

УДК 541: 537

© А. И. Жерновой, В. Н. Наумов, Ю. Р. Рудаков

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ИЗМЕНЕНИЯ ВНУТРЕННЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АГРЕГАТОВ В ДИСПЕРСИИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Предложен способ измерения напряженностей локального и среднего магнитных полей внутри дисперсии магнитных наночастиц. Показано, что при изменении структуры, происходящем в дисперсии под действием внешнего магнитного поля, обе напряженности синхронно увеличиваются, а разность между ними не меняется. Предложены две гипотезы, объясняющие это явление.

Кл. сл.: дисперсия наночастиц магнетита, агрегаты, ядерный магнитный резонанс, внутренние магнитные поля.

ВВЕДЕНИЕ

Исследуемая магнитная дисперсия (магнитная жидкость) представляет собой коллоидный раствор в воде частиц магнетита диаметром около 10 нм со стабилизатором на основе олеиновой кислоты. Подобные растворы широко применяются в технике, медицине и нанотехнологии [1, 2], поэтому их исследование является актуальным.

Замечено, что при помещении магнитной дисперсии в магнитное поле меняются ее оптические [3], магнитные [4] и реологические [5] свойства. Считается, что причина этого эффекта состоит в изменении структуры образуемых наночастицами конгломератов [6]. Структура конгломератов должна оказывать влияние на напряженность внутреннего магнитного поля, в котором находятся молекулы дисперсии, поэтому изменение этого поля может дать информацию о процессе структурообразования. Напряженность магнитного поля в магнитной дисперсии может быть измерена методом ЯМР.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Если образец магнитной дисперсии находится в датчике спектрометра ЯМР, то максимум сигнала, даваемый протонами, получается, когда напряженность локального магнитного поля $H_{лок}$, в котором находятся молекулы растворителя, и частота спектрометра $f = f_1$ связаны соотношением $f_1 = \gamma H_{лок}$, где $\gamma = 53.5$ Гц·м/А — гиромагнитное отношение протонов.

Если в образце магнитной дисперсии сделан узкий канал, направленный параллельно индукции внешнего поля, то напряженность поля в этом канале равна средней напряженности поля H_{cp}

внутри образца магнитной дисперсии [7]. Поэтому при заполнении канала чистым растворителем протоны его молекул будут давать сигнал ЯМР, имеющий максимум при частоте $f = f_2 = \gamma H_{cp}$. Измерив резонансные частоты f_1 и f_2 , можно определить $H_{лок}$ и H_{cp} .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Регистрация сигнала ЯМР производилась импульсным спектрометром С-200 фирмы Bruker с рабочей частотой $f_0 = 200$ МГц, которую можно немного менять с помощью развертки. Образец магнитной дисперсии с объемной концентрацией твердой фазы $C = 0.54$ % был помещен в цилиндрический стеклянный датчик диаметром 8 мм, имеющий на оси стеклянную ампулу диаметром 2 мм, заполненную чистой водой. Высота образца 40 мм. На рис. 1 приведены огибающие сигналов ЯМР, полученные с описанным датчиком через время $t = 3$ мин и $t = 18$ мин с момента помещения свежеприготовленного образца исследуемой дисперсии в магнитное поле спектрометра. По оси абсцисс отложена разница $\Delta f = f - f_0$ установленной разверткой текущей частоты спектрометра f и частоты f_0 , при которой наблюдается максимум огибающей сигнала ЯМР, когда $C = 0$. Широкие линии слева представляют сигналы от протонов магнитной дисперсии. Значения Δf , при которых эти линии имеют максимумы, обозначены Δf_1 .

Узкие линии справа представляют сигналы от протонов воды в центральном канале. Значения Δf , при которых эти линии имеют максимумы, обозначены Δf_2 .

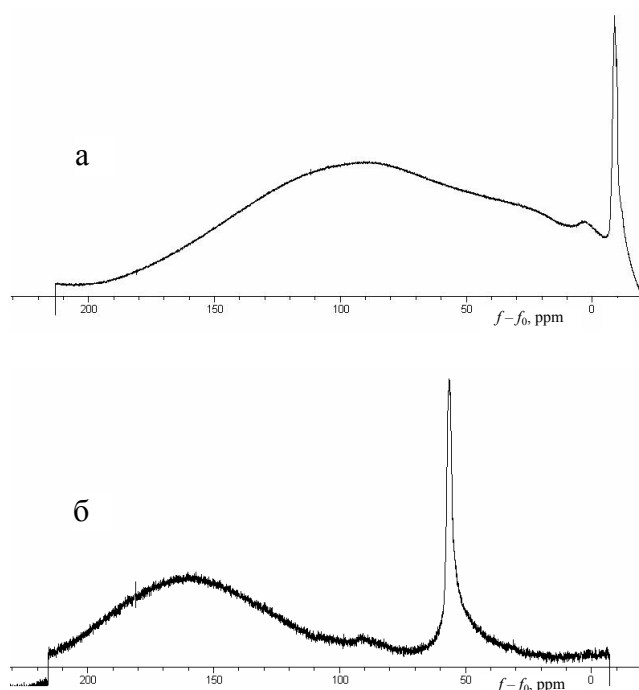


Рис. 1. Огибающие сигналов ЯМР от дисперсии магнитных наночастиц в датчике, имеющем центральный канал, заполненный растворителем, через время t после помещения датчика в поле спектрометра. а — $t = 1$ мин, б — $t = 18$ мин

На рис. 2 приведены построенные по результатам, подобным представленным на рис. 1, экспериментальные зависимости значений Δf_1 и Δf_2 от времени t .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые 1 и 2 на рис. 2 описывают зависимости от времени t напряженностей локального микроскопического поля $H_{лок} = \Delta f_1 / \gamma + H_0$ и среднего макроскопического поля $H_{ср} = \Delta f_2 / \gamma + H_0$ в магнитной дисперсии ($H_0 = f_0 / \gamma$ — рабочая напряженность поля спектрометра). Изменение этих величин при увеличении t может быть интерпретировано как проявление изменения структуры дисперсии (структурного перехода), вызванного действием магнитного поля.

Напряженность локального поля $H_{лок}$ в парамагнетиках, согласно теории Лоренца [8], складывается из 4 составляющих:

$$H_{лок} = H_0 + H_1 + H_2 + H_3, \quad (1)$$

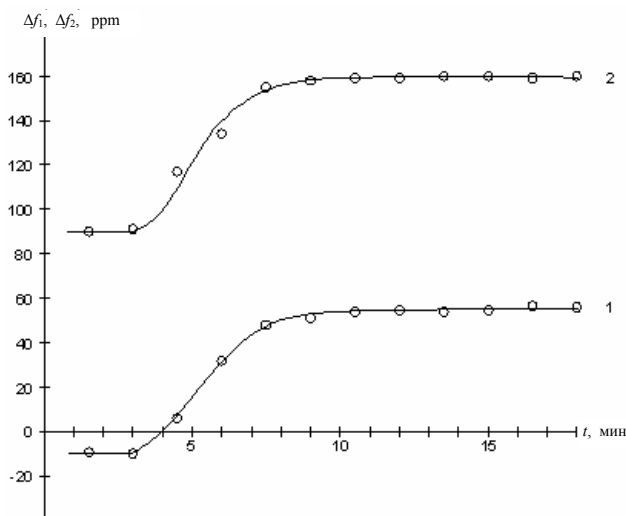


Рис. 2. Зависимость сдвигов сигнала ЯМР Δf_1 , Δf_2 от времени t . 1 — сдвиг сигнала растворителя ($\Delta f = \Delta f_1$), 2 — сдвиг сигнала дисперсии наночастиц ($\Delta f = \Delta f_2$)

где H_0 — напряженность, создаваемая соленоидом спектрометра; $H_1 = J/3$ — напряженность поля, создаваемая поверхностью сферы Лоренца (J — намагниченность дисперсии); $H_2 = -NJ$ — размагничивающее поле, определяемое размагничивающим фактором N образца; $H_3 = \lambda J$ — напряженность поля, создаваемая наночастицами внутри сферы Лоренца (λ — константа эффективного поля). Подставив в (1) значения составляющих, получаем

$$H_{лок} = H_0 + \left(\frac{1}{3} - N + \lambda\right)J. \quad (2)$$

По аналогии с электрическим полем в диэлектрике [9] средняя напряженность поля в парамагнетике:

$$H_{ср} = H_0 + H_2 = H_0 - NJ. \quad (3)$$

Исходя из (1), (2), (3) разность полей

$$H_{лок} - H_{ср} = H_1 + H_3 = \left(\frac{1}{3} + \lambda\right)J. \quad (4)$$

На рис. 2 видно, что при структурном переходе величины $H_{ср}$ и $H_{лок}$ синхронно меняются, а их разность сохраняется постоянной. Сохранение разности $H_{лок} - H_{ср}$, согласно (4), означает постоянство J . Синхронное изменение $H_{ср}$ и $H_{лок}$ воз-

можно, если при структурном переходе меняется только общий член в формулах (2), (3), т. е. величина NJ . Так как N определяется формой образца, которая не меняется, то, следовательно, меняется J . Полученное противоречие можно разрешить двумя путями.

Гипотеза 1. Можно предположить, что при длинном образце, у которого $N \ll 1$, реальный коэффициент размагничивания зависит от формы образуемых наночастицами конгломератов, тогда изменение H_{cp} и $H_{лок}$ при фазовом переходе:

$$\Delta H_{cp} = \Delta H_{лок} = (N_I - N_{II})J, \quad (5)$$

где N_I и N_{II} — коэффициенты размагничивания конгломератов в разных формах. Известно [6], что в форме I конгломераты имеют форму сфер, у которых $N = N_I = \frac{1}{3}$, а в форме II они имеют форму вытянутых эллипсоидов с коэффициентами $N = N_{II} < \frac{1}{3}$, зависящими от отношения осей m . Оценим m , пользуясь выражением (5). Как видно на рис. 2, экспериментальное увеличение H_{cp} и $H_{лок}$ при фазовом переходе дисперсии из формы I в форму II равно $\Delta H_{cp} = \Delta H_{лок} = 262$ А/м. Намагниченность J можно оценить по формуле $J = P_m J_m C$, где $P_m = 0.67$ — содержание магнитной составляющей в твердой фазе, $J_m = 4.5 \cdot 10^5$ А/м — намагниченность чистого магнетита, $C = 5.4 \cdot 10^{-3}$ — объемная концентрация твердой фазы, откуда $J = 1628$ А/м. Подставив значения ΔH , N_I и J в (5), получаем $N_{II} = 0.017$, что соответствует отношению $m = 2$ [7]. Это реально, т. к. значение $m = 2$ ранее было получено в опытах по измерению вязкости жидкости в магнитном поле [5].

Гипотеза 2. Можно предположить, что формула (3), приведенная в [9] для случая диэлектрических кристаллов, в случае магнитных дисперсий должна быть дополнена членом, зависящим от структуры, например $H_3 = \lambda J$. Тогда вместо (3)

$$H_{cp} = H_0 + H_2 + H_3 = H_0 + (\lambda - N)J, \quad (6)$$

и из (2) и (6)

$$H_{лок} - H_{cp} = \frac{J}{3}. \quad (7)$$

В этом случае, согласно (2), (6), (7), неизменность $H_{лок} - H_{cp}$ и синхронное увеличение $H_{лок}$ и H_{cp} на рис. 2 при структурном переходе из со-

стояния I в состояние II можно объяснить увеличением константы эффективного поля λ . Из выражения (6) и данных рис. 2 можно определить значения констант λ (λ_I и λ_{II}) в структурных состояниях I и II. Подставив в (6) рассчитанное значение J , размагничивающий фактор для образца используемой формы $N = 0.02$ [7] и найденные из рис. 2 при $t = 2$ мин $H_{cp} - H_0 = -10$ ppm = -37.4 А/м и при $t = 18$ мин $H_{cp} - H_0 = 53$ ppm = 198 А/м, получаем $\lambda_I = 0$, $\lambda_{II} = 0.13$.

Можно так же внести уточнение в выражение (2), заменив коэффициент в формуле $H_I = J/3$. Это следует из сравнения формулы (7) с опытом, приведенным на рис. 2, согласно которому в обеих фазах $H_{лок} - H_{cp} = 100$ ppm = 374 А/м = $0.23J$. Таким образом, из опыта следует, что в формуле (7) коэффициент между $H_{лок} - H_{cp}$ и J должен быть не $1/3$, а 0.23 . В результате уточненное выражение (2) имеет вид $H_{лок} = H_0 + (0.23 - N + \lambda)J$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, представленный в работе метод измерения локальной и средней напряженностей внутреннего магнитного поля в магнитной дисперсии показал, что обе напряженности синхронно меняются при изменении структуры дисперсии. Предложенные для объяснения этого две гипотезы обе согласуются с опытом. Не исключено, что они описывают одно и то же явление (влияние структуры дисперсии на внутреннее поле) с разных позиций. Пользуясь одной гипотезой, можно исследовать изменения формы конгломератов, пользуясь другой, оценивать изменения константы эффективного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 271 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. М.: Физматлит, 2008. 414 с.
3. Варламов Ю.Д., Каплун А.Б. // Магнитная гидродинамика. 1983. № 1. С. 33–39.
4. Чеканов В.В., Дроздова В.И., Нуцубидзе П.В., Скроботова Т.В., Черемушкина А.В. // Магнитная гидродинамика. 1984. № 1. С. 3–9.
5. Варламов Ю.Д., Каплун А.Б. // Магнитная гидродинамика. 1986. № 3. С. 43–49.
6. Варламов Ю.Д., Каплун А.Б., Цой В.Л. Экспериментальное исследование некоторых характеристик магнитных жидкостей в магнитном поле // Теплофизические свойства растворов.

- Новосибирск, 1983. С. 43–64.
7. Арнольд Р.Р. Расчет и проектирование магнитных систем с постоянными магнитами. М.: Энергия, 1969. 181 с.
 8. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988. 203 с.
 9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. 790 с.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Материал поступил в редакцию 21.01.2009.

EXAMINATION BY A METHOD OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE OF INSIDE MAGNETIC FIELD CHANGE AT FORMATION OF UNITS IN MAGNETITE NANOPARTICLE DISPERSION

A. I. Zhernovoy, V. N. Naumov, Yu. R. Rudakov

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

The method for measuring of the intensity of local and medial magnetic fields inside magnetic nanoparticles dispersion is suggested. It is shown, that at the change of the structure occurring in the dispersion under the influence of an outside magnetic field, both intensities intensify synchronously, and the difference between them remains unchanged. Two hypotheses explaining this phenomenon are suggested.

Keywords: nanoglobules magnetite dispersion, aggregates, nuclear magnetic resonance, inside magnetic fields.