

УДК 541.537

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМАГНИТНЫХ КОНГЛОМЕРАТОВ В ЗОЛЯХ ПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

В статье исследована зависимость намагниченности золя парамагнитных наночастиц от времени с момента его помещения в магнитное поле. Показано, что после быстрого роста намагниченности она начинает медленно уменьшаться. Уменьшение объяснено образованием конгломератов наночастиц с антипараллельной взаимной ориентацией их магнитных моментов. Уменьшение намагниченности наблюдается при условии, что индукция внешнего магнитного поля превышает граничное значение, выше которого энергия магнитного момента наночастицы в магнитном поле становится больше энергии ее теплового движения.

Кл. сл.: парамагнитные наночастицы, аквазол, граничное магнитное поле, конгломераты, условие образования

ВВЕДЕНИЕ

Исследование структурирования наночастиц имеет практическое значение для контроля устойчивости магнитных жидкостей и получения веществ с анизотропными свойствами. В работе [1] показана возможность образования в парамагнитных золях и суспензиях конгломератов с антиферромагнитным характером взаимной ориентации магнитных моментов составляющих их частиц. В качестве критерия образования таких конгломератов предложено условие

$$J_s = \frac{3kT}{8P_0\mu_0}, \quad (1)$$

где J_s — намагниченность насыщения раствора, P_0 — магнитный момент частицы, k — постоянная Больцмана, T — температура, μ_0 — магнитная постоянная.

В настоящей работе образование немагнитных конгломератов наблюдалось в золе парамагнитных наночастиц при невыполнении условия (1).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовался аквазол частиц магнетита размером около 14 нм ($P_0 = 4.4 \cdot 10^{-19}$ А·м²) со стабилизатором на основе олеиновой кислоты при объемных концентрациях твердой фазы 2.7, 1.08, 0.54 %. Намагниченности насыщения образцов — 8000, 3200, 1600 А/м — не все удовлетворяют условию (1), согласно которому должно быть $J_s > 5500$ А/м.

Перемешанный образец раствора помещался в однородное внешнее магнитное поле с индукцией B_0 и через время t после этого измерялись индукция B и напряженность H магнитного поля внутри образца. Затем по формуле

$$J = \frac{B}{\mu_0} - H \quad (2)$$

определялась намагниченность J в момент t .

Для измерения B и H использовано то обстоятельство, что если в образце, помещенном во внешнее магнитное поле с индукцией B_0 , имеется узкая щель, параллельная B_0 , то в этой щели напряженность поля равна напряженности H внутри образца, а в щели, нормальной B_0 , индукция поля равна B [2]. Практически были применены два цилиндрических образца, расположенные параллельно B_0 ; напряженность поля H измерялась в щели между образцами, а индукция B — вблизи торца одного из образцов. Так как поля B и H могут быть слабыми и неоднородными, то для их измерения применен метод нутации [3]. В экспериментальной установке, описанной в [4], вода из водопровода пропускается между полюсами сильного магнита, где поляризуется, затем протекает через датчик для измерения B , через датчик для измерения H и поступает в датчик ЯМР, расположенный в однородном поле специального магнита, откуда сбрасывается в раковину. Сигнал в датчике ЯМР регистрируется измерителем магнитной индукции Ш1-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 в качестве примера приведена экспериментальная зависимость намагниченности J от времени t при $B_0 = 80.5$ мТл и концентрации твердой фазы $C = 1.08$ об. %. Можно убедиться, что с ростом t измеряемое значение намагниченности с постоянной времени τ порядка 10 мин уменьшается от начального максимального значения J_1 до стабильного минимального значения J_2 . При перемешивании раствора намагниченность вновь возрастает от значения J_2 до первоначального значения J_1 .

Изменение намагниченности $\Delta J = J_2 - J_1$ зависит от индукции внешнего магнитного поля B_0 . Эта зависимость при трех концентрациях C приведена на рис. 2. Из нее видно, что имеется граничное значение индукции внешнего поля $B_{гр}$, ниже которого ΔJ становится пренебрежимо малым. Это значение $B_{гр} \approx 10$ мТл. Оно характерно тем, что при $B_0 = B_{гр}$ энергия магнитного момента наночастицы в магнитном поле $P_0 B_{гр} \approx kT$. (Конкретно, подставив $P_0 = 4.4 \cdot 10^{-19}$ Дж/Тл и $B_{гр} = 10^{-2}$ Тл, находим $P_0 B_{гр} = 4.4 \cdot 10^{-21}$ Дж, а подставив $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К и $T = 293$ К, находим $kT = 4.0 \cdot 10^{-21}$ Дж).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Уменьшение равновесной намагниченности J после помещения золя в сильное магнитное поле можно объяснить несколькими причинами.

1. При намагничивании выделяется тепловая энергия, которая приводит к повышению средней температуры золя, что по закону Кюри вызывает уменьшение J .

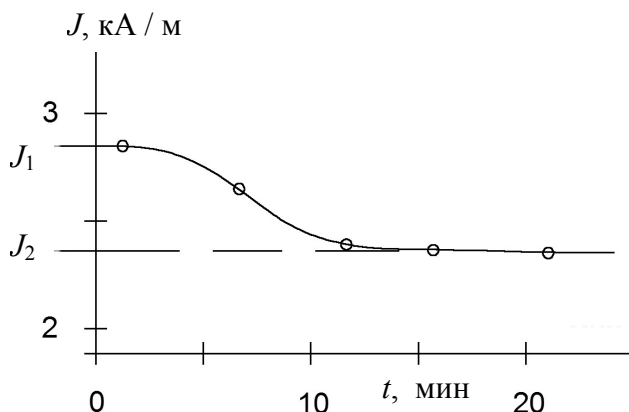


Рис. 1. Зависимость намагниченности J от времени t . J_1 и J_2 — начальное и конечное значения равновесной намагниченности

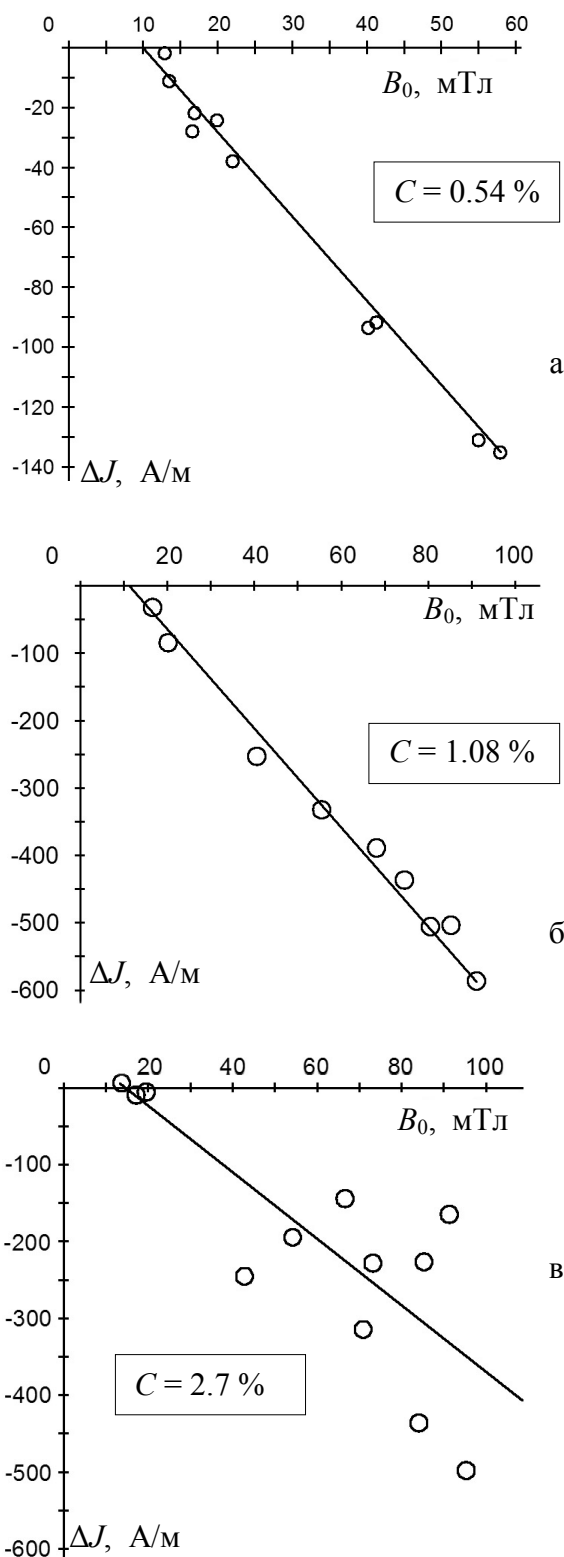


Рис. 2. Экспериментальная зависимость изменения намагниченности $\Delta J = J_2 - J_1$ от индукции внешнего магнитного поля B_0 при трех концентрациях наночастиц $C = 0.54$ (а); 1.08 (б); 2.7 об. % (в)

2. После установления равновесной намагниченности J_1 с постоянной времени τ образуются объединения наночастиц, часть из которых имеет противоположное направление взаимной ориентации их магнитных моментов, что приводит к уменьшению J до значения J_2 .

Количественная оценка выделяющейся теплоты намагничивания показывает, что она недостаточна для заметного изменения температуры золя. В то же время из результатов работы [4] следует факт образования немагнитных конгломератов наночастиц при намагничивании золя. Поэтому более вероятно, что уменьшение намагниченности J , наблюдаемое в настоящей работе, является следствием образования конгломератов. На структурный характер процесса уменьшения J указывают также большая величина τ и влияние перемешивания. Объяснить наличие граничного значения магнитной индукции $B_{гр}$ можно влиянием магнитного поля на пространственную ориентацию магнитных моментов. Образование структуры связано с диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов наночастиц. Энергия этого взаимодействия зависит от взаимной ориентации магнитных моментов. Энергия связи двух частиц имеет максимумы при параллельной и антипараллельной взаимной ориентации их магнитных моментов, причем в первом случае она больше, чем во втором. В слабом внешнем магнитном поле, когда $B_0 < kT / P_0$, пространственная ориентация магнитных моментов наночастиц является случайной, поэтому встречи наночастиц с параллельной или антипараллельной ориентацией их магнитных моментов реализуются редко, в результате объединения наночастиц в заметном количестве не образуются. При увеличении индукции внешнего поля, когда начинает выполняться условие $B_0 > kT / P_0$, магнитные моменты наночастиц ориентируются параллельно или антипараллельно B_0 . При этом в слабом поле примерно у половины встретившихся наночастиц магнитные моменты параллельны, и они образуют объединения с магнитными моментами, равными сумме магнитных моментов входящих в них наночастиц. Это на намагниченность раствора не влияет. У второй половины встретившихся наночастиц магнитные моменты антипараллельны, и они образуют объединения с магнитными моментами, равными разности магнитных моментов входящих в них наночастиц. Такие объединения приводят к уменьшению намагниченности раствора. В связи с тем что из-за малой энергии связи они образуются с меньшей вероятностью, чем первые, относительное уменьшение J составляет не более 30 %. При индукции внешнего магнитного поля $B_0 \gg B_{гр}$, когда у большинства наночастиц магнитные моменты ориентированы взаимно парал-

лельно, уменьшение намагниченности может происходить в результате образования цепочечных конгломератов с замкнутым магнитным потоком, например колец. В слабом магнитном поле такой механизм тоже может действовать. При этом наличие $B_{гр}$ объясняется тем, что при $B_0 < B_{гр}$, когда направления магнитных моментов наночастиц хаотичны, цепочечные конгломераты не образуются.

Согласно приведенным моделям, условие уменьшения $J - P_0 B_0 \geq kT$, откуда $B_{гр} = kT / P_0$, что соответствует опытному значению $B_{гр} \approx 10$ мТл. На рис. 2 видно, что значение $B_{гр}$ зависит от C (при увеличении C в 5 раз, $B_{гр}$ возрастает на 20 %). Увеличение $B_{гр}$ с ростом C можно объяснить тем, что дезориентирующее влияние теплового движения наночастиц возрастает при увеличении числа соударений между ними, которое пропорционально C , и для образования конгломератов увеличение дезориентирующего влияния теплового движения должно быть скомпенсировано увеличением индукции ориентирующего магнитного поля. Слабая зависимость $B_{гр}$ от C показывает, что основную роль в нарушении ориентации магнитных моментов наночастиц относительно направления, коллинеарного индукции внешнего магнитного поля, при $B_0 < B_{гр}$ играют не взаимные столкновения наночастиц, а их вращательное броуновское движение, или неелевские процессы. В то же время в согласии с предлагаемой концепцией при $B_0 > B_{гр}$ частота столкновений наночастиц влияет на процесс образования немагнитных конгломератов, на что указывает зависимость наклона прямых на рис. 2 от концентрации C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вышеприведенные результаты позволяют сделать предположение, что уменьшение J , сопровождающее образование конгломератов с антипараллельной взаимной ориентацией магнитных моментов наночастиц, может служить индикатором структурирования раствора и что условием структурирования является $B_0 > kT / P_0$. Можно также предположить, что аналогичное условие действует при образовании структуры наночастиц в электрическом поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бибик Е.Е. Реология магнитных систем. Л.: Изд. ЛГУ, 1981. 170 с.
2. Калашиников С.Г. Электричество. М.: Наука, 1985. 576 с.
3. Жерновой А.И. Измерения магнитных полей методом нутации. Л.: Энергия, 1979. 104 с.

4. Жерновой А.И., Наумов В.Н., Рудаков Ю.Р. // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 3. С. 27–30.

Контакты: Жерновой Александр Иванович, azhspsb@rambler.ru

Санкт-Петербургский государственный технологический институт /технический университет/

Материал поступил в редакцию 20.12.2010.

INVESTIGATION BY MEANS OF THE NMR METHOD OF FORMATION CONDITIONS FOR NONMAGNETIC CONGLOMERATES IN COLLOID SOLUTIONS OF PARAMAGNETIC NANOPARTICLES

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

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

The dependence of magnetization colloid solution of paramagnetic particles J on time, when solution is placed in magnetic field, with induction B_0 , was investigated. After quick increase of induction to B_0 magnetization increases, further if $B_0 > B_{rp}$ magnetization decreases with $\tau \sim 10$ min. The effect is explained by the formation of nanoparticles conglomerates with antiferromagnetic character of relative orientation of their magnetic moments. The value B_{rp} contents of the condition $P_0 B_{rp} \approx kT$, where P_0 — magnetic moment of nanoparticles, T — temperature of sample. The reducing of magnetization is observed on the stipulation that the induction of the external magnetic field exceeds the boundary value, above which the energy of the magnetic moment of a nanoparticle in the magnetic field becomes more than the energy of its thermal movement.

Keywords: paramagnetic nanoparticles, aquasol, magnetic field, conglomerate, condition of formation