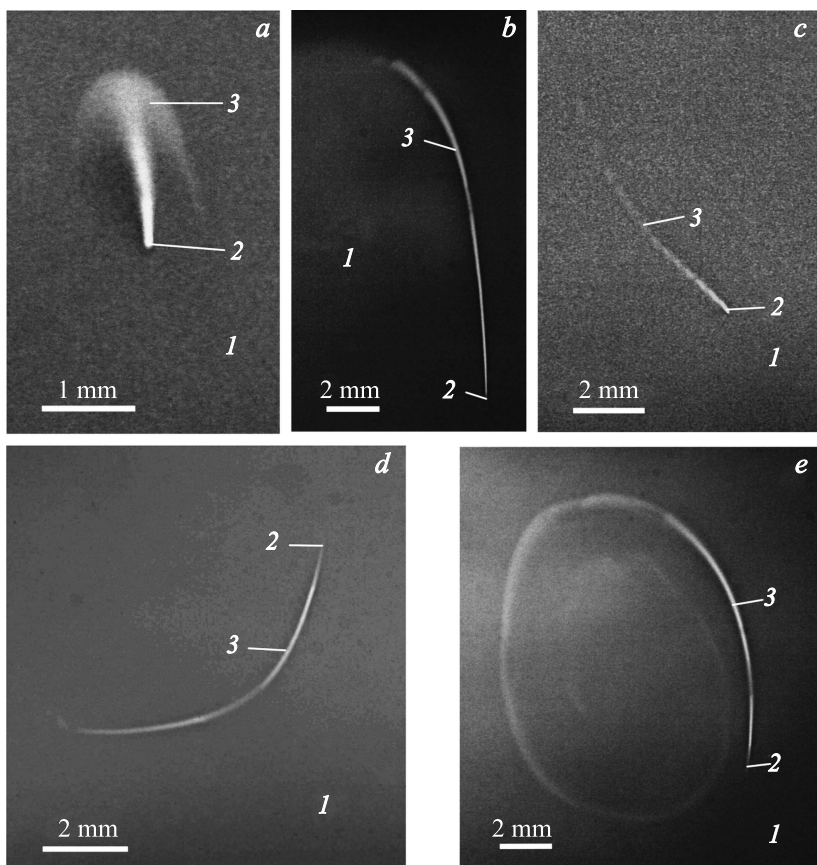
**Рис. 1.** Схема эксперимента: 1 — шторка, 2 — фокусирующая линза, 3 — оптическая кювета с исследуемой суспензией, 4 — фотокамера, 5 — постоянный магнит.

десятков импульсов, в зависимости от плотности мощности излучения. Наблюдения показали, что просветленная часть суспензии, очевидно имеющая более высокую температуру, за счет тепловой конвекции с очень маленькой скоростью поднимается вверх на незначительную высоту около 2 мм и постепенно принимает форму „грибочка“ (рис. 2, а). Дальнейшее увеличение количества вспышек лазера не приводит к существенному изменению формы просветленной части суспензии, а лишь наблюдается некоторое расплывание верхней части „грибочка“. (Расплывание преимущественно происходит вниз, что может свидетельствовать о большей удельной плотности образовавшейся новой фракции.) В результате процесс превращения суспензии в просветленную фракцию существенно замедляется, так как лазерное излучение перестает поглощаться суспензией из-за ее полного просветления в перетяжке пучка лазера. Все эти наблюдения находятся в согласии с результатами [6,7].

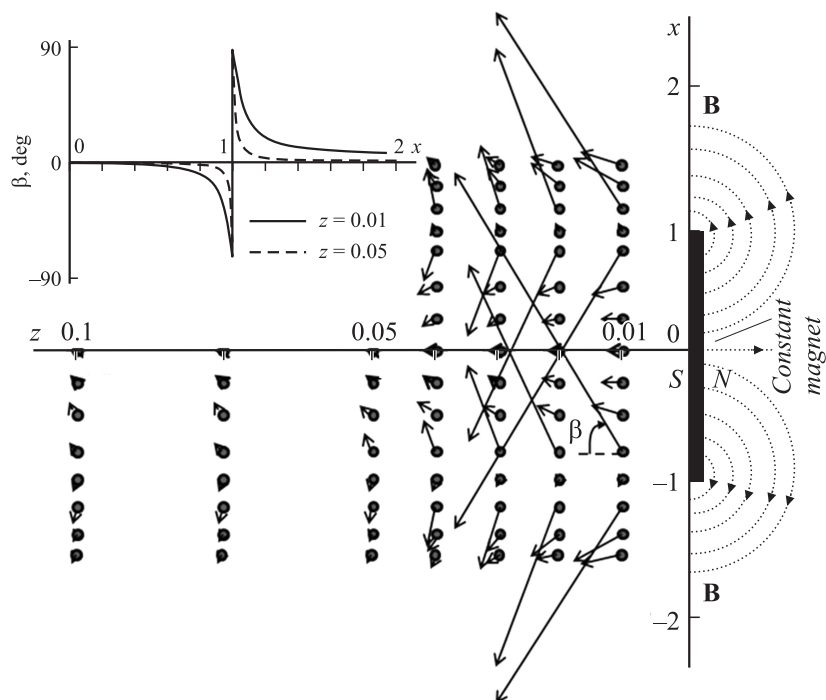
О магнитном свойстве необратимо просветленной фракции можно судить по ее движению в поле постоянного магнита. Плотность  $f$  пондеромоторных сил, действующих на единицу объема магнитного материала, в системе СИ выражается следующей формулой [8]:

$$f = \frac{\chi}{2\mu(\chi + 1)} \text{grad}(B^2), \quad (1)$$

где  $\chi$  — магнитная восприимчивость материала,  $\mu_0$  — магнитная постоянная,  $B$  — магнитная индукция. Из формулы (1) следует, что



**Рис. 2.** Пространственная форма просветленной фракции суспензии в плоскости, перпендикулярной пучку лазера в отсутствие магнитного поля (*a*) и в неоднородном магнитном поле (*b–e*), вызывающем движение просветленной фракции вверх (*b*), с отклонением от вертикали (*c*), вниз (*d*) и по спирали (*e*); *1* — исследуемая суспензия, *2* — области взаимодействия сфокусированного пучка с суспензией (пучок лазера был направлен перпендикулярно плоскости рисунка), *3* — просветленные части суспензии.



**Рис. 3.** Распределение ponderомоторных сил в поле постоянного магнита цилиндрической формы в плоскости, проходящей через ось цилиндра (модули векторов выражены в относительных единицах; распределение сил остается неизменным при смене полюсов магнита; силовые линии магнита показаны условно;  $xz$  — декартова система координат, ось  $z$  которой проходит через ось цилиндра), а также зависимость угла  $\beta$  от координаты  $x$  (вставка).

диамагнетики, для которых  $\chi < 0$ , выталкиваются из неоднородного магнитного поля, т.е. направление силы  $f$ , действующей на диамагнетик, противоположно вектору, определяемому градиентом от величины  $B^2$ .

Магнитное поле, создаваемое образцом постоянного магнита, является неоднородным. Распределение ponderомоторных сил, действующих на диамагнитное вещество вблизи постоянного магнита, легче всего рассчитать для магнита, выполненного в виде короткого цилиндра с

радиусом  $r$ . В этом случае расчет магнитного поля можно свести к определению магнитного поля линейного кругового тока, протекающего по кольцу с радиусом  $r$  [9]. Предположим, что плоскость прямоугольной системы координат  $xz$  перпендикулярна плоскости кольца с током ( $r = 1$ ), а ось  $z$  проходит через центр кольца с координатой  $x = 0$ ,  $z = 0$  (рис. 3). Тогда, приняв индукцию магнитного поля в точке с координатами  $x = 0$ ,  $z = 0$  за единицу, можно рассчитать силы, действующие на диамагнетик в точках с различными координатами  $x$  и  $z$  [10]. Распределение этих сил можно изобразить векторами, представленными на рис. 3. Направление каждого вектора задается углом  $\beta$ , отсчитываемым по часовой стрелке от оси  $z$ . Из рис. 3 видно, что распределение поперечных сил является зеркально-симметричным относительно оси  $z$ . Однако вектор силы  $f$ , действующей на диамагнитную частицу, сложным образом зависит от ее координаты. Из рис. 3 следует, что для любого фиксированного значения  $x$  с увеличением  $z$  модуль  $f$  резко уменьшается. Для всех значений  $z$  при  $x > 1$  увеличение  $x$  сопровождается уменьшением угла  $\beta$  от  $90^\circ$  к  $0$ , а при  $x < -1$  уменьшение  $x$  приводит к увеличению угла  $\beta$  от  $-90^\circ$  к  $0$ . В интервале  $-1 < x < 1$  изменение угла  $\beta$  происходит не монотонно. Из этого можно сделать вывод о том, что если в начальный момент образующаяся под лазерным воздействием диамагнитная частица имеет координату  $x > 1$ , то ее движение под действием неоднородного магнитного поля будет происходить в направлении возрастания  $x$  (вверх) с закручиванием против часовой стрелки, а если координату  $x < -1$ , то движение образующейся диамагнитной частицы будет происходить в направлении уменьшения  $x$  (вниз) с закручиванием по часовой стрелке.

Таким образом, если просветленная фракция исследуемой суспензии обладает значительной диамагнитной восприимчивостью, то ее можно визуализировать с помощью постоянного магнита, расположив его определенным образом вблизи точки взаимодействия лазерного излучения с суспензией.

В экспериментах в качестве постоянных магнитов использовались самарий-кобальтовые магниты, выполненные в виде цилиндров  $\varnothing 10 \times 3$  mm,  $\varnothing 18 \times 7$  mm и прямоугольных параллелепипедов  $9 \times 13 \times 28$  mm. Максимальная магнитная индукция этих магнитов в воздухе не превышала 250 мТ. опыты показали, что в неоднородном поле постоянного магнита 5, расположенного вблизи перетяжки пучка лазера (рис. 1), формирование просветленной фракции происходит

по-другому, нежели в отсутствие магнитного поля. В неоднородном магнитном поле она формируется в виде быстро удлиняющейся нити. В зависимости от положения магнита относительно зоны действия лазерного пучка просветленная фракция суспензии может довольно быстро подниматься вверх с постепенным закручиванием против часовой стрелки, образуя непрерывную нить (рис. 2, *b*), или же устремляться вниз с постепенным закручиванием по часовой стрелке (рис. 2, *d*). Все это находится в согласии с качественным анализом движения диамагнитной частицы в поле постоянного магнита, представленном выше.

Таким образом, в неоднородном магнитном поле просветленная фракция суспензии, характеризующаяся выраженными диамагнитными свойствами, выталкивается из зоны воздействия лазерного пучка. В результате в эту зону поступает „свежая“ порция суспензии, которая под воздействием лазерного излучения, в зависимости от пространственного положения магнита относительно перетяжки пучка, снова просветляется и выталкивается вверх (рис. 2, *b*), с отклонением от вертикали (рис. 2, *c*) или же вниз (рис. 2, *d*). Далее процесс повторяется. Измерения показали, что скорость движения просветленной фракции достигает  $6 \cdot 10^{-2}$  mm/s, что примерно в 30 раз больше ее максимальной скорости в отсутствие неоднородного магнитного поля. Таким образом, в неоднородном магнитном поле возникает своеобразная конвекция, что приводит к увеличению эффективности образования просветленной фракции.

Эксперименты также проводились в поле однородного магнитного поля. В этом случае просветленная часть суспензии принимала форму „грибочка“, полученного в отсутствие магнитного поля (рис. 2, *a*). В то же время в экспериментах с помощью постоянных магнитов удавалось формировать такое неоднородное магнитное поле, что после продолжительного лазерного воздействия (более 30 min) необратимо просветленная фракция суспензии принимала форму спирали (рис. 2, *e*).

Дополнительно необходимо отметить следующее. Известно, что ДМФ не характеризуется выраженными диамагнитными свойствами и имеет  $\chi = -7.2 \cdot 10^{-6}$  (для сравнения диамагнитная восприимчивость воды при комнатной температуре  $\chi = -9 \cdot 10^{-6}$ ). В наших экспериментах измерение параметра  $\chi$  суспензии УЛС в ДМФ до и после лазерного воздействия не представлялось возможным. Однако нам удалось показать, что частицы УЛС, введенные в кювету с чистым

ДМФ, взаимодействуют с неоднородным магнитным полем, но это взаимодействие было выражено значительно слабее, чем для случая просветленной фракции суспензии УЛС в ДМФ.

Весь набор представленных экспериментальных данных свидетельствует о том, что в поле лазерного воздействия могут протекать фотохимические реакции взаимодействия УЛС с ДМФ, приводящие к образованию новой субстанции вещества, характеризующейся ярко выраженными диамагнитными свойствами. Если результаты работы [11], полученные при исследовании фотохимической реакции фуллерена  $C_{60}$  с ДМФ, распространить на наш случай, то можно заключить, что результатом такого взаимодействия может быть образование соединения  $H-OLC-R$ , где  $OLC$  — углерод с луковичной структурой,  $H$  — атом водорода, а  $R$  — представляет собой радикал  $CH_2(CH_3)NHCO$ , образующийся при отрыве атома водорода от молекулы ДМФ. Иными словами, при облучении частицы УЛС нагреваются, что вызывает химическую реакцию с диметилформамидом ( $H$ -донорным растворителем). Результатом такой реакции является гидрирование графеновых оболочек с образованием непроводящих фрагментов, напоминающих конденсированные ароматические соединения. Очевидно, что это должно приводить к увеличению абсолютного значения диамагнитной восприимчивости просветленной фракции суспензии, ибо хорошо известно, что диамагнитные восприимчивости алмаза, графита и парафина соотносятся примерно как 1:6:15.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что под действием мощного лазерного излучения в суспензии УЛС в ДМФ протекают химические реакции, приводящие к образованию просветленной субстанции вещества, обладающего ярко выраженными диамагнитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиумов УрО РАН и СО РАН (интеграционный проект № 102).

## Список литературы

- [1] Макарова Т.Л. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 6. С. 641–664.
- [2] Давыдов В.А. // УФН. 2002. Т. 172. В. 11. С. 1295–1299.
- [3] Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.B. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 222. P. 343–348.



- [4] *Kuznetsov V.L., Elumeeva K.V., Ishchenko A.V.* et al. // *Phys. Status Solidi*. В. 2010. V. 247. Nos. 11–12. P. 2695–2699.
- [5] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю.* и др. // *ПТЭ*. 2003. С. 101–107 (*Instr. and Exp. Tech.* 2003. V. 46. N 2. P. 233–239).
- [6] *Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. В. 4. С. 21–28 (*Tech. Phys. Lett.* 2009. V. 35. N 2. P. 162–165).
- [7] *Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л.* и др. // *Квантовая электроника*. 2009. Т. 39. № 4. С. 342–346 (*Quantum Electronics*. 2009. V. 39. N 4. P. 342–346).
- [8] *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1989. 504 с.
- [9] *Альтман А.Б., Герберг А.Н., Гладышев П.А.* и др. Постоянные магниты: Справочник. М.: Энергия, 1980. 488 с.
- [10] *Михеев К.Г.* // *Химическая физика и мезоскопия*. 2010. Т. 12. № 4. С. 578–586.
- [11] *Siedschlag C., Luftmann H., Wolff C., Mattay J.* // *Tetrahedron*. 1999. V. 55. P. 7805–7818.