

УДК 541: 537

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

**ИЗМЕРЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ И КОНСТАНТЫ
ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ
МЕТОДОМ ЯМР**

Предложены методы определения намагниченности и константы эффективного поля магнитной жидкости по химическим сдвигам сигналов ЯМР протонов в образцах, имеющих форму цилиндра и шара.

ВВЕДЕНИЕ

Феррожидкости — коллоидные растворы наночастиц магнетита, впервые были разработаны в программах НАСА для создания подвижных герметичных уплотнений и систем подачи топлива в условиях невесомости [1]. В дальнейшем они нашли применения во многих областях техники: для герметизации валов, сепарации, создания тепловых машин, получения изображений, для смазки, полировки, в датчиках вращения, наклона, ускорения, в оптических затворах и усилителях света, в ультразвуковых дефектоскопах, в медицине. Различные области применения требуют создания феррожидкостей с разными свойствами, поэтому разработка новых физических способов технологического контроля феррожидкостей является актуальной. Особенно актуальны способы на основе ЯМР, т. к. они могут быть использованы в наномедицине [2, 3] для контроля при помощи ЯМР-томографии перемещения в организме магнитных лекарств.

Основным свойством магнитной жидкости, используемым при ее практическом применении, является ее взаимодействие с магнитным полем, определяемое величиной намагниченности. Наиболее распространенные способы измерения намагниченности — метод магнитных весов Гуи [4] и электромагнитный метод [5–7] — в случае магнитных жидкостей имеют существенные недостатки.

Метод Гуи основан на измерении силы, действующей на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле. При этом в случае магнитных жидкостей возникают систематические ошибки, вызванные магнитофорезом и отличием действующего на коллоидные частицы внутреннего магнитного поля от внешнего, напряженность которого используется при расчете силы. В методе ЯМР образец находится в однородном магнитном поле, что исключает магнитофорез, а ошибка, вызванная неопределенностью напряженности внутреннего поля, устраняется тем, что при измерении намагниченности определяются напряженности

и внешнего, и внутреннего полей. По различию этих полей, кроме напряженности, можно находить константу эффективного поля, которая характеризует структуру магнитной жидкости. Метод Гуи определять эту характеристику не позволяет.

Электромагнитный метод основан на увеличении индуктивности соленоида при внесении в него образца магнитной жидкости. При этом измеряется динамическая магнитная восприимчивость с относительной погрешностью, составляющей 6–7% [5]. Для определения статической восприимчивости, которая определяет эксплуатационные свойства жидкости, динамическую восприимчивость измеряют при нескольких разных частотах и производят экстраполяцию к нулевой частоте. Для определения намагниченности находят зависимость дифференциальной статической магнитной восприимчивости от напряженности внешнего магнитного поля и производят численное интегрирование [5]. Константа эффективного поля при использовании индукционного метода находится путем экстраполяции зависимостей магнитной восприимчивости от температуры, снятых при разных концентрациях твердой фазы. Таким образом, определение намагниченности и константы эффективного поля электромагнитным методом производится косвенно с использованием сложных измерительно-вычислительных процедур, что увеличивает возможность ошибки и недостоверность результата.

Метод ЯМР позволяет прямое определение этих параметров по сдвигу сигнала ЯМР. Важной особенностью метода ЯМР является малый объем образца, составляющий доли миллилитра, в то время как в известных методах требуется образец объемом десятки миллилитров. Это актуально вследствие высокой стоимости магнитных жидкостей.

СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Применение ЯМР для измерения намагниченности магнитной жидкости основано на том, что при помещении образца жидкости в магнитное

поле с напряженностью H , напряженность магнитного поля внутри жидкости H_0 отличается от H на величину, пропорциональную намагниченности J [5–9]: $H_0 = H + (\lambda - N)J$, где λ — константа эффективного поля, N — размагничивающий фактор, зависящий от формы образца. В ЯМР-спектрометрах можно поддерживать постоянной частоту переменного поля f_0 , а напряженность внешнего магнитного поля H менять с помощью развертки. При этом максимум сигнала ЯМР регистрируется всегда при одной и той же напряженности внутреннего поля $H_0 = \frac{f_0}{\gamma}$, где $\gamma = 53.5 \text{ Гц} \cdot \text{м/А}$ — гиромагнитное отношение протонов, и некоторой резонансной напряженности внешнего поля $H = H_m = \frac{f_0}{\gamma} + (N - \lambda)J$, зависящей от J . Неизменность H_0 обеспечивает постоянство функции Ланжевена при измерениях намагниченности, проводимых в слабых полях.

Сдвиг резонансной напряженности внешнего поля H_m в магнитной жидкости относительно напряженности внутреннего поля H_0 ($\Delta = H_m - H_0$) суммируется из сдвига Δ_T , вызванного намагниченностью J_T , создаваемой в растворе твердой фазой, и сдвига Δ_p , вызванного намагниченностью растворителя. В магнитных жидкостях интересно определение сдвига Δ_T , вызванного намагниченностью J_T :

$$\Delta_T = \Delta - \Delta_p = (N - \lambda)J_T. \quad (1)$$

Сдвиг Δ_T можно находить, измеряя независимо суммарный сдвиг Δ в магнитной жидкости и сдвиг Δ_p в чистом растворителе относительно какого-либо общепринятого стандарта, например $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, в котором принимается $\Delta = 0$. Намагниченность J_T можно находить по формуле (1), для этого нужно знать зависимость λ от J_T и N . Ее можно определить из опыта.

ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТЫ

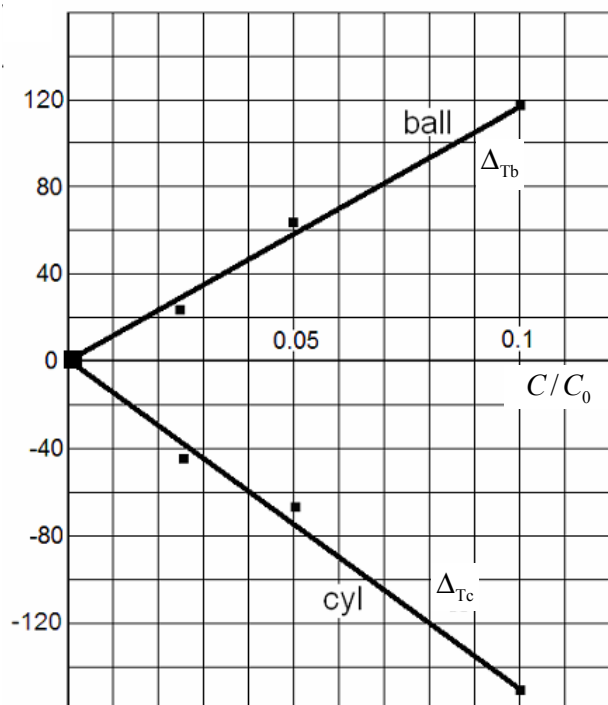
Исследование зависимости константы эффективного поля от концентрации магнитной жидкости

Для проведения экспериментальных исследований был применен серийный импульсный ЯМР-спектрометр С-200 фирмы Bruker со сверхпроводящим соленоидом, имеющий фиксированную

частоту $f_0 = 200 \text{ МГц}$. Регистрировался сигнал свободной индукции протонов с последующим фурье-преобразованием. Использованная магнитная жидкость — коллоидный раствор в воде частиц магнетита размером около 10 нм со стабилизатором на основе олеиновой кислоты. Исследовалась зависимость Δ от объемной концентрации C твердой фазы. Нужное значение C получали путем разбавления водой исходной магнитной жидкости, концентрацию которой C_0 измерили весовым методом. Взяли образец объемом 5 мл, высушили, прокалили при 500°C и взвесили. В результате нашли весовую концентрацию твердой фазы $C_0 = 14.2\%$. Приняв плотность магнетита $5.3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, нашли объемную концентрацию твердой фазы $C_0 = 2.7 \text{ об.}\%$.

В Приложении на рис. П1, П2 приведены огибающие сигналов ЯМР магнитной жидкости и растворителя, полученные с образцами в виде длинного цилиндра с осью, параллельной вектору напряженности поля $\mathbf{H}$ (рис. П1), и шара (рис. П2). По горизонтальной оси отложены значения Δ в единицах ppm ($1 \text{ ppm} = 3.74 \text{ А/м}$). За нуль принято значение Δ для $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

$$\Delta_T = \Delta - \Delta_p$$



Экспериментальная зависимость сдвигов Δ_{Tc} и Δ_{Tb} максимумов сигнала ЯМР магнитной жидкости от концентрации C твердой фазы при цилиндрической (cyl) и шаровой (ball) формах образца

На рисунке в тексте приведены полученные из результатов, отображенных в Приложении на рис. П1 и П2, зависимости значений $\Delta_T = \Delta - \Delta_p$, при которых наблюдаются максимумы сигналов ЯМР от относительных объемных концентраций твердой фазы C/C_0 в магнитной жидкости при цилиндрическом (Δ_{Tc}) и шаровом (Δ_{Tb}) образцах. Линейность зависимостей Δ_{Tc} и Δ_{Tb} от C на рисунке, согласно (1), говорит о независимости λ от J_T . Это согласуется с теорией [5].

Исследование зависимости константы эффективного поля от размагничивающего фактора образца

По результатам, приведенным на рисунке, оценим λ . Значения Δ_{Tc} получены с цилиндрическим образцом, имеющим $N = 0$ [10]. В этом случае из (1) следует

$$\lambda = -\frac{\Delta_{Tc}}{J_T}. \quad (2)$$

Намагниченность J_T при объемной концентрации C твердой фазы можно оценить по формуле

$$J_T = P_m J_0 C, \quad (3)$$

где $J_0 = 4.5 \cdot 10^5$ А/м — намагниченность материала частиц (магнетита); $P_m = 0.67$ — содержание магнитной составляющей в твердой фазе, полученное ниже. Из (2) и (3):

$$\lambda = -\frac{\Delta_{Tc}}{P_m J_0 C}. \quad (4)$$

Из графика на рисунке: $\frac{\Delta_{Tc}}{C} = -\frac{1510}{C_0} \frac{A}{m}$. Подставив это значение и остальные параметры в (4), получаем для $N = 0$ — $\lambda = 0.186$.

Значения Δ_{Tb} на рисунке получены с шаровым образцом, имеющим $N = 1/3$ [10]. В этом случае из (1):

$$\lambda = \frac{1}{3} - \frac{\Delta_{Tb}}{P_m J_0 C}. \quad (5)$$

Из графика на рисунке: $\frac{\Delta_{Tb}}{C} = \frac{1190}{C_0} \frac{A}{m}$. Подставив это значение и остальные параметры в (5), находим для $N = \frac{1}{3}$ — $\lambda = 0.187$.

Сравнив значения λ , полученные при $N = 0$

и $N = \frac{1}{3}$, можно сделать вывод, что λ не зависит от N .

Определение намагниченности и константы эффективного поля

Независимость значения λ в формуле (1) от намагниченности жидкости и размагничивающего фактора образца позволяет, измеряя смещение Δ_T с цилиндрическим датчиком ($\Delta_{Tc} = -\lambda J_T$) и с шаровым датчиком ($\Delta_{Tb} = (1/3 - \lambda) J_T$), находить намагниченность по формуле

$$J_T = 3(\Delta_{Tb} - \Delta_{Tc}). \quad (6)$$

Например, из графика на рисунке при $C = 0.1 \cdot C_0 = 0.27$ об.% — $\Delta_{Tb} - \Delta_{Tc} = 270$ А/м. Подставив это значение в (6), получаем $J_T = 810$ А/м. Из (2), (6) константу эффективного поля можно находить по формуле

$$\lambda = \frac{\Delta_{Tc}}{3(\Delta_{Tc} - \Delta_{Tb})}.$$

При этом, из данных рисунка:

$$\lambda = \frac{1510}{3(1510 + 1190)} = 0.186.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, измеряя различие сдвигов резонансного внешнего поля H_m относительно

$H_0 = \frac{f_0}{\gamma}$ в сферическом и цилиндрическом образцах, можно определять намагниченность, создаваемую твердой фазой магнитной жидкости. Учитывая простоту расчетной формулы (6) и высокую точность частотных измерений, можно утверждать, что других методов, позволяющих производить измерения намагниченности со сравнимой точностью нет.

С высокой точностью весовым или химическим методом можно находить концентрацию C твердой фазы. Зная C и определив по формуле (6) намагниченность J_T , можно найти содержание маг-

нитной составляющей в твердой фазе $P_m = \frac{J_T}{J_0 \cdot C}$.

В частности, из полученных выше экспериментальных значений $C = 0.27$ об.% и $J_T = 810$ А/м находим значение $P_m = 0.67$, которое соответствует

размеру частиц равному 10 нм [8]. При размерах частиц 5 и 15 нм параметр P_m имеет значения соответственно 0.5 и 0.8 [8]. Поэтому, измеряя P_m ,

можно оценивать размеры наночастиц магнетита, что является актуальным для нанотехнологий [11].

Приложение. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАПИСИ СИГНАЛОВ ЯМР МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

На записях 1 ppm = 3.74 А/м. За нуль принято значение Δ для $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

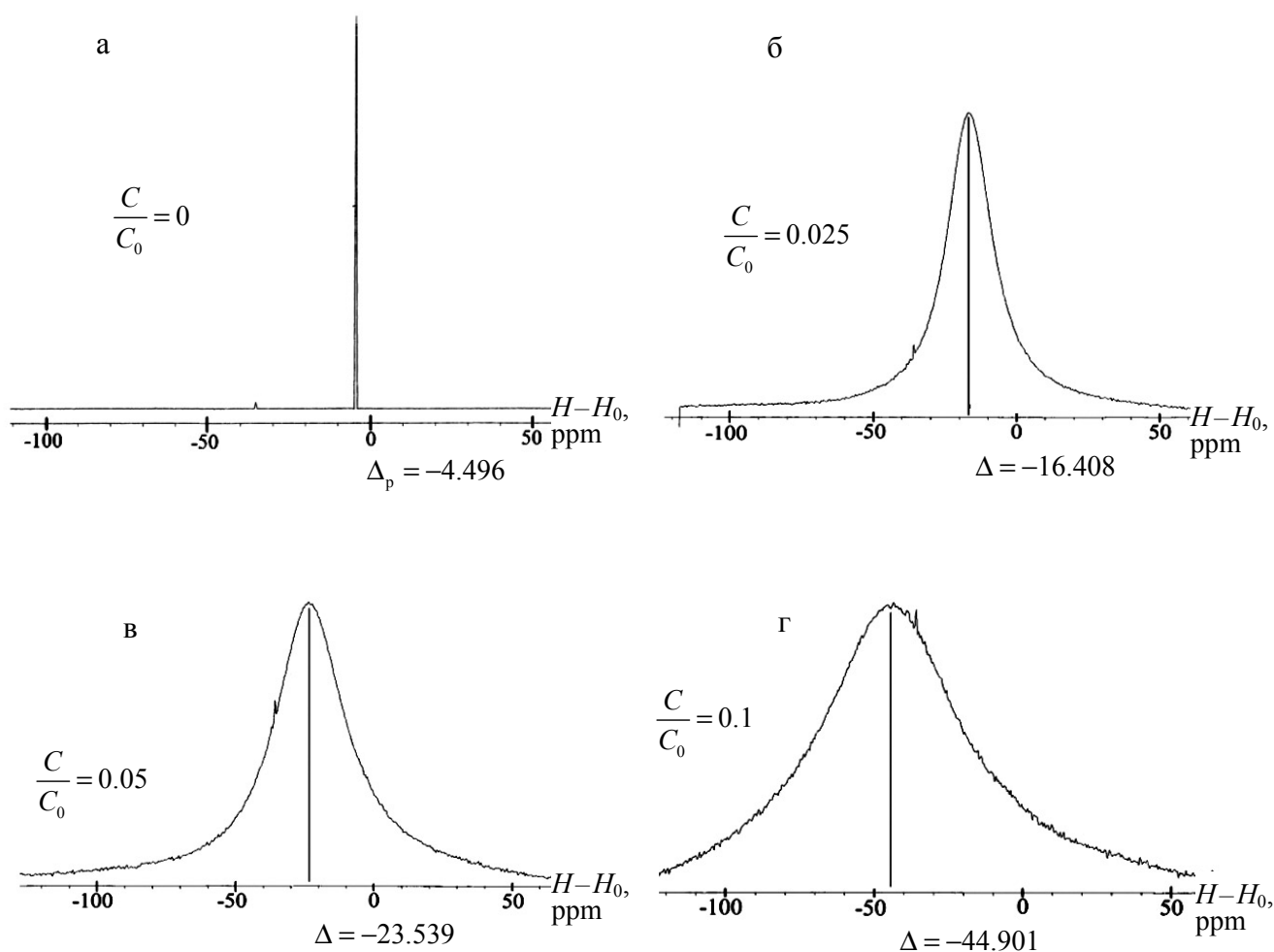


Рис. П1. Записи сигналов ЯМР магнитной жидкости с цилиндрическим образцом при разных объемных концентрациях C твердой фазы. Значения $\frac{C}{C_0}$ указаны на рисунке

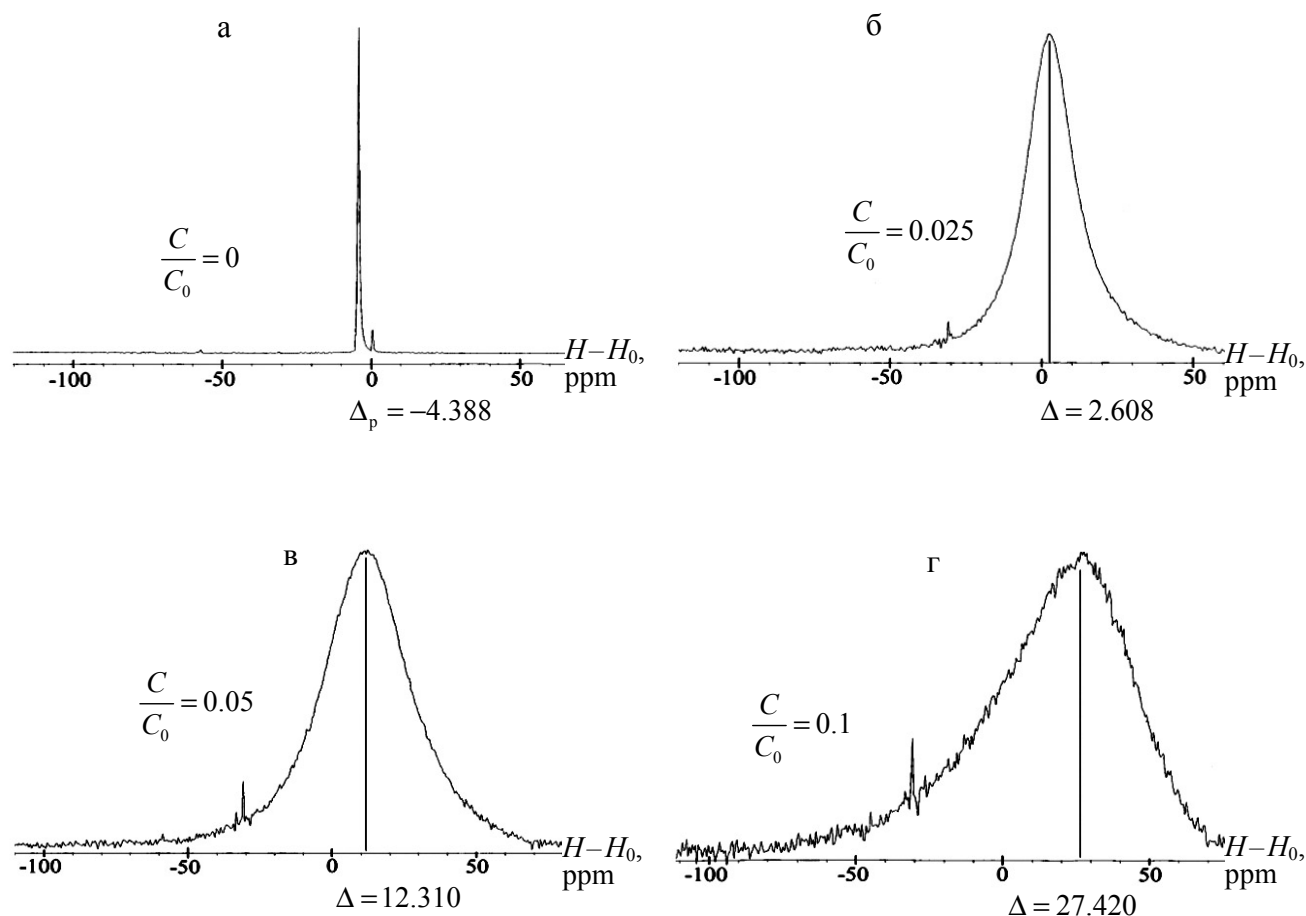


Рис. П2. Записи сигналов ЯМР магнитной жидкости с образцом в виде шара при объемной концентрации C твердой фазы. Значения $\frac{C}{C_0}$ указаны на рисунке

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 271 с.
2. Нанотехнологии. Азбука для всех / Ред. Ю.Д. Третьяков. М.: Физматлит, 2008. 368 с.
3. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.
4. Боровик Е.С., Ерёмченко В.В., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму. (3-е изд.) М.: Физматлит, 2005. 512 с.
5. Варламов Ю.Д. Магнитная восприимчивость магнитных жидкостей умеренных концентраций // Сб. "Теплофизические свойства индивидуальных веществ и растворов" / Ред. В.А. Груздева, Н.А. Рубцов. Новосибирск: ИТФ, 1986. 113 с.
6. Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Морозов К.И. // Магнитная гидродинамика. 1987. № 1. С. 37–43.
7. Диканский Ю.И. // Магнитная гидродинамика. 1982. № 3. С. 33–36.
8. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 289 с.
9. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цербер А.Б. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989. 386 с.
10. Арнольд Р.Р. Расчет и проектирование магнитных систем с постоянными магнитами. М.: Энергия, 1969. 184 с.
11. Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. М.: Физматлит, 2008. 414 с.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 28.02.2008.

MEASUREMENT OF MAGNETIZATION AND EFFECTIVE FIELD CONSTANT OF MAGNETIC LIQUID BY NMR METHOD

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

The Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

The methods for determination of magnetization and effective field constant of magnetic liquid by chemical signal shifts NMR protons in the samples having cylindrical and ball shapes have been proposed.