

УДК 571.537

© А. И. Жерновой, С. В. Дьяченко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСИИ МАГНИТНОГО МОМЕНТА НАНОЧАСТИЦ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

На начальном участке кривой намагничивания парамагнетика его намагниченность по теории Ланжевена пропорциональна квадрату магнитного момента P парамагнитных частиц: $M_{\text{нач}} = nP^2B/(3kT)$, где n — концентрация частиц, B — индукция магнитного поля, T — температура, k — постоянная Больцмана. Намагниченность насыщения, измеряемая на конечном участке кривой намагничивания, пропорциональна магнитному моменту в первой степени: $M_{\text{нас}} = nP$. При наличии дисперсии магнитного момента частицы измеряемые намагниченности $M_{\text{нач}}$ и $M_{\text{нас}}$ усредняются. В результате получается $M_{\text{нач}} = n(P^2)_{\text{ср}} B/(3kT)$, $M_{\text{нас}} = nP_{\text{ср}}$, где $(P^2)_{\text{ср}}$ и $P_{\text{ср}}$ — средние значения P^2 и P . Так как значение магнитного момента конкретной парамагнитной частицы является случайной величиной, при любой функции распределения частиц по значениям P дисперсию распределения D можно находить по формуле $D = (P^2)_{\text{ср}} - (P_{\text{ср}})^2$, получив значения $(P^2)_{\text{ср}}$ и $(P_{\text{ср}})^2$ из экспериментальной кривой намагничивания. Метод проиллюстрирован определением дисперсий распределения магнитных моментов наночастиц 3 магнитных жидкостей.

Кл. сл.: магнитная жидкость, кривая намагничивания, магнитный момент наночастиц, дисперсия распределения магнитных моментов

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости (коллоидные растворы ферромагнитных однодоменных наночастиц) имеют широкие перспективы практического применения. При этом во многих случаях необходимо обеспечить малую дисперсию магнитных моментов наночастиц. Например, при использовании однодоменных ферромагнитных наночастиц для транспортировки лекарств внутри организма [1] крупные частицы, имеющие большой магнитный момент, могут вызвать тромб, а на частицы с малым магнитным моментом при их транспортировке по сосуду при помощи внешнего поля действует слишком малая сила. При использовании магнитных жидкостей в качестве термометрического вещества [2] дисперсия магнитных моментов приводит к зависимости константы Кюри от температуры [3]. Для контроля дисперсии магнитных моментов наночастиц в магнитной жидкости существует магнито-гранулометрический метод [4], однако в этом методе результат оценки дисперсии является субъективным, т. к. зависит от принятой модели межчастичных взаимодействий и предполагаемого вида функции распределения. В настоящей статье предлагается объективный метод оценки дисперсии магнитных моментов наночастиц, дающий результат, не зависящий от принятой модели межчастичных взаимодействий и предполагаемого вида функции распределения.

ТЕОРИЯ

На начальном участке кривой намагничивания парамагнетика его намагниченность M , согласно теории Ланжевена, пропорциональна квадрату магнитного момента P парамагнитных частиц $M_{\text{нач}} = nP^2B/(3kT)$, где n — концентрация частиц, B — индукция магнитного поля, T — температура, k — постоянная Больцмана. На конечном участке кривой намагничивания измеряется намагниченность насыщения, которая пропорциональна магнитному моменту в первой степени $M_{\text{нас}} = nP$. При наличии дисперсии магнитных моментов частиц измеряемые намагниченности $M_{\text{нач}}$ и $M_{\text{нас}}$ усредняются. В результате получается: $M_{\text{нач}} = n(P^2)_{\text{ср}} B/(3kT)$, $M_{\text{нас}} = nP_{\text{ср}}$, где $(P^2)_{\text{ср}}$ и $P_{\text{ср}}$ — средние значения P^2 и P . Так как значение магнитного момента конкретной частицы является случайной величиной, при любой функции распределения частиц по значениям P дисперсию распределения D можно находить по формуле: $D = (P^2)_{\text{ср}} - (P_{\text{ср}})^2$, определив $(P^2)_{\text{ср}}$ и $(P_{\text{ср}})^2$ по виду экспериментальной кривой намагничивания.

Для практического измерения D можно предложить следующий путь.

1. Получаем экспериментальную кривую намагничивания — зависимость намагниченности M от индукции магнитного поля B (см., напр., рис. 1, а).

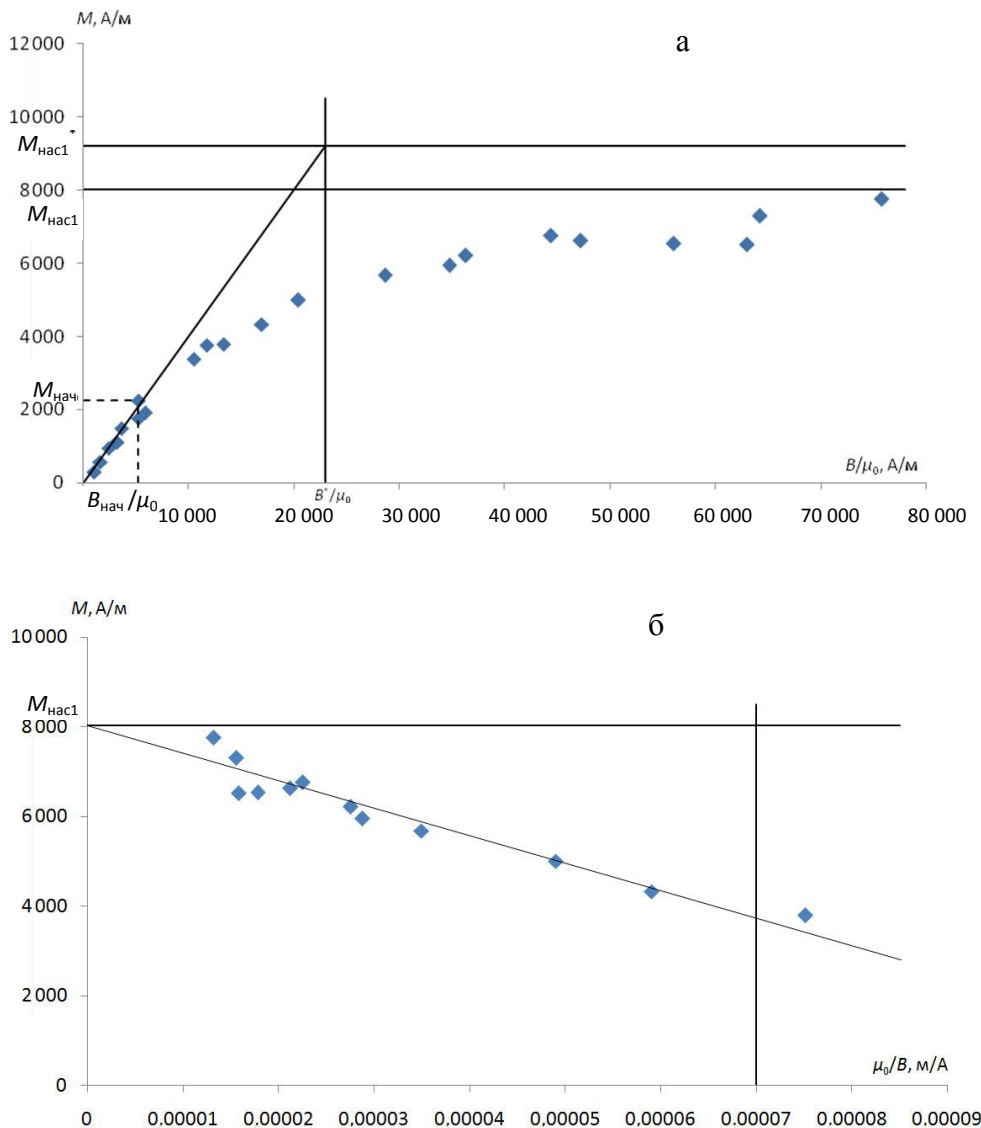


Рис. 1. Кривая намагничивания магнитной жидкости № 1.
а — зависимость намагниченности M от индукции магнитного поля B ;
б — зависимость M от $(1/B)$

2. По значениям M и B на конечном участке кривой намагничивания строим зависимость M от $(1/B)$ (см. например, рис. 1, б), которая теоретически имеет вид $M = M_{\text{нас}} - (nkT/B)$. По этой зависимости при $(1/B) \rightarrow 0$ экстраполяцией находим $M_{\text{нас}} = nP_{\text{ср}}$.

3. По зависимости M от $(1/B)$, воспользовавшись тем, что $M_{\text{нас}} - M = (nkT/B)$, при некотором значении B находим nkT/B и, зная B , определяем концентрацию частиц

$$n = (M_{\text{нас}} - M)B / kT, \quad (1)$$

и средний магнитный момент частиц

$$P_{\text{ср}} = (M_{\text{нас}} / n). \quad (2)$$

4. Зная $P_{\text{ср}}$, находим значение индукции $B = B^*$, при котором параметр Ланжевена $\xi = (P_{\text{ср}} B^* / kT) = 3$:

$$B^* = 3kT / P_{\text{ср}}. \quad (3)$$

5. По экспериментальным величинам $M = M_{\text{нач}}$ и $B = B_{\text{нач}}$ на начальном участке кривой намагничивания находим среднее значение начальной магнитной восприимчивости $\chi_{\text{нач}} = M_{\text{нач}} / B_{\text{нач}}$ и эффективную намагниченность насыщения на начальном участке кривой намагничивания $M_{\text{нас}}^* = \chi_{\text{нач}} B^*$. Подставив в $M_{\text{нас}}^* = n(P^2)_{\text{ср}} B^* / 3kT$ значение $B^* = 3kT / P_{\text{ср}}$, получаем $M_{\text{нас}}^* = n(P^2)_{\text{ср}} / P_{\text{ср}}$,

откуда $(M_{\text{нас}}^* / M_{\text{нас}}) = (P_{\text{сп}}^2) / (P_{\text{сп}})^2$. В результате дисперсия магнитного момента определяется как

$$D = (P_{\text{сп}})^2 (M_{\text{нас}}^* - M_{\text{нас}}) / M_{\text{нас}}. \quad (4)$$

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проверки предлагаемого метода оценки дисперсий магнитных моментов наночастиц в магнитных жидкостях были исследованы три магнитные жидкости на основе магнетита, отличающиеся технологией синтеза, концентрацией

твердой фазы и растворителем. Получение кривых намагничивания проводилось на экспериментальной установке, описанной ранее в работе [5], где намагниченность находилась по напряженности H и индукции B магнитного поля внутри магнитной жидкости, измеряемым датчиками ЯМР, расположенными снаружи образца: $M = (B / \mu_0) - H$. Полученные для этих образцов магнитных жидкостей экспериментальные кривые намагничивания приведены на рис. 1–3 (изображения а). На рис. 1–3 (изображения б) эти же результаты приведены как зависимости M от $(1/B)$.

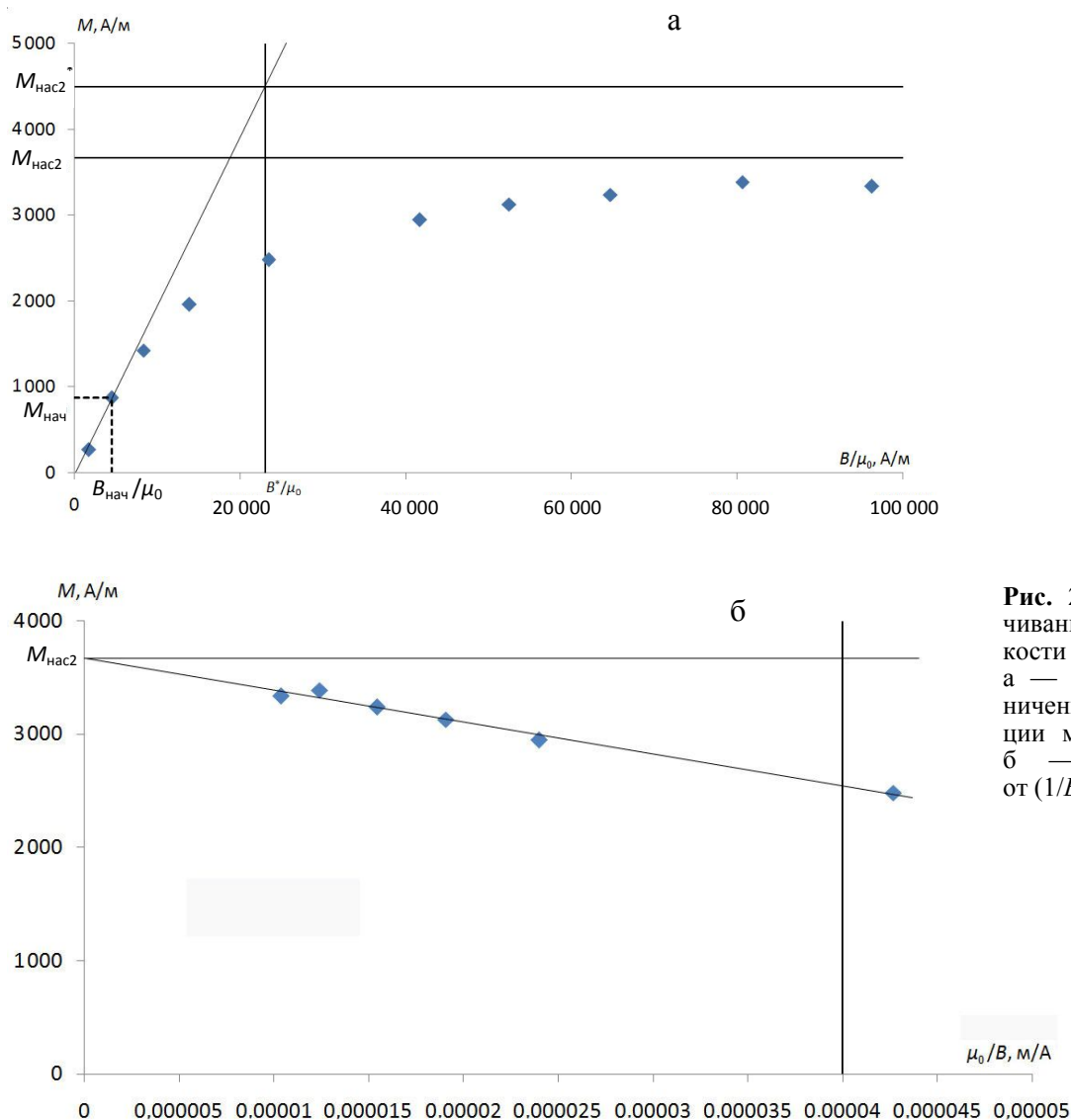


Рис. 2. Кривая намагничивания магнитной жидкости № 2.
а — зависимость намагниченности M от индукции магнитного поля B ;
б — зависимость M от $(1/B)$

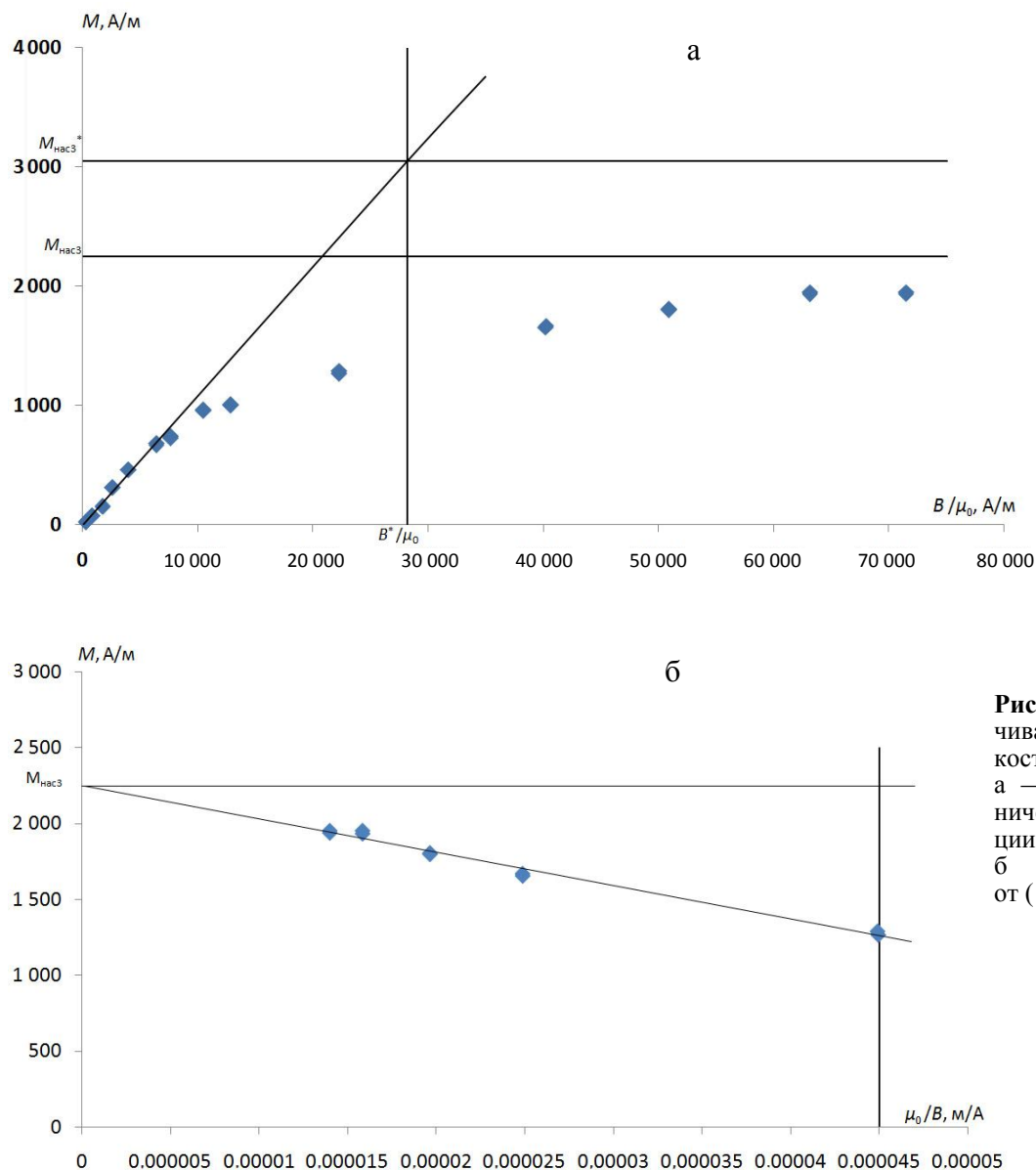


Рис. 3. Кривая намагничивания магнитной жидкости № 3.
а — зависимость намагниченности M от индукции магнитного поля B ;
б — зависимость M от $(1/B)$

Характеристики магнитных жидкостей

№	$M_{\text{нас}}, \text{ A/m}$	$M_{\text{нас}}^*, \text{ A/m}$	$n \cdot 10^{-22}, \text{ м}^{-3}$	$P \cdot 10^{19}, \text{ A} \cdot \text{м}^2$	(σ/P)	$D \cdot 10^{38}$	$C, \text{ г/л}$	Жидкая фаза
1	8 000	9 200	1.7	4.7	0.38	3.3	140	Вода
2	3 700	4 500	0.86	4.4	0.45	4.2	68	Вода
3	2 250	3 050	0.645	3.5	0.59	4.35	37	Октан

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Из рис. 1–3 (изображения б) экстраполяцией $(1/B)$ к нулю найдены значения намагниченностей

насыщения жидкостей 1–3: $M_{\text{нас1}} = 8000 \text{ A/m}$, $M_{\text{нас2}} = 3700 \text{ A/m}$, $M_{\text{нас3}} = 2250 \text{ A/m}$. (На рисунках эти значения обозначены горизонтальными прямыми линиями).

2. По формуле (1) находим концентрации нано-

частиц в жидкостях 1–3: $n_1 = (M_{\text{нас1}} - M)B / kT =$
 $= (M_{\text{нас1}} - M)\mu_0 / ((\mu_0 / B)kT) = 4000 \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \times$
 $\times (7 \cdot 10^{-5} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300)^{-1} = 1.73 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}, \quad n_2 =$
 $= 8.57 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}, \quad n_3 = 6.45 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}.$

3. Зная концентрации наночастиц, по формуле (2) находим средние магнитные моменты наночастиц в жидкостях 1–3:

$$P_{1\text{cp}} = (M_{\text{нас1}} / n_1) = 4.7 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2,$$

$$P_{2\text{cp}} = 4.3 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2, \quad P_{3\text{cp}} = 3.49 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2.$$

4. Зная P_{cp} , по формуле (3) находим значения B^* , при которых функция Ланжевена $\xi = 3$. Для жидкости 1 получаем $B_1^* = (3kT / P_{1\text{cp}}) = 0.0264 \text{ Тл}$, для жидкости 2 — $B_2^* = 0.0289 \text{ Тл}$, для жидкости 3 — $B_3^* = 0.0355 \text{ Тл}$. (Эти значения в единицах кА/м: $(B_1^* / \mu_0) = 21$, $(B_2^* / \mu_0) = 23$, $(B_3^* / \mu_0) = 28.2 \text{ кА/м}$; они обозначены на рис. 1–3 вертикальными прямыми линиями).

5. По экспериментальным точкам начальных участков кривых намагничивания на рис. 1–3 (а) проводим наклонные прямые и находим точки их пересечения с вертикальными прямыми, проведенными через $B_1^* - B_3^*$. Ординаты этих точек пересечения $M_{\text{нас1}}^* = 9200$, $M_{\text{нас2}}^* = 4500$, $M_{\text{нас3}}^* = 3050 \text{ А/м}$.

6. По формуле (4) находим дисперсии: $D_1 = P_{1\text{cp}}^2 (M_{\text{нас1}}^* - M_{\text{нас1}}) / M_{\text{нас1}} = 3.3 \cdot 10^{-38}$,
 $D_2 = 4.2 \cdot 10^{-38}$, $D_3 = 4.35 \cdot 10^{-38} \text{ А}^2 \cdot \text{м}^4$.

7. Находим среднеквадратичные отклонения: $\sigma_1 = (D_1)^{0.5} = 1.8 \cdot 10^{-19}$, $\sigma_2 = (D_2)^{0.5} = 2 \cdot 10^{-19}$, $\sigma_3 = (D_3)^{0.5} = 2.08 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$. Находим относительные среднеквадратичные отклонения: $(\sigma_1 / P_{1\text{cp}}) = 0.38$, $(\sigma_2 / P_{2\text{cp}}) = 0.45$, $(\sigma_3 / P_{3\text{cp}}) = 0.59$.

ВЫВОДЫ

Полученные характеристики исследованных магнитных жидкостей приведены в таблице. Из нее следует, что с увеличением концентрации твердой фазы средний магнитный момент частиц увеличился, а его дисперсия уменьшилась, т. е. функция распределения частиц по значениям P сузилась и сдвинулась в направлении больших магнитных моментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во многих работах, посвященных исследованию кривых намагничивания магнитных жидкостей, отмечается, что эффективный магнитный

момент P наночастиц на начальном участке кривой намагничивания больше, чем на конечном участке. Это обычно объясняется качественно тем, что в слабом магнитном поле ориентируются преимущественно большие магнитные моменты частиц, а в сильном поле ориентируются малые магнитные моменты [6]. В настоящей работе различие эффективных магнитных моментов частиц на начальном и конечном участках кривой намагничивания объясняется, исходя из реального факта, что средняя намагниченность на начальном участке пропорциональна квадрату, а на конечном участке первой степени магнитного момента наночастиц, в результате чего, принимая отношение средних значений магнитных моментов равным отношению намагниченностей, получаем, что отношение средних значений магнитных моментов на начальном и конечном участках пропорционально отношению $((P^2)_{\text{cp}})^{0.5} / P_{\text{cp}}$, которое больше 1. Такой подход позволил предложить метод оценки дисперсии магнитных моментов частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kopcansky P., Tomasovicova N., Roneracka M. et al. Magnetic fluid and their technical and biomedical application // Nonkonventyonal Technologies Review. 2008. No. 3. P. 29–36.
2. Жерновой А.И. Магнитный способ измерения термодинамической температуры. Патент РФ № 2452940, 2012 г.
3. Жерновой А.И., Наумов В.Н., Дьяченко С.В. Исследование зависимости константы Кюри от индукции магнитного поля // Научное приборостроение. 2012. Т. 22, № 3. С. 50–60.
4. Pshenichnicov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1996. No. 161. P. 94–102.
5. 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.
6. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Контакты: Жерновой Александр Иванович,
azhsppb@rambler.ru

Материал поступил в редакцию: 5.02.2015

DETERMINATION OF THE DISPERSION MAGNETIC MOMENT OF THE NANOPARTICLES IN MAGNETIC FLUID

A. I. Zhernovoy, S. V. Diachenko

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

At the initial part of the magnetization curve of paramagnet its magnetization on the theory of Langevin proportional to the square of the magnetic moment P of paramagnetic particles: $M_{in} = (nP^2B/(3kT))$, where the n — concentration of particle, B — magnetic induction, T — temperature, k — Boltzmann constant. Saturation magnetization, measured at the final part of the magnetization curve is proportional to the magnetic moment in the first degree: $M_{sat} = nP$. At the presence of dispersion of the magnetic moment of the particle measured magnetization M_{in} and M_{sat} averaged. In the result turns $M_{in} = n(P^2)_{mid}B/(3kT)$ $M_{sat} = nP_{mid}$, where $(P^2)_{mid}$ и P_{mid} — middle values P^2 and P . Since the value of the magnetic moment of particular paramagnetic particle is random variable, at any function of the distribution of particles on values P , dispersion distribution D can be found by the formula: $D = (P^2)_{mid} - (P_{mid})^2$, received values $(P^2)_{mid}$ и $(P_{mid})^2$ from experimental magnetization curve. The method is illustrated determining the dispersions of distribution of the magnetic moments of nanoparticles 3 magnetic fluids.

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

REFERENCES

1. Kopcansky P., Tomasovicova N., Roneracka M., et al. Magnetic fluid and their technical and biomedical application. *Nonkonventyonal Technologies Review*, 2008, no. 3, pp. 29–36.
2. Zhernovoy A.I. *Magnitnyy sposob izmereniya termodynamicheskoy temperatury* [Magnetic way of measurement of thermodynamic temperature]. Patent RF, no. 2452940, 2012.
3. Zhernovoy A.I., Naumov V.N., Diachenko S.V. [Research of dependence of a constant of Curie on induction of a magnetic field]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2012, vol. 22, no. 3, pp. 50–60. (In Russ.).
4. Pshenichnicov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, no. 161, pp. 94–102.
5. Zhernovoy A.I., Naumov V.N., Rudakov Yu.R. [Paramagnetic nanoglobules dispersion curve definition via magnetization and magnetizable field using NMR method]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2009, vol. 19, no. 3, pp. 57–61. (In Russ.).
6. Berkovskiy B.M., Medvedev V.F., Krakov M.S. *Magnitnye zhidkosti* [Magnetic liquids]. M., Chimiya Publ., 1989. 240 p.

Contacts: Zhernovoy Aleksandr Ivanovich,
azhspb@rambler.ru

Article received in edition: 5.02.2015