

УДК 541.537

© А. И. Жерновой, С. В. Дьяченко

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ ПО ЗНАЧЕНИЯМ ИХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ

В результате экспериментального исследования кривых намагничивания двух магнитных жидкостей методом ЯМР было получено, что функция распределения наночастиц по значениям их магнитных моментов P в диапазоне $4.5 \cdot 10^{-19} < P < 12 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ пропорциональна $1/P$, т. е. растет при уменьшении P . Этот результат не противоречит экспериментальным функциям распределения наночастиц по размерам, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии при размерах наночастиц, превышающих 9 нм.

Кл. сл.: магнитная жидкость, магнитный момент наночастицы, дисперсия магнитных моментов, функция распределения

ВВЕДЕНИЕ

Магнитный момент P наночастицы в магнитной жидкости является важной характеристикой, определяющей ее магнитные свойства. Его можно измерить по наклону начального и конечного участков кривой намагничивания [1]. Однако если в жидкости имеется дисперсия магнитных моментов наночастиц, то результат таких измерений становится неоднозначным. При этом наиболее полную информацию о магнитных моментах наночастиц дает функция распределения наночастиц по значениям их магнитных моментов $f(P)$. Методов экспериментального определения функции $f(P)$ в настоящее время не существует. Имеются работы, в которых $f(P)$ задают эмпирически в виде логнормальной или гамма-функции с несколькими неизвестными параметрами, которые определяют, рассчитывая с учетом $f(P)$ кривую намагничивания и сравнивая расчетную кривую с экспериментальной. При таком подходе полученная функция $f(P)$ является субъективной, т. к. ее вид зависит от выбранной модели межчастичных взаимодействий. Для того чтобы функция распределения была объективной, ее нужно определять экспериментально. В работе [2] был предложен метод определения магнитного момента наночастиц в магнитной жидкости методом ЯМР по двум экспериментальным точкам кривой намагничивания, одна из которых выбирается в начале кривой, где выполняется закон Кюри, а вторая в средней части кривой, где закон Кюри не выполняется. Проверка метода показала, что при малой дисперсии магнитных моментов наночастиц независимо от выбранной второй точки кривой намагничивания он дает

практически одно и то же значение P . Однако при наличии в магнитной жидкости заметной дисперсии магнитных моментов наночастиц полученные с помощью предложенного метода значения P зависят от выбранной второй точки кривой намагничивания. Настоящая работа посвящена исследованию возможностей использования этой зависимости для определения функции распределения наночастиц по величинам их магнитных моментов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальная установка аналогична описанной в работе [1]. Исследуемая магнитная жидкость заполняет два цилиндрических контейнера, расположенные нормально индукции внешнего магнитного поля B_0 на расстоянии 3 мм друг от друга. В щели между контейнерами и вблизи боковой поверхности одного из них помещены датчики ЯМР (датчики нутации [3]) для измерения соответственно напряженности H и индукции B магнитного поля внутри магнитной жидкости. Для определения магнитного момента наночастиц P выбирают две точки кривой намагничивания. Первую точку выбирают при малой индукции внешнего магнитного поля B_0 , на начальном участке кривой намагничивания, где выполняется закон Кюри. Датчиками ЯМР измеряют напряженность H_1 и индукцию B_1 магнитного поля внутри жидкости, определяют напряженность намагничивающего поля $H_{н1} = (B_1/\mu_0)$ и находят начальную магнитную восприимчивость $\chi_1 = (1 - (H_1/H_{н1}))$, которая связана с намагниченностью насыщения жидкости и магнитным моментом наночастиц выражением

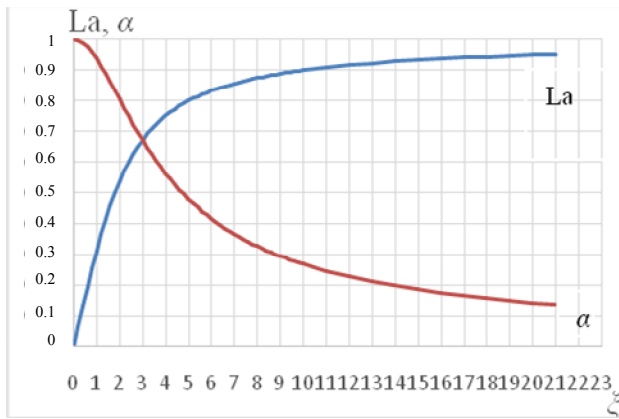


Рис. 1. Теоретическая зависимость параметра α и функции Ланжевена от параметра ζ

$\alpha_1 = M_n P \mu_0 / 3kT$. Вторую точку кривой намагничивания выбирают на участке с большей индукцией внешнего магнитного поля B_0 , где закон Кюри не выполняется. Датчиками ЯМР измеряют напряженность H_2 и индукцию B_2 магнитного поля внутри жидкости, находят напряженность намагничивающего поля $H_{n2} = (B_2/\mu_0)$ и определяют магнитную восприимчивость $\alpha_2 = (1 - (H_2/H_{n2}))$, которая связана с намагниченностью насыщения жидкости и магнитным моментом наночастиц выражением $\alpha_2 = M_n La(\zeta_2)/H_{n2}$, где $La(\zeta_2)$ — функция Ланжевена, $\zeta_2 = (P \mu_0 H_{n2}/kT)$ — параметр Ланжевена в выбранной второй точке кривой намагничивания. Отношение магнитных восприимчивостей обозначим символом α . Этот параметр зависит от ζ_2 : $\alpha(\zeta_2) = \alpha_2/\alpha_1 = 3 La(\zeta_2) / \zeta_2$ — поэтому, определив из опыта α , можно найти ζ_2 . Расчетные зависимости параметра α и функции La от ζ при-

ведены на графике рис. 1. Определив из графика рис. 1 соответствующее полученному экспериментально параметру α значение ζ_2 , находим магнитный момент $P = \zeta_2 kT / \mu_0 H_{n2}$, а определив из этого же графика значение функции Ланжевена $La(\zeta_2)$, находим намагниченность насыщения $M_n = M_2 / La(\zeta_2)$. В качестве объектов исследования для сравнения были применены две магнитные жидкости. Жидкость 1 — ранее исследованная в работах [1, 2], у которой не было заметного различия магнитных моментов, измеренных на начальном и конечном участках кривой намагничивания, что говорит о малой дисперсии, и специально приготовленная магнитная жидкость 2, у которой эти магнитные моменты заметно различались, что говорит о большой дисперсии. На рис. 2, 3 приведены зависимости полученных по двум точкам кривой намагничивания значений магнитных моментов наночастиц и намагниченностей насыщения жидкостей от напряженности намагничивающего поля H_{n2} в выбранной точке 2. Видно, что с ростом H_{n2} измеренные значения P уменьшаются, а измеренные значения M_n увеличиваются. Для жидкости 1 относительные различия измеренных значений M_n и P составляют соответственно 20 % и 26 %, а для жидкости 2 соответственно 50 % и 75 %, т. е. в 2.5 раза больше. Большая зависимость M_n и P от H_{n2} у жидкости 2 подтверждает, что она вызвана дисперсией магнитных моментов наночастиц. Это дает предпосылку по различию значений P и M_n , полученных при разных напряженностях поля H_{n2} , оценивать дисперсию магнитных моментов наночастиц в магнитной жидкости.

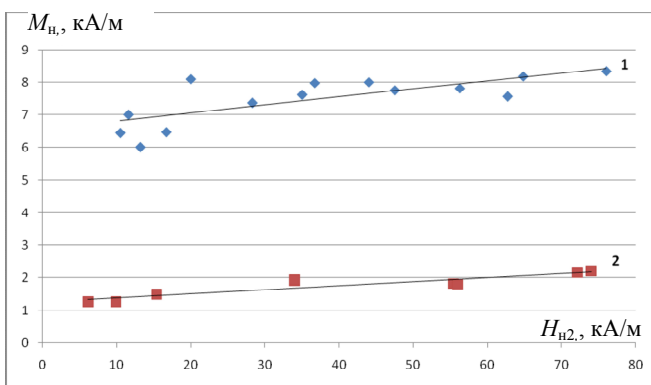


Рис. 2. Экспериментальные зависимости измеренных предлагаемым методом значений M_n от напряженности намагничивающего поля H_{n2} в выбранной второй точке кривой намагничивания. Кривая 1 — жидкость 1; кривая 2 — жидкость 2

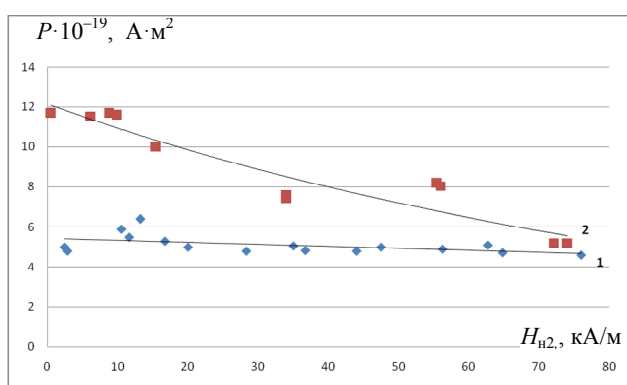


Рис. 3. Экспериментальные зависимости измеренных значений P от напряженности намагничивающего поля H_{n2} в выбранной второй точке кривой намагничивания. Кривая 1 — жидкость 1; кривая 2 — жидкость 2

ОБЪЯСНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСИИ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ НАНОЧАСТИЦ НА ВИД КРИВЫХ, ПРИВЕДЕННЫХ НА РИС. 2 И 3

Предположим, что в растворе есть два сорта наночастиц: частицы 1 с большим магнитным моментом P_1 и частицы 2 с меньшим магнитным моментом P_2 , — создающих близкие по величине намагниченности насыщения M_{n1} и M_{n2} . Частицы 1 имеют кривую намагничивания, расположенную левее, чем кривая частиц 2, поэтому на начальном участке кривой намагничивания раствора вклад в суммарную намагниченность $M = M_1 + M_2$ больше от частиц 1, а на участке кривой ближе к насыщению вклады от частиц 1 и 2 сближаются. В связи с этим определения магнитного момента P по намагниченностям M с использованием вторых точек, расположенных на разных участках кривой намагничивания, дают разный результат: при увеличении напряженности H_{n2} измеряемое значение P уменьшается от $P_{\max} \approx P_1$ до $P_{\min} \approx (P_1 + P_2)/2$. При использовании двух точек кривой намагничивания намагниченность насыщения находится по формуле $M_n = M / \text{La}(\xi)$. В левой части кривой намагничивания намагниченность M создается преимущественно частицами с P_1 , у которых при заданной напряженности H_{n2} значения ξ и $\text{La}(\xi)$ больше, а вклад в намагниченность частиц с P_2 меньше, т. к. у них значения ξ и $\text{La}(\xi)$ меньше, поэтому измеряемое значение $M_n \approx M_1$ меньше истинного значения $M_n = M_{n1} + M_{n2}$. С ростом H_{n2} значения $\text{La}(\xi_1)$ и $\text{La}(\xi_2)$ сближаются, приближаясь к 1, поэтому вклад в M_n частиц с P_2 приближается к вкладу частиц с P_1 и измеряемое значение M_n приближается к значению $M_{n1} + M_{n2}$. Таким образом, с ростом напряженности магнитного поля H_{n2} измеряемая по двум точкам кривой намагниченность насыщения меняется от минимального значения

числения $M_{n,\min} \approx M_{n1}$ до максимального значения $M_{n,\max} \approx M_{n1} + M_{n2}$. Значит, рост измеряемого значения M_n с ростом H_{n2} характеризует вклад в намагниченность насыщения жидкости частиц с малым магнитным моментом $(M_{n,\max} - M_{n,\min}) \approx M_2$. В рассматриваемой модели количества частиц с магнитными моментами P_1 и P_2 — $N_1 = (M_{n1} / P_1)$ и $N_2 = (M_{n2} / P_2)$. Поэтому, используя полученные экспериментально результаты, эти величины можно оценивать по формулам: $N_1 = M_{n,\min} / P_1$, $N_2 = (M_{n,\max} - M_{n,\min}) / P_2$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО МАГНИТНЫМ МОМЕНТАМ

При непрерывном распределении частиц по значениям P функция распределения $f(P) = dN/dP$, где $dN(P)$ — число частиц с магнитным моментом от P до $P + dP$. Используя связь $dN = dM_n / P$, можно написать

$$f(P) = (dM_n / dP) / P. \quad (1)$$

Определяемые в выбранной второй точке кривой намагничивания значения намагниченности насыщения M_n и магнитного момента P однозначно связаны между собой, т. к. они рассчитываются по одним и тем же значениям α_1 , α_2 , H_{n2} , ξ_2 . Поэтому их производная является однозначной. Из экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 4, 5, видно, что в исследованном диапазоне магнитных моментов у обеих жидкостей производные dM_n / dP от P практически не зависят. Поэтому в выражении (1) производную dM_n / dP можно заменить на коэффициент K . В результате получаем функцию распределения:

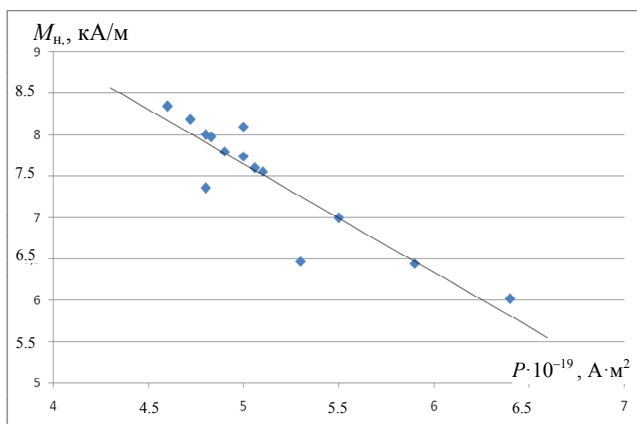


Рис. 4. Экспериментальная зависимость измеренных значений M_n от измеренных значений P для жидкости 1

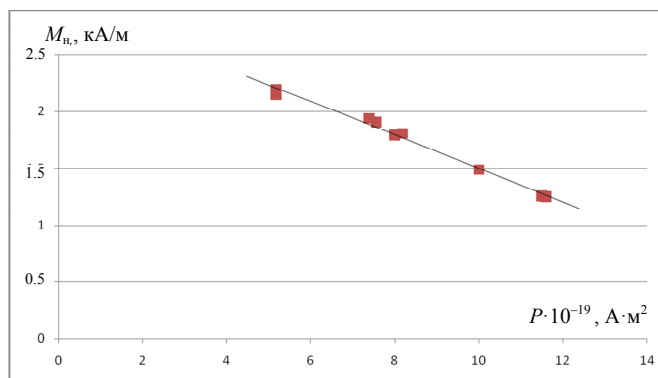


Рис. 5. Экспериментальная зависимость измеренных значений M_n от измеренных значений P для жидкости 2

$$f(P) = K / P, \quad (2)$$

где коэффициент K должен удовлетворять условию нормировки

$$\int_{P_{\min}}^{P_{\max}} f(P) dP = 1.$$

Подставив $f(P)$ из (2) и произведя интегрирование, получаем $K \ln(P_{\max} / P_{\min}) = 1$, откуда $K = (\ln(P_{\max} / P_{\min}))^{-1}$. В результате функция распределения:

$$f(P) = \frac{1}{P \ln \left(\frac{P_{\max}}{P_{\min}} \right)}. \quad (3)$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА И КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ С МАГНИТНЫМИ МОМЕНТАМИ В ДИАПАЗОНЕ $4.5 \cdot 10^{-19} < P < 12 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$

Используя функцию распределения (3), можно найти выражение для среднего значения магнитного момента

$$P_{\text{ср}} = \int_{P_{\min}}^{P_{\max}} P \cdot f(P) dP = \int_{P_{\min}}^{P_{\max}} \left(\ln \left(\frac{P_{\max}}{P_{\min}} \right) \right)^{-1} dP = \frac{(P_{\max} - P_{\min})}{\ln \left(\frac{P_{\max}}{P_{\min}} \right)}. \quad (4)$$

Пользуясь выражением (4), из графиков рис. 3 находим $P_{\text{ср}}$. Для жидкости 1 получаем $P_{\text{ср}} = (5.5 - 4.8) / \ln(5.5 / 4.8) = 5.14 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$. Это значение не противоречит полученному в работе [1] по наклону начального и конечного участков кривой намагничивания. Для жидкости 2 получаем $P_{\text{ср}} = (12 - 5.3) / \ln(12 / 5.3) = 8.2 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$. Концентрацию магнитных наночастиц можно оценить по формуле $N = M_{\text{н, макс}} / P_{\text{ср}}$, взяв значения $M_{\text{н, макс}}$ из рис. 2. Для жидкости 1 получаем $N = 8.2 \cdot 10^3 / 5.14 \cdot 10^{-19} = 1.6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-1}$, для жидкости 2 получаем $N = 2.2 \cdot 10^3 / 8.2 \cdot 10^{-19} = 0.27 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная методом ЯМР экспериментальная функция распределения ферромагнитных наночастиц по значениям их магнитных моментов P характерна тем, что в исследованном диапазоне зна-

чений P ($4.5 \cdot 10^{-19} < P < 12 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$) она пропорциональна $1 / P$, т. е. уменьшается при увеличении P . Сравним полученный результат с экспериментальными функциями распределения наночастиц по размерам d , найденными с помощью электронной микроскопии [4]. Эти функции уменьшаются с увеличением d при $d > 9 \text{ нм}$, что соответствует результатам, полученным в настоящей работе, т. к. у наночастиц, имеющих магнитные моменты в исследуемом в ней диапазоне, расчетный размер магнитного ядра $d > 12 \text{ нм}$. Исследование методом ЯМР функции распределения $f(P)$ при меньших P и ее сравнение с измеренной методом электронной микроскопии функцией распределения $f(d)$ позволит экспериментально оценивать граничное значение d , ниже которого частица становится немагнитной. Для исследования методом ЯМР функции распределения $f(P)$ при $P < 4.5 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ нужно увеличить напряженность намагничивающего поля $H_{\text{н2}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жерновой А.И., Наумов В.Н., Рудаков Ю.Р. Получение кривой намагничивания дисперсии парамагнитных наночастиц путем нахождения намагниченности и намагничивающего поля методом ЯМР // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 3. С. 57–61.
2. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. Экспрессный метод измерения намагниченности насыщения и магнитного момента наночастиц в магнитной жидкости с помощью ядерного магнитного резонанса // Известия Санкт-Петербургского технологического института (технического университета). 2013. Т. 20, № 46. С. 12–13.
3. Жерновой А.И. Измерение магнитных полей методом нутации. Л.: Энергия, 1975. 186 с.
4. Ряполов П.А. Исследование структурных параметров нанодисперсных магнитных жидкостей // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. 2011. Т. 23, № 11. С. 146–150.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Контакты: Жерновой Александр Иванович,
azhsppb@rambler.ru

Материал поступил в редакцию 15.10.2013

**RESEARCH OF THE DISTRIBUTION FUNCTION
OF FERROMAGNETIC NANOPARTICLES IN COLLOIDAL
SOLUTION ON THE VALUES OF THEIR MAGNETIC MOMENTS
BY METHOD NMR**

A. I. Zhernovoy, S. V. Diachenko

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), RF

In the experimental study of the magnetization curves of the two magnetic liquids by the method NMR, it was found that the distribution function of nanoparticles on the values of the magnetic moments of P in the range of $4.5 \cdot 10^{-19} < P < 12 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ proportional to $1/P$. This result is consistent with the experimental distribution functions obtained by transmission electron microscopy at the sizes of nanoparticles more than 9 nm.

Keywords: magnetic fluid, magnetic moment of the nanoparticles, dispersion of the magnetic moments, distribution function

Contacts: Zhernovoy Alexandr Ivanovich,
azhspsb@rambler.ru

Article arrived in edition: 15.10.2013