

На правах рукописи



ДЬЯЧЕНКО
Семен Владимирович

**ИЗМЕРЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И
ПОРОШКОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ
В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ ЯМР**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2017

Работа выполнена на кафедре общей физики в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования

**«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»**

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры общей физики
СПбГТИ(ТУ)

**Жерновой
Александр
Иванович**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор, главный научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

**Неронов
Юрий
Ильич**

кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры квантовая электроника
ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого»

**Давыдов
Вадим
Владимирович**

Ведущая организация:

**ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет
телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича» кафедра физики,
кафедра фотоники и линий связи**

Защита состоится «06» октября 2017 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 002.034.01. на базе ИАП РАН по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33, лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАП РАН по указанному адресу и на сайтах www.iairas.ru и www.iai.rssi.ru.

Отзывы на диссертацию и автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по указанному адресу.

Автореферат разослан: « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор физико-математических наук



Буляница
Антон
Леонидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Коллоидные растворы и порошки ферромагнитных наночастиц применяются во многих областях науки, техники и медицины: металлургия, микроэлектроника, производство катализаторов и сенсоров, смазочных материалов, транспортировка лекарств внутри организма, лечение гипертермией, повышение контрастности томограмм и рентгенограмм, индикация биологически активных веществ, бактерицидных и противоопухолевых препаратов. Основным свойством, определяющим перспективы применения коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц, является величина намагниченности. Поэтому при производстве и применении коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц нужен прибор для контроля их намагниченности. Для измерения намагниченности веществ в настоящее время используются электромагнитные и силовые методы. Электромагнитные методы основаны на измерении ЭДС электромагнитной индукции. Они делятся на методы с неподвижным и движущимся образцом. Методы с неподвижным образцом неприменимы для исследования порошков ферромагнитных наночастиц, так как ими невозможно измерять остаточную намагниченность и коэрцитивную силу, методы с подвижным образцом неприменимы для исследования коллоидных растворов, так как вибрация влияет на структуру раствора. Силовые методы основаны на измерении силы, действующей на вещество в неоднородном магнитном поле. Эти методы неприменимы для исследования коллоидных растворов ферромагнитных наночастиц, так как в неоднородном магнитном поле в них происходит магнитофорез, который изменяет структуру раствора. Кроме того, намагниченность коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц зависит от индукции приложенного магнитного поля, поэтому измерение намагниченности образца в неоднородном поле делает результат измерений недостоверным. Таким образом, в настоящее время не существует универсального метода, позволяющего проводить измерения намагниченности коллоидных растворов и порошков на одном и том же приборе. В существующих методах измерение намагниченности производится в переменных или неоднородных магнитных полях, что делает их результаты недостоверными, т.к. намагниченность зависит от индукции магнитного поля. В связи с этим возникает потребность в поиске новых методов контроля намагниченности, в которых измерения проводятся в постоянном и однородном магнитном поле (т.е. в стационарных условиях), и

которые являются универсальными (т.е. могут применяться для исследования как жидкостей, так и порошков).

В настоящей работе предложен метод и создана установка для измерения намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц в стационарных условиях. Суть метода заключается в измерении индукции (B) и напряженности (H) магнитного поля внутри вещества и определении намагниченности (M) в соответствии с классическим уравнением: $M=(B/\mu_0)-H$. Измерения B и H производятся методом ЯМР в постоянном и однородном магнитном поле, что исключает нестационарный режим. Предлагаемый метод применен для изучения физико-химических свойств коллоидных растворов (магнитных жидкостей и суспензий) и порошков ферромагнитных наночастиц.

Степень разработанности темы исследования

Определение намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц с применением метода ЯМР ранее не производилось. В настоящее время отсутствуют приборы и методы, обеспечивающие измерение намагниченности в стационарных условиях и позволяющие проводить исследования коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц на одной установке.

Цели и задачи

Цель: Разработка метода измерения намагниченности в стационарных условиях для изучения коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц.

Для реализации цели ставились и решались следующие задачи:

1. Анализ существующих методов измерения намагниченности веществ и выявление их недостатков;
2. Разработка и научное обоснование метода определения намагниченности веществ путем измерения индукции и напряженности магнитного поля внутри образца;
3. Создание экспериментальной установки для измерения намагниченности растворов и порошков ферромагнитных наночастиц методом ЯМР;
4. Проведение испытаний собранной экспериментальной установки и оценка погрешности измерений;
5. Разработка методов определения магнитных моментов ферромагнитных наночастиц;
6. Разработка методов контроля агрегативной и седиментационной устойчивости магнитных жидкостей и суспензий ферромагнитных наночастиц.

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационной работы для исследования магнитных свойств веществ использовалось серийное оборудование: магнетометр Ш1-1, генератор низкочастотный ГЗ-112, частотомер ЧЗ-32, осциллограф С1-68. Для обработки экспериментальных данных использовались математические методы (метод наименьших квадратов, аппроксимация, определение погрешностей и др.). Кроме того, были использованы современные методы физико-химического анализа: сканирующая электронная микроскопия (микроскоп Quanta 200 модель FP 2012/12), рентгенофазовый анализ (дифрактометр Shimadzu XRD-7000), рентгеноспектральный анализ (микроанализатор EDAX), ИК-спектроскопия (спектрофотометр ФСМ-1202), а также методы измерения электрических (измеритель иммитанса Е7-20) и магнитных свойств (вибрационный магнитометр VSM-5T Cryogenic Ltd). Измерение массы веществ проводилось на электронных весах Discovery DV215CD.

Научная новизна диссертационной работы

1. Разработан метод определения намагниченности образцов коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц по уравнению: $M = B/\mu_0 - H$ путем измерения индукции B и напряженности H магнитного поля внутри образца;
2. Разработана и сконструирована установка для измерения индукции и напряженности магнитного поля внутри вещества методом ЯМР, позволяющая проводить измерения в стационарных условиях;
3. Показано, что кривая намагничивания магнитной жидкости, снятая на установке, адекватна теории Ланжевена, что подтверждает соответствие экспериментальных результатов теоретическим расчетам;
4. Разработаны методы определения магнитных моментов ферромагнитных наночастиц в магнитной жидкости, которые позволяют сократить число экспериментальных точек кривой намагничивания и определить дисперсию распределения магнитных моментов;
5. Разработан метод обнаружения конгломератов наночастиц в магнитной жидкости по изменению коэффициента размагничивания;
6. Разработан метод определения скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в магнитных жидкостях и суспензиях, который в отличие от известных методов может применяться к непрозрачным растворам с любым размером частиц;
7. Определены условия выполнения закона Кюри и закона Кюри-Вейсса в магнитных жидкостях;
8. Предложены методы измерения термодинамической температуры с использованием закона Кюри, где в отличие от традиционных

парамагнетиков в качестве термометрического вещества используется магнитная жидкость.

Практическая значимость работы

1. Создана установка, которая позволяет измерять намагниченность растворов и порошков ферромагнитных наночастиц в стационарных условиях методом ЯМР;
2. При условии выполнения закона Кюри в магнитных жидкостях разработаны два метода измерения термодинамической температуры, которые могут быть использованы в метрологии;
3. Разработан метод оценки скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в суспензиях и магнитных жидкостях, который может применяться для анализа их устойчивости при дальнейшем использовании в медицине;
4. Предложен метод оценки магнитного момента ферромагнитных наночастиц без снятия кривой намагничивания магнитной жидкости, который может использоваться для экспресс-анализа при производстве магнитных жидкостей;
5. Предложен метод оценки дисперсии распределения магнитных моментов наночастиц в магнитной жидкости, который может использоваться для селективного отбора магнитных жидкостей при их производстве.

Положения, выносимые на защиту

1. Измерение индукции и напряженности магнитного поля внутри образца методом ЯМР позволяет определять намагниченность веществ (магнитных жидкостей, суспензий и порошков ферромагнитных наночастиц) в стационарных условиях;
2. Предложен метод определения магнитного момента ферромагнитных наночастиц в магнитной жидкости по двум точкам кривой намагничивания, который значительно сокращает время проведения анализа магнитной жидкости;
3. Предложен метод определения среднего магнитного момента ферромагнитных наночастиц в магнитной жидкости, который позволяет оценить дисперсию распределения магнитных моментов;
4. Предложен метод определения скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в непрозрачных магнитных жидкостях и суспензиях путем учета изменения намагниченности во времени;
5. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры в магнитных жидкостях описывается законом Кюри.

Личный вклад автора:

1. Анализ литературных источников по теме диссертации;
2. Сборка и запуск установки для измерения намагниченности веществ. Обработка методики измерения намагниченности магнитных жидкостей, суспензий и порошков ферромагнитных наночастиц с использованием метода ЯМР;
3. Выполнение экспериментальных работ на установке;
4. Анализ и обработка массива экспериментальных данных;
5. Экспериментальное исследование условий выполнения законов Ланжевена и Кюри в магнитных жидкостях;
6. Разработка методов определения магнитных моментов наночастиц в магнитных жидкостях и порошках наночастиц;
7. Синтез магнитных жидкостей и последующее приготовление проб для проведения экспериментов.

Степень достоверности

1. Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается большим количеством повторно проводимых экспериментов с высокой степенью сходимости и воспроизводимости, определением величины погрешности.
2. Точность измеряемых величин гарантируется малой величиной систематической погрешности метода ЯМР и классом точности серийных приборов: генератор, частотомер, осциллограф, измеритель магнитной индукции;
3. Экспериментальные кривые намагничивания совпадают с теорией Ланжевена в пределах допустимой погрешности;
4. Полученные результаты работы не противоречат общепризнанным представлениям и результатам, полученным в других исследованиях и альтернативными методами: рентгенофазовый анализ, ИК-спектromетрия, электронная микроскопия, электромагнитный метод с подвижным образцом (вибрационный магнитометр).

Апробация результатов

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на 9th and 10th meeting International Symposium and Summer School: Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter (Saint Petersburg, 2012/2013); III Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2013); Научной конференции, посвященной 185-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, 2013); XIX Украинской конференции с международным участием по неорганической химии (Одесса, 2014); Девятой Международной теплофизической школе (Душанбе, 2014); Пятой Всероссийской и стран КООМЕТ конференции по

проблемам термометрии «Температура-2015» (Санкт-Петербург, 2015); Международном симпозиуме «химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015 (Санкт-Петербург, 2015); 12-й Зимней молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (Санкт-Петербург, 2015); Научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки - 2016» (Санкт-Петербург, 2016).

Работа выполнялась в рамках плана НИР Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), договора 30н(1102)11 от 14.12.2011 с Фондом инфраструктурных и образовательных программ ОАО "РОСНАНО" разработка учебно-методического комплекса для магистратуры по направлению 150100.68 «Материаловедение и технологии материалов» по теме: «Получение и изучение свойств магнитной жидкости», при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00888-а), при финансовой поддержке правительства Санкт-Петербурга и комитета по науке и высшей школе (грант для студентов и аспирантов ВУЗ, расположенных на территории Санкт-Петербурга).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ. Из них 10 тезисов докладов на конференциях, 7 из которых являлись Международными, 10 статей, все в изданиях, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ, в том числе 5 в изданиях, входящих в Международные базы цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и приложения общим объемом 141 страница машинописного текста, содержит 10 таблиц и 46 рисунков, список литературы из 142 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

Глава 1

Первая глава посвящена обзору существующих методов и установок для исследования магнитных свойств веществ и наноматериалов. Рассмотрены электромагнитные методы, основанные на измерении ЭДС электромагнитной индукции, и силовые методы. Обоснованы недостатки существующих методов исследования и установок на их основе. Выявлено

отсутствие методов для исследования и контроля магнитных свойств коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц в стационарных условиях. Предложено решение данной проблемы в направлении создания универсального прибора, основанного на измерении индукции и напряженности магнитного поля с использованием метода ЯМР. Результатом главы 1 является обоснование актуальности работы, ее целей и задач.

Глава 2

Вторая глава посвящена описанию метода определения намагниченности измерением индукции и напряженности магнитного поля внутри вещества в стационарных условиях с использованием ЯМР. Приведено описание экспериментальной установки, принцип работы установки, описаны ее основные элементы, этапы измерения магнитных характеристик веществ и регистрации сигнала. Показана методика проведения экспериментов на установке. Показаны преимущества данной установки для исследования растворов и порошков ферромагнитных наночастиц по сравнению с установками, описанными в первой главе. Основным преимуществом является стационарный режим проведения измерений и универсальность. Проведено сравнение экспериментальной кривой намагничивания магнитной жидкости с теоретической кривой, полученной в соответствии с законом Ланжевена. А также сопоставление экспериментальной кривой намагничивания порошка ферромагнитных наночастиц, полученной на предлагаемой установке, и кривой намагничивания, измеренной электромагнитным методом на вибрационном магнетометре (приборе промышленного производства).

Метод определения намагниченности путём измерения индукции и напряженности магнитного поля внутри вещества

Для измерения намагниченности (M) разработаны метод и установка, которые позволяют измерять индукцию (B) и напряженность (H) магнитного поля внутри вещества с использованием ЯМР. В основу метода положены следующие физические законы:

- 1) Теорема Остроградского-Гаусса для вектора магнитной индукции;
- 2) Закон о циркуляции напряженности магнитного поля;
- 3) Связь величин B , H и M определяемая соотношением: $B = \mu_0(H + M)$.

Согласно пункту 1, вблизи границы магнетика, нормальной B , индукция магнитного поля B одинакова снаружи и внутри образца. Согласно пункту 2, вблизи границы магнетика, параллельной B , напряженность магнитного поля H одинакова снаружи и внутри образца. Исходя из этого, намагниченность можно определять по формуле: $M = (B/\mu_0) - H$, измеряя B

и H снаружи образца в местах, где линии индукции направлены нормально (для измерения B) и параллельно (для измерения H) поверхности образца.

Экспериментальная установка для измерения намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц в стационарных условиях с использованием метода ЯМР

Для реализации метода измерения намагниченности растворов и порошков ферромагнитных наночастиц по индукции и напряженности магнитного поля внутри вещества на кафедре общей физики СПбГТИ(ТУ) разработана и сконструирована экспериментальная установка, основанная на разновидности метода ЯМР – методе нутации. Схема установки

представлена на рисунке 1. Частицами с ненулевым ядерным магнитным моментом, дающими сигнал ЯМР, являются протоны, которые содержатся в воде, поступающей из водопровода в полихлорвиниловую трубку 1. В сильном магнитном поле (МП) постоянного магнита 2, который является поляризатором, происходит ориентация магнитных моментов протонов по направлению поля. Далее вода проходит через магнитное поле (МП) магнита 7 – анализатора, где установлен датчик ЯМР, подключенный к прибору Ш1-1, обозначенному цифрой 6, который вырабатывает и отображает на экране встроенного осциллографа сигнал ЯМР.

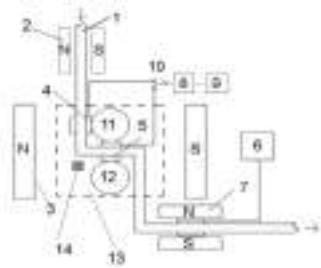


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для измерения индукции и напряженности внутри вещества.

Для определения намагниченности исследуемого образца на пути следования воды между поляризатором и анализатором устанавливается конструкция, основными элементами которой являются магнит 3 и подключенные к генератору 8 и частотомеру 9 радиочастотные катушки 4 и 5, оси которых направлены нормально индукции поля магнита 3. В МП магнита 3, в котором находятся радиочастотные катушки 4 и 5, надетые на полихлорвиниловую трубку 1, на протоны воды действуют постоянное поле магнита и переменное поле катушек. И если на эти катушки подавать напряжение с частотой равной частоте прецессии магнитного момента протонов воды в постоянном поле магнита 3, то в протекающей через них воде будет происходить явление ЯМР. При этом на экране осциллографа прибора Ш1-1 изменится полярность сигнала ЯМР. Путем подбора частоты генератора 8, при которой происходит изменение полярности сигнала ЯМР, можно измерить индукцию (B_0) и напряженность (H_0) поля магнита 3, в

котором находятся протоны воды. Частота генератора измеряется частотомером 9. Тумблер 10 переключает катушки 4 и 5. Включение одной или другой из катушек 4, 5 позволяет проверять однородность поля в области их расположения и контролировать его корректировку в случае выявления существенного различия резонансных частот в катушках.

Для измерения индукции (B) и напряженности (H) магнитного поля внутри вещества, исследуемые образцы веществ устанавливаются в области 11 и 12. Коллоидные растворы или порошки помещаются в стеклянные цилиндрические контейнеры высотой 45 мм и диаметром 20 мм. Под действием МП магнита 3 в веществе, помещенном в контейнеры, возникает намагниченность (M), которая изменяет МП вблизи катушек 4 и 5. Резонансная частота тока в катушке 4 равна $f_1 = \beta B$, т.к. катушка располагается на участке трубки вблизи границы контейнера 11, которая перпендикулярна индукции МП магнита 3 ($\beta = 42,5 \text{ МГц/Тл}$ – гиромагнитное отношение протонов). Резонансная частота тока в катушке 5 равна $f_2 = \beta \mu_0 H$, т.к. катушка 5 располагается на участке трубки вблизи границ контейнеров, которые параллельны индукции МП магнита 3. Переключая тумблер 10, можно измерить резонансные частоты f_1 и f_2 в катушках 4,5 и определить намагниченность (M) исследуемого вещества: $M = (f_1 - f_2) / \beta \mu_0$, где $\beta \mu_0 = \gamma = 53,4$ гиромагнитное отношение протонов в единицах Гц·м/А. Для температурных исследований намагниченности веществ в установке имеются термометр расширения 13 и нагревательная система 14 – водяная баня.

По результатам проведения измерений намагниченности веществ была определена средняя абсолютная погрешность, которая равна $\Delta f_{cp} = 30 \text{ Гц}$, или в единицах измерения намагниченности $\Delta M = \Delta f_{cp} / \gamma = 0,56 \text{ А/м}$. Значение относительной погрешности может варьироваться в зависимости от диапазона измерения частот, при этом максимальная погрешность в слабых магнитных полях составила 1%.

Проверка соответствия экспериментальной кривой намагничивания теоретической формуле Ланжевена

Магнитная жидкость является парамагнетиком, поэтому ее кривая намагничивания должна описываться формулой Ланжевена:

$$M = M_{\text{нас}} L_a(\xi),$$

где $M_{\text{нас}}$ – намагниченность насыщения; $L_a(\xi) = \left(\text{cth} \xi - \frac{1}{\xi} \right)$ – функция Ланжевена; $\xi = \frac{PB}{kT}$ – параметр Ланжевена, B – индукция внутри образца, Тл; P – магнитный момент частицы, А·м²; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T – температура системы, К.

Для проверки соответствия теоретической формулы Ланжевена и полученных на разработанной установке экспериментальных данных, снята

кривая намагничивания магнитной жидкости, приведенная на рисунке 2. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями – теоретические зависимости, построенные по формуле Ланжевена при различных значениях магнитных моментов наночастиц P .

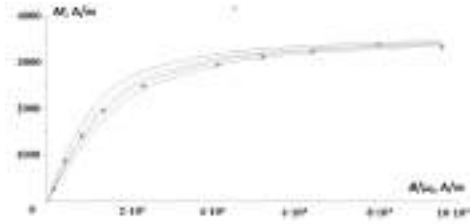


Рисунок 2 – Кривая намагничивания магнитной жидкости. Точками обозначена экспериментальная зависимость; кривые – функция Ланжевена при $P \cdot 10^{-19}$, $\text{A} \cdot \text{m}^2$: 4;4,6; 5;6. Увеличение значения P снизу вверх.

Из рисунка 2 следует, что теоретические кривые, построенные при разных значениях магнитного момента, имеют различные отклонения от экспериментальной кривой. Минимальное относительное среднеквадратическое

отклонение, равное 1,5%, имеет теоретическая кривая, построенная при значении магнитного момента $P=4,6 \cdot 10^{-19} \text{A} \cdot \text{m}^2$. Эту величину можно принять за среднее значение магнитного момента, найденное по экспериментальной кривой намагничивания, исходя из теоретической формулы Ланжевена. Приемлемое совпадение экспериментальной кривой намагничивания и теоретической зависимости Ланжевена показывает достоверность данных, полученных разработанным методом на установке для измерения намагниченности.

Глава 3

Третья глава посвящена применению разработанной установки для исследования магнитных свойств магнитных жидкостей, суспензий и порошков ферромагнитных наночастиц.

Метод определения среднего магнитного момента по двум точкам кривой намагничивания магнитной жидкости (метод 1)

Для определения P нужно построить экспериментальную кривую намагничивания, содержащую от 7 до 15 экспериментальных точек, расположенных во всем диапазоне намагничивания. В предлагаемом методе количество измерений можно сократить до двух значений величины намагниченности, измеренных в сильном и слабом магнитном поле.

В области слабых полей, когда $\xi \ll 1$, функция Ланжевена может быть представлена первым членом разложения в ряд Тейлора:

$$L_a(\xi) = \frac{\xi}{3} = \frac{PB}{3kT}$$

Намагниченность $M_{нач}$ на начальном участке может быть выражена: $M_{нач} = M_{нас} PB_{нач} / 3kT$, а магнитная восприимчивость $\chi_{нач}$:

$$\chi_{нач} = \frac{M_{нач}\mu_0}{B_{нач}} = \frac{M_{нас}P\mu_0}{3kT}$$

Второе значение намагниченности $M_{кон}$ измеряется в более сильном поле, когда $\xi \geq 1$. В этом случае $M_{кон} = M_{нас}L_a(\xi_{кон})$. Магнитная восприимчивость на участке в сильном магнитном поле $\chi_{кон}$:

$$\chi_{кон} = \frac{M_{кон}\mu_0}{B_{кон}}$$

По измеренным значениям намагниченностей $M_{нач}$, $M_{кон}$, и индукциям поля $B_{нач}$, $B_{кон}$, находим магнитные восприимчивости $\chi_{нач}$, $\chi_{кон}$ и их отношение – параметр $\alpha = \chi_{кон}/\chi_{нач} = M_{кон}B_{нач}/M_{нач}B_{кон}$. Конечное уравнение для α :

$$\alpha = 3 \frac{L_a(\xi_{кон})}{\xi_{кон}}$$

На основании вышеприведенного можно построить теоретическую зависимость функции Ланжевена $L_a(\xi)$ и параметра $\alpha(\xi)$ от параметра Ланжевена ξ . Рассчитав предварительно α как отношение восприимчивостей, по графику можно определить $\xi_{кон}$ и $L_a(\xi_{кон})$. Зная эти величины, можно определить намагниченность насыщения $M_{нас}$, магнитный момент частиц P , концентрацию частиц n , m^{-3} :

$$M_{нас} = \frac{M_{кон}}{L_a(\xi_{кон})}; \quad P = \frac{\xi_{кон}kT}{B_{кон}}; \quad n = \frac{M_{нас}}{P}.$$

На рисунке 3 приведена кривая намагничивания магнитной жидкости. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – кривая, построенная по методу МНК.

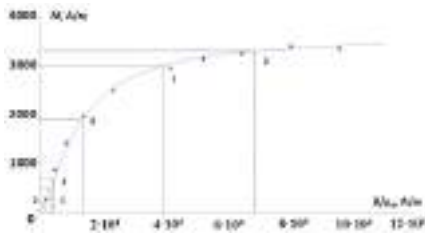


Рисунок 3 – Кривая намагничивания магнитной жидкости.

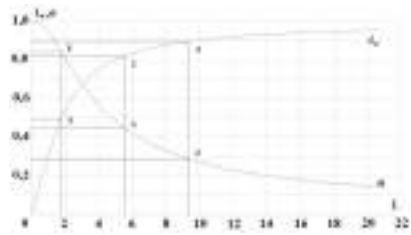


Рисунок 4 – Теоретическая зависимость $L_a(\xi)$ и $\alpha(\xi)$ от параметра Ланжевена ξ .

Для проверки предлагаемого метода выбираем на кривой три пары точек $(B_{нач}; M_{нач})$ и $(B_{кон}; M_{кон})$, отмеченные пунктирными линиями. Используя эти значения и построенные по формуле Ланжевена теоретические зависимости, приведенные на рисунке 4, находим все искомые параметры и их погрешности, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры магнитной жидкости по методу 1

$(P_{cp} \pm \Delta P_{cp}) \cdot 10^{19}, \text{А} \cdot \text{м}^2$	$(M_{cp,нас} \pm \Delta M_{cp,нас}), \text{А/м}$	$(n_{cp} \pm \Delta n_{cp}) \cdot 10^{22}, \text{м}^{-3}$
4,45±0,12	3740±90	84±6

Метод определения дисперсии магнитных моментов наночастиц (метод 2)

Для определения дисперсии магнитных моментов необходимо учесть, что на начальном участке кривой намагничивания магнитной жидкости намагниченность M подчиняется уравнению: $M_{нач} = (nP^2B/3kT)$, т.е. намагниченность M пропорциональна квадрату магнитного момента P наночастиц, а намагниченность насыщения, измеряемая на конечном участке кривой намагничивания, пропорциональна магнитному моменту в первой степени: $M_{нас} = nP$. При наличии дисперсии магнитных моментов частиц, что связано с полидисперсностью размера частиц, измеряемые намагниченности $M_{нач}$ и $M_{нас}$ усредняются. В результате получается $M_{нач} = n(P^2)_{cp}B/3kT$, $M_{нас} = nP_{cp}$, где $(P^2)_{cp}$ и P_{cp} – средние значения P^2 и P . Так как значение магнитного момента одной частицы является случайной величиной, при любой функции распределения частиц по значениям P , дисперсию распределения D можно находить по формуле: $D = (P^2)_{cp} - (P_{cp})^2$, определив $(P^2)_{cp}$ и $(P_{cp})^2$ по виду экспериментальной кривой намагничивания.

Для практического нахождения D предлагается следующая методика:

1. По значениям M и B на конечном участке кривой намагничивания (рисунок 5) строим зависимость M от (μ_0/B) – рисунок 6, которая теоретически имеет вид $M = M_{нас} - (nkT/B)$. По этой зависимости при $(1/B) = 0$ экстраполяцией находим $M_{нас} = nP_{cp}$.
2. По зависимости M от $(1/B)$, воспользовавшись тем, что $M_{нас} - M = (nkT/B)$, при значении B находим nkT/B и, зная B , определяем концентрацию частиц и средний магнитный момент частиц: $n = (M_{нас} - M)B/kT$, $P_{cp} = (M_{нас}/n)$.
3. Зная P_{cp} , находим значение индукции $B = B^*$, при котором параметр Ланжевена $\xi = (P_{cp}B^*/kT) = 3$: $B^* = 3kT/P_{cp}$.
4. По экспериментальным величинам $M = M_{нач}$ и $B = B_{нач}$ на начальном участке кривой намагничивания находим среднее значение начальной магнитной восприимчивости $\chi_{нач}$ и эффективную намагниченность насыщения на начальном участке кривой намагничивания $M_{нас}^* = \chi_{нач}B^*/\mu_0$. Подставив в $M_{нас}^* = n(P^2)_{cp}B^*/3kT$ значение $B^* = 3kT/P_{cp}$, получаем $M_{нас}^* = n(P^2)_{cp}/P_{cp}$, откуда $(M_{нас}^*/M_{нас}) = (P^2)_{cp}/(P_{cp})^2$. В результате, дисперсия магнитного момента:

$$D = (P_{cp})^2 (M_{нас}^*/M_{нас} - 1)$$

При этом среднеквадратичное отклонение $\Delta P = (D)^{0.5}$. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры магнитной жидкости по методу 2

$P_{cp} \cdot 10^{19}, A \cdot m^2$	$D \cdot 10^{38} A^2 \cdot m^4$	$\Delta P \cdot 10^{19}, A \cdot m^2$	$n \cdot 10^{-22}, m^{-3}$
4,3	4	2	85,7

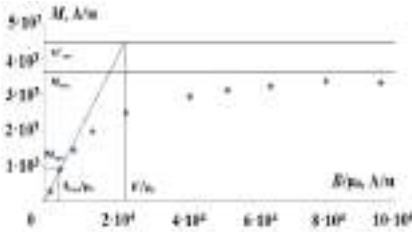


Рисунок 5 – Кривая намагничивания магнитной жидкости.

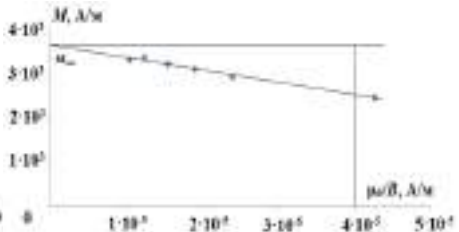


Рисунок 6 – Зависимость намагниченности от обратной индукции магнитного поля.

Контроль конгломератов ферромагнитных наночастиц в магнитной жидкости

Для контроля наличия конгломератов частиц в магнитной жидкости предложен метод, суть которого лежит в определении экспериментального значения коэффициента размагничивания (N) цилиндрического образца и его сравнении с теоретическим значением. Для осуществления метода образец магнитной жидкости помещался в две цилиндрические ампулы с плоским дном диаметром 8мм и заполнялся на высоту 80мм. Ампулы помещались в однородное магнитное поле с заранее известной напряженностью H_0 , затем определялись индукция B и напряженность H в образце. Для нахождения этих величин использовалась измененная установка, приведенная на рисунке 1. Отличие состояло в ориентации внешнего МП – параллельно оси ампул с веществом. Для измерения B и H вблизи образца располагались две катушки, одна из них располагалась между ампулами и измеряла среднюю напряжённость H внутри образца, другая, расположенная у дна ампулы, среднюю индукцию магнитного поля B внутри образца. Измерив B и H можно определить коэффициент размагничивания N :

$$N = \frac{H_0 - H}{\left(\frac{B}{\mu_0}\right) - H} = \frac{f_0 - f_1}{f_2 - f_1}$$

До заполнения ампул среднее значение резонансной частоты в обеих катушках составляло $f_0=85,095$ кГц, после заполнения $f_1=84,280$ кГц, $f_2=91,850$ кГц. Отсюда на основании полученных величин f_0 , f_1 , f_2 можно определить коэффициент размагничивания, который равен $N=0,09$. Однако, у образца в виде цилиндра с отношением длины к диаметру равным $l/d=10$ по справочным данным коэффициент размагничивания должен быть равен

$N_0 \approx 0,02$. Полученное экспериментально значение N больше, чем теоретический коэффициент размагничивания образца, можно объяснить тем, что создающие намагниченность магнитные частицы находятся в растворе в виде конгломератов. При этом напряженность магнитного поля H внутри образца распределена неравномерно: внутри конгломератов, где локальная намагниченность $M_{\text{лок}} \neq 0$, $H < H_0$, а вдали от конгломератов, где $M_{\text{лок}} = 0$, $H = H_0$. В результате, средняя по образцу напряженность меньше внешней напряженности магнитного поля $H_{\text{ср}} < H_0$. На основании этих результатов можно заключить, что с помощью разработанной установки можно контролировать наличие конгломератов частиц в образце магнитной жидкости по увеличению коэффициента размагничивания образца.

Контроль скорости седиментации ферромагнитных наночастиц

Предложен метод контроля скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в магнитных жидкостях и суспензиях. Метод основан на измерении величины намагниченности растворов в различные моменты времени. Датчики ЯМР для измерения намагниченности установлены вблизи центров ампул, заполненных исследуемым веществом. Частицы в ампуле со временем оседают, что регистрируется по изменению намагниченности в центре ампулы. В качестве образцов использовались нестабилизированные растворы наночастиц Fe_3O_4 и наночастиц типа ядро-оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$.

С помощью представленного метода определялась скорость седиментации (изменение намагниченности за единицу времени $(\Delta M/\Delta t)$). Результат зависимости скорости седиментации наночастиц Fe_3O_4 в магнитной жидкости от концентрации стабилизатора C в постоянном внешнем магнитном поле приведен на рисунке 7. Из рисунка следует, что магнитная жидкость становится стабильной при $C \geq 0,70$, т.к. при таком C скорость седиментации равна нулю.

Представленный метод может использоваться для подбора оптимальной концентрации стабилизирующего вещества, для интерпретации механизма стабилизации, для определения времени полуседания, при котором начальная намагниченность раствора падает в два раза (это важно при использовании суспензии в медицинских целях, т.к. за это время введенные в организм частицы должны быть доставлены до мишени). В нестационарных условиях такие исследования проводить невозможно.

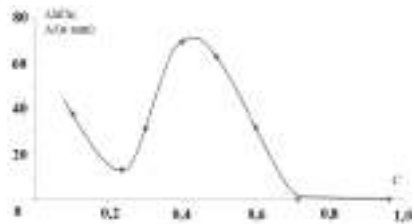


Рисунок 7 – Зависимость скорости седиментации от концентрации стабилизатора в магнитной жидкости.

Определение условий выполнения закона Кюри в магнитных жидкостях

Кривая намагничивания магнитной жидкости подчиняется формуле Ланжевена. Исходя из этого, можно утверждать, что на начальном участке кривой намагничивания должен выполняться закон Кюри, который является следствием закона Ланжевена:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Однако, в работах, посвящённых экспериментальным исследованиям зависимости магнитной восприимчивости (χ) равной $\chi=M/H_0$ от температуры, было получено, что в магнитной жидкости выполняется не закон Кюри, а закон Кюри-Вейсса: $\chi = C/(T - T_{к-в})$.

Для проверки выполнения закона Кюри использовалась магнитная жидкость с объемной концентрацией твердой фазы $\varphi=2\%$. Жидкость помещали в две цилиндрические ампулы и постепенно нагревали при постоянном внешнем магнитном поле с напряженностью $H_0=485\text{А/м}$, соответствующей начальному участку кривой намагничивания. В интервале температур 295-365К определялись намагниченности (M) и индукции (B) и находились магнитные восприимчивости по формуле $\chi=M\mu_0/B$. На основании полученных результатов, была построена зависимость $\chi^{-1}(T)$, представленная на рисунке 8 кривая 1. На этом же рисунке для сравнения изображена кривая 2, для построения которой магнитная восприимчивость χ находилась по формуле $\chi=M/H_0$, как и в других работах, где наблюдался закон Кюри-Вейсса. Проанализировав рисунок, можно убедиться, что закон Кюри выполняется в случае использования формулы $\chi=M\mu_0/B$ (кривая 1, где при $T=0$: $1/\chi=0$). Если магнитную восприимчивость χ определять по тем же экспериментальным значениям намагниченности M с использованием формулы $\chi=M/H_0$ (кривая 2, где при $T=0$: $1/\chi=-1$), вместо закона Кюри выполняется закон Кюри-Вейсса.

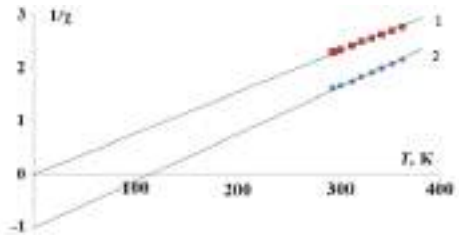


Рисунок 8 – Экспериментальные зависимости обратной магнитной восприимчивости магнитной жидкости от термодинамической температуры.

Кривая 1 - значения χ найдены по формуле $\chi = M\mu_0/B$, кривая 2 – по формуле $\chi = M/H_0$.

Выяснение условий выполнения закона Кюри создало возможность применения магнитных жидкостей в качестве термометрических веществ для измерения температуры. В результате, на основе метода измерения

намагниченности были предложены методы измерения термодинамической температуры с применением реперных точек и без их использования.

Метод измерения термодинамической температуры с использованием реперных точек

Для измерения термодинамической температуры (T) в диапазоне 273–373К предложен метод, в котором в качестве термометрического вещества используется магнитная жидкость. В основе метода лежит закон Кюри.

Для измерения температуры (T) необходимо привести в равновесие с этой температурой образец термометрического вещества, помещённый в заданное магнитное поле, измерить его намагниченность (M), индукцию поля (B), определить магнитную восприимчивость $\chi = M\mu_0/B$ и найти T из закона Кюри $T = C/\chi$. Значение константы Кюри можно определить при градуировке, приведя образец в равновесие с реперной температурой тройной точки воды T_p и измерив при этой температуре намагниченность M_p и индукцию магнитного поля B_p . По этим результатам можно определить константу Кюри $C = \mu_0 M_p T_p / B_p$, а затем и температуру в термодинамической шкале. Тем самым имеем конечную формулу для температуры (T):

$$T = \frac{CB}{\mu_0 M} = \frac{M_p T_p B}{M B_p} = \frac{\chi_p}{\chi} T_p$$

Ключевым моментом для измерения термодинамической температуры с использованием закона Кюри является обеспечение в пределах исследуемого диапазона температур постоянство константы Кюри, чтобы ее относительное изменение не превышало требуемой относительной погрешности измерения температуры.

Метод измерения термодинамической температуры без использования реперных точек

В основе метода лежит закон Кюри, который можно записать, как следствие из закона Ланжевена при параметре $\xi \ll 1$: $\chi = (M\mu_0/B) = (M_{\text{нас}}\mu_0 P/3kT) = C/T$. Преобразовав данное уравнение, можно получить выражение для температуры (T) в единицах энергии [Дж]:

$$T = \frac{P B M_{\text{нас}}}{3M}$$

Исходя из приведенного уравнения, для нахождения T необходимо экспериментально определить 4 неизвестных. B , M , $M_{\text{нас}}$ можно определить на имеющейся экспериментальной установке.

Для нахождения магнитного момента P в магнитной жидкости можно создать условия магнитного резонанса наночастиц: $2PB = hF_{\text{рез}}$ (h – постоянная Планка). Для этого на магнитную жидкость нужно подействовать электромагнитным полем с частотой F . Настроив при индукции внутреннего

поля равной B частоту F на резонансное значение $F=F_{рез}$, находим магнитный момент наночастицы: $P=hF_{рез}/2B$. Подставив данное уравнение в первоначальное для T , получаем выражение для определения температуры в Джоулях:

$$T = \frac{hF_{рез}M_{нас}}{6M}$$

Для воздействия электромагнитным полем на образец магнитной жидкости необходимо включить в схему установки источник излучения: СО₂ лазер, СВЧ-генератор или ИК-спектрометр с параметрами, отвечающими условию $2PB=hF_{рез}$. При воздействии излучения на образец магнитной жидкости часть магнитных моментов частиц, направленных вдоль внешнего магнитного поля, изменит свою ориентацию, в результате чего будет происходить уменьшение намагниченности M . Это явление можно фиксировать на описанной экспериментальной установке.

Исходя из конечного уравнения, можно заключить, что все искомые величины являются частотными характеристиками, которые могут измеряться с самой высокой точностью. Описанный метод может использоваться в метрологии, так как для измерения температуры не нужны реперные точки.

Исследование магнитных свойств порошков ферромагнитных наночастиц

На разработанной установке проводилось исследование порошков ферромагнитных наночастиц различного состава ферритов с общей формулой MFe_2O_4 , где $M=Mg, Co, Ni, Zn$, и композита $BaTiO_3/CoFe_2O_4-SiO_2$. Сняты кривые намагничивания, определены намагниченность насыщения $M_{уд.нас}$, остаточная намагниченность $M_{уд.ост}$ и коэрцитивная сила H_k для каждого образца. С помощью дополнительного физико-химического анализа определены магнитные моменты наночастиц. Результаты приведены в таблице 3. Для композита $BaTiO_3/CoFe_2O_4-SiO_2$, помещенного в матрицу полимера ЦЭПС, обладающего намагниченностью насыщения $M_{нас}=1200A/m$, обнаружено увеличение диэлектрической проницаемости в 3 раза после предварительного намагничивания образца.

Таблица 3 – Характеристики порошков ферромагнитных наночастиц

Образцы	Размер, нм	$M_{уд.ост}, A \cdot m^2/kg$	$M_{уд.нас}, A \cdot m^2/kg$	$H_k, A/m$
$MgFe_2O_4$	45±4	5,7	17,5	4600
$CoFe_2O_4$	28±2	14,1	20,1	31800
$NiFe_2O_4$	32±2	4,4	23,1	6550
$ZnFe_2O_4$	26±2	5,1	18,3	3200

Основные результаты работы и выводы:

1. Разработан метод определения намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц. Создана универсальная экспериментальная установка для анализа магнитных свойств наноматериалов с использованием метода ЯМР. При апробации метода установлено соответствие полученных результатов с теорией Ланжевена и результатами измерений электромагнитным методом.
2. Разработаны методы определения магнитных моментов ферромагнитных наночастиц в магнитных жидкостях, позволяющие проводить экспресс-анализ магнитной жидкости без снятия кривой намагничивания, а также определять среднюю величину магнитного момента и его дисперсию;
3. Разработан метод обнаружения конгломератов наночастиц в магнитной жидкости по сравнению теоретического и экспериментального коэффициентов размагничивания;
4. Разработан метод контроля седиментационной устойчивости коллоидных растворов ферромагнитных наночастиц, который может использоваться для экспресс-анализа при производстве;
5. Доказано выполнение закона Кюри в магнитных жидкостях, предложено применение таких растворов в качестве термометрических веществ для измерения термодинамической температуры. Предложенные методы измерения имеют перспективу применения в метрологии.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи:

1. Жерновой, А.И. Исследование методом ЯМР выполнения закона Кюри в золях парамагнитных наночастиц / А.И. Жерновой, Ю.Р. Рудаков, **С.В. Дьяченко** // Научное приборостроение. – 2012. – Т. 22, №1. – С. 52–54.
2. Жерновой, А.И. Исследование зависимости константы Кюри суспензии суперпарамагнитных наночастиц от индукции магнитного поля / А.И. Жерновой, В.Н. Наумов, **С.В. Дьяченко** // Научное приборостроение. – 2012. – Т. 22, №3. – С. 58–60.
3. Жерновой, А.И. Влияние структурообразования в растворе ферромагнитных наночастиц на коэффициент размагничивания образца / А.И. Жерновой, **С.В. Дьяченко** // Научное приборостроение. – 2013 – Т. 23, № 3. – С. 98–100.
4. Жерновой, А.И. Экспрессный метод измерения намагниченности насыщения и магнитного момента наночастиц в магнитной жидкости с помощью ядерного магнитного резонанса/ А.И. Жерновой, **С.В. Дьяченко** // Известия СПбГТИ(ТУ) – 2013. – № 20(46). – С. 12–13.

5. Жерновой, А.И. Об измерении термодинамической температуры с использованием парамагнитного термометрического вещества / А.И. Жерновой, **С.В. Дьяченко** // ЖТФ – 2015. – Т. 85, вып.4, С.118-122.
6. Жерновой, А.И. Определение дисперсии магнитного момента наночастиц в магнитной жидкости / А.И. Жерновой, **С.В. Дьяченко** // Научное приборостроение – 2015. – Т. 25, № 1. – С. 42–47.
7. Жерновой, А.И. О выполнении закона Кюри в магнитных жидкостях / А.И. Жерновой, **С.В. Дьяченко** // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58, № 1. – С. 119–122.
8. Жерновой, А.И. Определение магнитных характеристик наночастиц $MgFe_2O_4$, полученных глицин-нитратным синтезом / А.И. Жерновой, А.А. Комлев, **С.В. Дьяченко** // ЖТФ – 2016. – Т. 86, вып.2, С.146-148.
9. Ferroelectric core/magnetic shell approach to control electric properties of composites / М.М. Sychov et al. // JAP (2016) 011101. – P. 1–6.
10. Размер, морфология и свойства частиц феррошпинелей переходных металлов типа MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Zn), полученных в условиях глицин-нитратного горения / **С.В. Дьяченко** [и др.] // ЖПХ – 2016. – Т.89. Вып.4. – С. 417–421.

Тезисы докладов:

1. Dyachenko, S.V. NMR study of the implementation of the Curie law in sols of paramagnetic nanoparticles / **S.V. Dyachenko**, A.I. Zhernovoy, Y.R. Rudakov // 9th meeting: “NMR in Heterogeneous Systems”. 9–13.07 2012. Saint Petersburg. – P. 129.
2. Жерновой, А.И. Анализ и контроль ферромагнитных наночастиц в коллоидных растворах методом ЯМР / А.И. Жерновой, **С.В. Дьяченко** // III Международная конференция по химии и химической технологии. 16-20.09 2013 г. Ереван. – С. 605–607.
3. Zhernovoy, A.I. Investigation of dependence the Curie constant in colloidal solution from induction of magnetic field of superparamagnetic nanoparticles / A.I. Zhernovoy, **S.V. Dyachenko**, M.A. Vaseshenkova // 10th meeting: “NMR in Life Sciences”. 8-12.07 2013. Saint Petersburg. – P. 120.
4. Жерновой, А.И. Определение методом ЯМР скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в коллоидном растворе / А.И. Жерновой [и др.] // Материалы научной конференции, посвященной 185-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). 27.11.2013г. Санкт-Петербург. – С.100–101.
5. Влияние способа получения на состав и магнитные свойства наночастиц оксидов железа / **С.В. Дьяченко** [и др.] // XIX Украинская конференция по неорганической химии. 7–11.09 2014г. Одесса. – С.160.
6. Жерновой, А.И. Измерение термодинамической температуры с помощью парамагнитного термометрического вещества / А.И. Жерновой,

С.В. Дьяченко //Девятая Международная теплофизическая школа, 6-11.10 2014 г., Душанбе. – С.623–625.

7. Жерновой, А.И. Магнитный способ измерения температуры в энергетических единицах / А.И. Жерновой, **С.В. Дьяченко** // Пятая Всероссийская и стран КОOMET конференция по проблемам термометрии «Температура-2015», 21–24.04 2015 г., Санкт-Петербург. – С. 181.

8. Матвейчикова, П.В. Влияние модифицирования поверхности наполнителя магнитными частицами на свойства функциональных композитов / П.В. Матвейчикова [и др.] //Международный симпозиум «химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, 24–26.11 2015 г. Санкт-Петербург. – С.166–167.

9. **Дьяченко, С.В.** Способ определения дисперсии магнитных моментов частиц в феррожидкости методом ЯМР/ **С.В. Дьяченко**, А.И. Жерновой // 12-я Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения». 15–21.11 2015 г. Санкт-Петербург.– С. 102–103.

10. **Дьяченко, С.В.** Разработка прибора для исследования и контроля магнитных характеристик веществ / **С.В. Дьяченко**, А.И. Жерновой // IV Научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2016», 30.03–1.04 2016 г., Санкт-Петербург. – С. 266.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю **Жерновому А.И.** и всему коллективу кафедры общей физики. Благодарит за первые шаги в науке, которые заложили фундамент научной деятельности, коллектив кафедры технологии электрохимических производств, особенно **Шошину И.А.** и **Александрову Г.С.**; коллектив кафедры физической химии, особенно **Черепкову И.А.** Благодарит **Васёшенкову М., Мартинсона К., Осипову О., Кондрашкову И.** за помощь, подготовку и проведение экспериментальных работ. Благодарит за совместные работы и использование оборудования кафедру коллоидной химии, кафедру теоретических основ материаловедения, ФТИ РАН, ИЭЭ РАН, ИХС РАН. Отдельную благодарность выражает своей семье и общежитию №5 СПбГТИ(ТУ) за понимание и терпение.