ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАЗРАБОТКИ=

УДК 541.537

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

ПОЛУЧЕНИЕ КРИВОЙ НАМАГНИЧИВАНИЯ ДИСПЕРСИИ ПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПУТЕМ НАХОЖДЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ И НАМАГНИЧИВАЮЩЕГО ПОЛЯ МЕТОДОМ ЯМР

Предложен метод нахождения зависимости намагниченности магнитной жидкости от напряженности намагничивающего поля, позволяющий получить экспериментальную зависимость, адекватную формуле Ланжевена. Метод дает возможность определять размер магнитных наночастиц и константу эффективного поля.

Кл. сл.: дисперсия магнитных наночастиц, магнитная жидкость, кривая намагничивания, намагниченность, ядерный магнитный резонанс, размер наночастиц, константа эффективного поля

введение

Дисперсии магнитных наночастиц (магнитные жидкости) имеют большие перспективы применения [1, 2], поэтому их исследование является актуальным. Основным свойством магнитных жидкостей, используемым при их практических применениях, является их взаимодействие с магнитным полем, которое в значительной степени определяется кривой намагничивания. Для получения этой кривой обычно используют индукционный метод, в котором намагниченность I определяют путем интегрирования производной dI/dH₀, измеряемой в переменном внешнем поле H_0 , а для нахождения стационарного значения I производят экстраполяцию к нулевой частоте [3]. Получаемая экспериментальная зависимость I от H_0 не описывается теоретической формулой Ланжевена, и для ее объяснения приходится предположить, что с ростом *H*₀ эффективный диаметр наночастиц *d* значительно уменьшается [2]. При использовании предлагаемого метода можно находить зависимость І не от H_0 , а от напряженности намагничивающего поля H_H . В результате получается кривая намагничивания, адекватная теоретической формуле Ланжевена при неизменном d, что дает возможность по виду этой кривой определять диаметр наночастиц, а также константу эффективного поля λ .

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

В предлагаемом методе для определения *I* и λ используется взаимосвязь напряженности внешне-

го магнитного поля H_0 , напряженности поля внутри дисперсии H и напряженности намагничивающего поля H_H :

$$H_H = H + I , \qquad (1)$$

$$H = H_0 + (\lambda - N)I.$$
⁽²⁾

Экспериментально намагниченность I и константу λ можно находить по формулам (1), (2),



Рис. 1. Схема установки для измерения намагниченности дисперсии парамагнитных наночастиц.

1 — полюса магнита; 2, 3 — катушки датчика нутации; 4 — поляризатор; 5 — анализатор; 6 — детектор сигнала ЯМР; 7 — ключ; 8 — генератор радиочастоты; 9 — частотомер; 10 — образец с магнитной жидкостью измеряя напряженность поля магнита H_0 без образца; напряженность H_H нормальной индукции внешнего поля снаружи образца вблизи его поверхности и напряженность H в прямоугольной полости, вырезанной в образце параллельно индукции поля [4]. Вследствие малых напряженностей и значительной неоднородности полей для их измерения был применен ЯМР в проточной жидкости (метод нутации) [5].

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Она содержит магнит 1, между полюсами которого расположены датчики нутации 2, 3, включенные в проточную водяную магистраль между поляризатором 4 и анализатором 5. Сигнал ЯМР в анализаторе регистрируется прибором 6. Напряжение на катушки датчиков 2, 3 подается через ключ 7 от генератора 8; его частота, измеряемая частотомером 9, пропорциональна напряженностям поля в датчиках.

Рядом с датчиками 2, 3 имеется место для установки образцов 10, заполненных исследуемой магнитной дисперсией. При этом нормальная индукции стенка образца располагается около катушки 2, а катушка 3 оказывается в промежутке между образцами.

При отсутствии в магните образца с исследуемой жидкостью по показаниям частотомера 9 измерялась напряженность H_0 . Затем в магнит помещались образцы с исследуемой жидкостью и по показаниям частотомера переключением 7 измерялись напряженности H_H в датчике 2 и H в датчике 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предмет исследования — коллоидный раствор в воде наночастиц магнетита с объемной концентрацией твердой фазы C = 2.7 %. Измерялись значения H и H_H при разных напряженностях H_0 . На рис. 2 точками представлена полученная по формуле (1) экспериментальная зависимость $I = H_H - H$ от H_H . Она должна соответствовать теоретической формуле

$$I = I_H La(\xi), \qquad (3)$$

где I_H — намагниченность насыщения; $La(\xi) =$ =cth $\xi - \frac{1}{\xi}$ — функция Ланжевена; $\xi = \alpha \cdot H_H$; α — коэффициент, определяемый эффективным магнитным моментом наночастицы P_m

$$\alpha = \frac{\mu_0 P_m}{KT}; \qquad (4)$$

μ₀, *K*, *T* — магнитная постоянная, постоянная Больцмана, температура.

Так как экспериментальная кривая намагничивания, найденная электромагнитным методом, в которой принято $H_H = H_0$, согласуется с теорией Ланжевена только при условии, что в формуле (4) коэффициент α при $\xi < 0.5$ на 80–100 % больше, чем при $\xi > 1$ [2], определим значения α , при которых формула (4) соответствует начальному и конечному участкам экспериментальной зависимости, представленной на рис. 2.



Рис. 2. Экспериментальная зависимость $I = H_H - H$ от H_H (точки) и теоретическая зависимость $I = I_m La(\xi)$ (линия)



Рис. 3. Экспериментальная зависимость I от $1/H_H$

Для определения α при $\xi > 1$ на рис. 3 по 15 точкам рис. 2 построена экспериментальная зависимость *I* от $1/H_H$. Методом наименьших квадратов зависимость рис. 3 можно представить эмпирическим выражением

$$I = a - \frac{b}{H_H},\tag{5}$$

где a = 8026 A/м, $b = 58.35 \cdot 10^6 \text{ A}^2/\text{M}^2$.

Согласно (3), зависимость (5) можно с достаточной точностью представить теоретической формулой

$$I = I_H \left(1 - \frac{1}{\xi} \right) = I_H - \frac{I_H}{\alpha H_H} \,. \tag{6}$$

Сравнив (5) и (6), находим намагниченность насыщения исследуемой дисперсии $I_H = a = 8026 \text{ A/m}$ и коэффициент $\alpha = I_H/b = 13.7 \cdot 10^{-5} \text{ м/A}$. Следует отметить, что полученное значение I_H близко к значению $I_H = 8100 \text{ A/m}$, найденному для этой же дисперсии при значительно большей напряженности H_0 [6].

Для определения α при $\xi < 0.5$ на рис. 2 проведена касательная к начальному участку экспериментальной кривой намагничивания. Ее угловой коэффициент, рассчитанный методом наименьших квадратов по первым 10 экспериментальным точкам, составил c = 0.365. Согласно (3), при $\xi < 0.5$ зависимость I от H_H можно представить в виде $I = I_H \xi/3 = I_H \alpha H_H/3$, откуда угловой коэффици-

ент
$$c = \frac{dI}{dH_H} = \frac{I_H \alpha}{3}$$
 и $\alpha = \frac{3c}{I_H} = 13.6 \cdot 10^{-5} \frac{M}{A}$

Таким образом, на начальном и конечном участках кривой намагничивания α имеет практически одинаковые значения. Зная α и H_H , можно найти значения $\xi = \alpha H_H$ и, подставляя ξ в (4), построить теоретическую зависимость *I* от H_H , представленную на рис. 2 сплошной кривой. Можно констатировать, что экспериментальная зависимость адекватна формуле Ланжевена при постоянном α .

Подставив полученное значение α в (4), находим магнитный момент $P_m = 4.4 \cdot 10^{-19} \,\mathrm{A \cdot m^2}$. Он связан с диаметром частиц *d*:

$$P_m = I_M \frac{\pi d^3}{6} \beta , \qquad (7)$$

где $I_M = 4.5 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ — намагниченность насыщения магнетита, $\beta = 0.8$ — содержание магнитной составляющей в твердой фазе [2]. Подставив значения β , P_m , I_M в (7), находим $d \approx 13.3$ нм. Эта величина превышает d = 8.1 нм и d = 10.8 нм, полученные на начальном и конечном участках кривой намагничивания электромагнитным методом [2].

Пользуясь формулами (1), (2), можно найти константу эффективного поля:

$$\lambda = \frac{H - H_0}{H_H - H} + N \,. \tag{8}$$

На рис. 4 приведена найденная по экспериментальным результатам и формуле (7) зависимость величины λ от напряженности внешнего поля H_0 . (Для использованного в эксперименте цилиндрического образца с осью, нормальной H_0 , принято N = 0.5 [7]). Из рисунка видно, что величина λ практически не зависит от H_0 , и ее среднее значение составляет около 0.23, что соответствует значению, полученному в сильном поле [8]. Разброс экспериментальных точек на рис. 2, 3 можно



Рис. 4. Экспериментальная зависимость λ от H_0

объяснить эффектом гистерезиса намагниченности, вызванного структурообразованием в дисперсии наночастиц [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несоответствие формуле Ланжевена экспериментальной кривой намагничивания, получаемой электромагнитным методом, можно объяснить двумя причинами.

1. Построением кривой намагничивания в виде зависимости I от напряженности внешнего поля H_0 , в то время как формула Ланжевена подразумевает зависимость I от напряженности намагничивающего поля H_H .

2. Определением І не из классической зависи-

мости (1), а по формуле $I = \frac{B}{\mu_0} - H_0$.

Полученное в настоящей работе соответствие теории и опыта показывает, что если строить зависимость I от напряженности намагничивающего поля $H_H = H_0 + (1 + \lambda - N)I$, а намагниченность находить из классической зависимости (1), то экспериментальная зависимость получается адекватной формуле Ланжевена.

Выводы

Таким образом, предлагаемый метод определения намагниченности, основанный на измерении методом нутации внешнего и внутреннего магнитных полей в магнитной жидкости, позволяет оценивать диаметр наночастиц магнетита, константу эффективного поля и дает перспективу исследования влияния структурообразования на внутренние магнитные поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.
- Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
- Варламов Ю.Д. Магнитная восприимчивость магнитных жидкостей умеренных концентраций // Сб. Теплофизические свойства индивидуальных веществ и растворов / Ред. В.А. Груздев, Н.А. Рубцов. Новосибирск, 1986. 214 с.
- Калашников С.Г. Электричество. М.: Наука, 1985. 576 с.
- 5. Жерновой А.И. Измерение магнитных полей методом нутации. Л.: Энергия, 1979. 103 с.
- 6. Жерновой А.И., Наумов В.Н., Рудаков Ю.Р. // Научное приборостроение. 2008. Т. 18, № 2. С. 33–38.
- 7. Арнольд Р.Р. Расчет и проектирование магнитных систем с постоянными магнитами. М.: Энергия, 1969. 184 с.
- Жерновой А.И., Наумов В.Н., Рудаков Ю.Р. Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 1. С. 13–16.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Материал поступил в редакцию 23.06.2009.

61

PARAMAGNETIC NANOGLOBULES DISPERSION CURVE DEFINITION VIA MAGNETIZATION AND MAGNETIZABLE FIELD USING NMR METHOD

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

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

A method for the definition of the dependence of magnetic liquid magnetization on the intensity of magnetizable field is suggested. It allows to receive experimental dependence adequate to Langevin formula. The described method makes it possible to define the dimension of magnetic nanoglobules and also the effective field constant.

Keywords: dispersion of magnetic nanoglobules, magnetic liquid, magnetization curve, magnetization, nuclear magnetic resonance, nanoglobules size, effective field constant