

УДК 05.20-у, 75.75. Jn

## НЕКОТОРЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СУПЕРПАРАМАГНЕТИКОВ

**А.Ахалкаци<sup>1</sup>**, Д. Дараселия<sup>1</sup>, Д. Джапаридзе<sup>1</sup>, Ш. Кекутия<sup>2</sup>, Г. Мамнишвили<sup>3</sup>,  
Г. Мchedlishvili<sup>1</sup>, Л. Санеблидзе<sup>2</sup>, А. Угулава<sup>1</sup>, С. Чхаидзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, 0179, Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, 3.

<sup>2</sup>Институт кибернетики им. В. Чавчанидзе. при Техническом государственном Университете, 0186, Тбилиси. ул. С. Еули, 5

<sup>3</sup>Институт физики им. Э. Андроникашвили при Тбилисском государственном Университете, 0177, Тбилиси, ул. М, Тамарашвили, 6

*Магнитные наночастицы оксида железа являются представителями новых наноматериалов, которые нашли широкое применение в биотехнологии и наномедицине. При получении наночастиц был использован электрогидравлический эффект, который позволяет значительно уменьшить разброс радиуса наночастиц и улучшить магнитные характеристики суспензии в целом. Для практического применения особенно важно, чтобы магнитная жидкость представляла собой суперпарамагнетик. Процесс намагничивания был исследован двумя способами: методом вибрационной магнитометрии и способом низкочастотного генератора. Эксперименты, проведенные на две разных установках подтвердили, что изготовленные нами образцы (суспензия магнетита, диаметром частиц 10 нм) являются суперпарамагнетиками. Сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими, получены простые соотношения для определения количества наночастиц в суспензии и константу анизотропии наночастиц. Теоретические исследования магнитных характеристик вблизи температуры блокировки показали, что скачкообразное изменение намагниченности представляет собой фазовый переход первого рода.*

**Ключевые слова:** ферромагнетизм, суперпарамагнетизм, наночастицы

### 1. Введение

За последнее десятилетие в области разработки магнитных наноматериалов произошли большие изменения [1]. Это связано как с разработкой эффективных методов получения магнитных частиц нанометровых размеров (наночастиц), так и с развитием физических методов их исследования.

При уменьшении размеров частиц до однодоменных, и при сохранении в них самопроизвольной намагниченности ( $T < T_c$ ,  $T_c$  - температура Кюри), начинает расти влияние тепловых флуктуаций на динамику магнитного момента  $M_s$  наночастицы. Такой тип броуновского движения магнитного момента называют суперпарамагнетизмом [2-4]. Элементарными носителями магнетизма в них являются не отдельные атомы, как в обычных парамагнетиках, а их совокупности, содержащие до  $10^6$  атомов в магнитоупорядоченном состоянии. Они обладают магнитным моментом  $M_s$ , который по величине намного превосходит магнитные моменты отдельных частиц обычного парамагнетика, имеющих порядок лишь нескольких магнетонов Бора.

Известно, что физические характеристики наночастиц существенно зависят от их размеров. К сожалению, большинство из известных на сегодня методов синтеза позволяют получить наночастицы с довольно большим разбросом по размерам. Поэтому, наряду с разработкой методов синтеза частиц примерно одинаковых размеров, применяются приемы

их разделения на достаточно монодисперсные фракции. После этой процедуры количество полученных монодисперсных наночастиц неизвестно и подлежит определению.

Поскольку предполагается, что магнитный момент наночастицы большой, его взаимодействие с магнитным полем рассчитывается без учета квантовых эффектов. В случае магнитно изотропных частиц, средняя намагниченность системы описывается хорошо известной [1-4] теорией Ланжевена. Условие магнитной изотропности для магнитных наночастиц почти никогда не выполняется, а учет магнитной анизотропии приводит к усложнению расчета средней намагниченности системы.

В данной работе развита строгая, последовательная теория суперпарамагнетизма с учетом магнитной анизотропии наночастиц для магнитных жидкостей. Полученные теоретические результаты сопоставляются с экспериментальными данными по измерениям магнитных характеристик суспензии, содержащей ферромагнитные наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$ .

## 2. Суперпарамагнетизм магнитных жидкостей (теория)

Макроскопическая совокупность однодоменных магнитных наночастиц, образующая суперпарамагнетик, обычно исследуется в двух модификациях – в виде порошка (пудры) магнитных частиц и в виде суспензии (магнитная жидкость или феррофлюиды). По отношению к воздействию внешнего магнитного поля и температуры, магнитные наночастицы в порошковых суперпарамагнетиках ведут себя подобно обычному парамагнетик, состоящего из магнитных атомов в твердотельной матрице, где под воздействием тепловых флуктуаций ориентацию меняют лишь магнитные моменты атомов. В отличие от этого, в газе состоящем из атомов с магнитными моментами, могут менять ориентацию как сами атомы, так и их магнитные моменты. В этом отношении магнитные жидкости более схожи со вторым случаем, так как сами наночастицы могут свободно вращаться в них, если только жидкая фаза суспензии характеризуется малым значением коэффициента вязкости [5-10]. Главное отличие суперпарамагнетиков от обычных парамагнетиков обусловлено магнитной анизотропией содержащихся в них частиц.

Как известно, функцию Гамильтона для одноосной магнитной наночастицы порошковых суперпарамагнетиков можно представить в виде [1-4]

$$H_p = A \sin^2 \theta - E \cos(\theta - \psi), \quad E = M_s B, \quad A > 0. \quad (1)$$

$\theta$  и  $\psi$  - углы между осью легкой намагниченности и соответствующими векторами  $M_s$  и  $B$ , где  $B$  вектор магнитной индукции,  $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \psi \leq \pi$ ,  $A$  – константа магнитной анизотропии.

Для магнитных жидкостей, характеризующихся малым коэффициентом вязкости, следует учесть способность частицы (или оси анизотропии) под воздействием молекул жидкости хаотически вращаться. Угол  $\psi$  становится случайной функцией времени -  $\psi \rightarrow \psi(t)$ , где  $\psi(0) = 0$ . С учетом движения оси анизотропии, энергию анизотропии следует писать в форме  $A \sin^2(\theta - \psi(t))$ . Учет же движения оси в энергии взаимодействия наночастицы с магнитным полем приводит к форме  $E \cos(\theta - \psi_i - \psi(t))$ , где  $\psi_i$  - угол  $i$ -ой наночастицы относительно магнитного поля в момент его попадания в жидкость. Это как раз тот угол, который для наночастицы в порошковой форме меняется случайным образом от частицы к частице и о котором шла речь выше. Таким образом, вращение магнитного момента в жидкости под воздействием внешнего магнитного поля, внутреннего поля анизотропии и молекул жидкости носит чрезвычайно сложный и запутанный характер. Для преодоления возникшей трудности, следуя основополагающим принципам статистической физики, надо ввести в

рассмотрение статистический ансамбль. Вместо того, чтобы рассматривать изменения состояния системы во времени, можно представить себе совокупность систем тождественных с нашей, но в начальный момент времени хаотически распределенных по всем возможным значениям угла  $\psi$ . Ясно, что независимая от времени функция Гамильтона, порождающая токой ансамбль, будет иметь вид [9]:

$$H_f = A \sin^2(\theta - \psi) - E \cos(\theta - \psi). \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2) первые слагаемые выражают энергию магнитной анизотропии, а вторые соответствуют взаимодействию магнитного момента частицы  $M_s$  с магнитным полем. Заметим, что в отличие от  $H_p$ , энергия анизотропии в функции Гамильтона  $H_f$ , кроме  $\theta$  зависит еще и от  $\psi$ , что выражает способность отдельной частицы свободно менять ориентацию легкой оси. В настоящей статье, ставя целью исследование магнитных свойств жидких суперпарамагнетиков, мы будем пользоваться функцией Гамильтона  $H_f$ .

Важным обстоятельством является то, что в отличие от  $H_p$  функция Гамильтона  $H_f$  зависит от разности углов  $\theta$  и  $\psi$ . Вводя обозначение  $\eta = \theta - \psi$ , напомним условия для экстремумов функции  $H_f(\eta)$ :

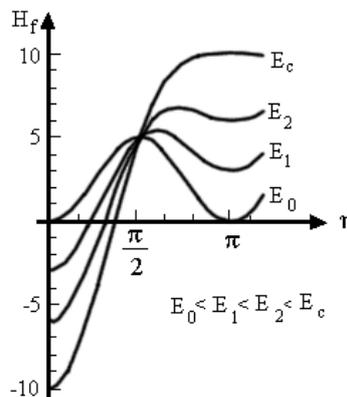
$$H'_f(\eta) = \sin\eta(2A\cos\eta + E) = 0. \quad (3)$$

Отсюда следует, что в области  $0 < \eta < \pi$  функция  $H_f(\eta)$  имеет три точки экстремумов:

$\eta_1 = 0$ ,  $\eta_2 = \pi$ , и  $\eta_0 = \arccos\left(-\frac{E}{2A}\right)$  (рис.1). Выясним теперь какие из этих точек соответствуют минимумам функции  $H_f(\eta)$ . Легко показать, что

$$H''_f(0) = 2A + E > 0, \quad H''_f(\pi) = 2A - E > 0, \quad H''_f(\eta_0) = 2A\left(\frac{E}{2A} - 1\right)\left(\frac{E}{2A} + 1\right) < 0, \quad (4)$$

и, следовательно, при  $2A > |E|$  функция  $H_f(\eta)$  имеет два минимума в точках 0 и  $\pi$  и один максимум в точке  $\eta_0$ . С изменением  $E$ , в зависимости от его знака, точка максимума  $\eta_0$  смещается влево или вправо. При  $|E| = 2A$  происходит слияние точки максимума  $\eta_0$  с одной из точек минимума (при  $E < 0$  - с точкой  $\eta_1 = 0$ , а при  $E > 0$  - с точкой  $\eta_2 = \pi$ ). Таким образом  $E = E_c = 2A$  является критическим значением. При выполнении условия  $E = E_c$  скачкообразно происходит качественное изменение формы одночастичной функции энергии  $H_f(\eta)$ . Наличие такой критической точки может привести к фазовому переходу первого рода на макроскопическом уровне.



**Рис.1.** Зависимость энергии магнитной наночастицы, находящейся в суспензии с малым коэффициентом вязкости от угла  $\eta$  при разных значениях  $E$ . Значение параметра  $E = E_c$  является критической точкой, при котором исчезает второй минимум в точке  $\eta = \pi$ .

Таким образом, потенциальная энергия  $H_f(\eta)$  содержит два минимума (две потенциальные ямы)  $0 \leq \eta < \frac{\pi}{2}$  и  $\frac{\pi}{2} < \eta \leq \pi$ . Естественно полагать, что часть магнитных наночастиц окажется в одной яме, а остальная часть в другой. Частицы находящиеся в первой яме в основном поляризованы вдоль магнитного поля, а во второй яме – против поля.

Макроскопическая совокупность  $N$  магнитных наночастиц находящихся в ямах, образуют две термодинамические подсистемы не взаимодействующих (или слабо взаимодействующих) друг с другом. Статистические интегралы [11] термодинамических подсистем можно представить в виде

$$z_1 = (4\pi)^2 \int_0^\pi d\psi \sin \psi \int_0^{\pi/2} d\eta \sin \eta e^{-\frac{H_f(\eta)}{kT}},$$

$$z_2 = (4\pi)^2 \int_0^\pi d\psi \sin \psi \int_{\pi/2}^\pi d\eta \sin \eta e^{-\frac{H_f(\eta)}{kT}}, \tag{5}$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура. Заметим, что интегрирование по  $\psi$  и  $\eta$  в (5) проводятся раздельно. Следовательно, проводя интегрирование в (5) и учитывая, что  $\int_0^\pi \sin \psi d\psi = 2$ , получим

$$z_1 = (4\pi)^2 \frac{\exp\left[-\left(a + \frac{b^2}{4a}\right)\right]}{\sqrt{a}} \left[ \operatorname{Erfi}\left(\sqrt{a} + \frac{b}{2a}\right) - \operatorname{Erfi}\left(\frac{b}{2a}\right) \right],$$

$$z_2 = (4\pi)^2 \frac{\exp\left[-\left(a + \frac{b^2}{4a}\right)\right]}{\sqrt{a}} \left[ \operatorname{Erfi}\left(-\frac{b}{2a} + \sqrt{a}\right) + \operatorname{Erfi}\left(\frac{b}{2\sqrt{a}}\right) \right], \tag{6}$$

где

$$\operatorname{Erfi}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp t^2 dt, \quad a = \frac{A}{kT}, \quad b = \frac{E}{kT} = \frac{BM_s}{kT}. \tag{7}$$

Для  $N$ -частичного статистического интеграла [11] получим

$$Z = \frac{(z_1)^{N_1} (z_2)^{N_2}}{N_1! N_2!}, \tag{8}$$

где  $N_1$  и  $N_2$  число частиц в первой и во второй ямах соответственно. Зная их численные значения можно вычислить свободную энергию  $F = -kT \ln Z$ , а затем среднее значение магнитного момента всей системы

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B}. \tag{9}$$

Важной характеристикой макроскопической совокупности магнитных наночастиц является температура блокировки  $T_b$  [1-4]. При температурах  $T < T_b$  две термодинамические подсистемы полностью изолированы друг от друга, а число частиц в них такое же, что и до

включения магнитного поля ( $N_1 = N_2 = N/2$ ). Тогда, с помощью (8) и (9) можно вычислить среднее значение магнитной поляризации всей системы  $P = M/M_s N$  :

$$P(T < T_b) = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{b}{a} + \frac{1}{2\sqrt{a}} \left[ \frac{\operatorname{Erfi}'(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}) - \operatorname{Erfi}'(b/2\sqrt{a})}{\operatorname{Erfi}(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}) - \operatorname{Erfi}(b/2\sqrt{a})} + \frac{\operatorname{Erfi}'(b/2\sqrt{a}) - \operatorname{Erfi}'(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a})}{\operatorname{Erfi}(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a}) + \operatorname{Erfi}(b/2\sqrt{a})} \right] \right\}. \quad (10)$$

Для намагничивания образца необходимо, чтобы под действием магнитного поля происходили переходы из одной ямы в другую. При  $T < T_b$  наличие барьера между ямами препятствует таким переходам. При достижении критического значения  $B_c$ , вторая яма полностью исчезает (рис.1) и все наночастицы оказываются полностью переброшенными в первую яму. Поэтому, условие  $B = B_c$  служит условием завершения процесса насыщения. Той же причиной обусловлен резкий максимум восприимчивости в области  $B \approx B_c$ . Из соотношения  $|E_c| = 2A$ , для критического значения магнитной индукции получим  $B_c = 2A/M_s$ .

При температурах выше температуры блокировки ( $A/k > T > T_b$ ), эффективными становятся надбарьерные переходы частиц, устанавливающие равновесие между подсистемами. Условие статистического равновесия между ними [11] можно найти с помощью минимизации свободной энергии  $F = -kT \ln Z$ . Считая  $N_{1,2}$  макроскопически большими числами, с помощью выражения (8) для свободной энергии будем иметь :

$$F = -kT [N_1 \ln z_1 - N_1 \ln N_1 + N_1 + N_2 \ln z_2 - N_2 \ln N_2 + N_2]. \quad (11)$$

Учитывая это выражение, из условия равновесия

$$\frac{\partial F}{\partial N_1} - \frac{\partial F}{\partial N_2} = 0, \quad N_1 + N_2 = N, \quad (12)$$

для значений  $N_1$  и  $N_2$ , получим

$$N_{1,2} = N \frac{\operatorname{Erfi}(\sqrt{a} \pm b/2\sqrt{a}) \mp \operatorname{Erfi}(b/2\sqrt{a})}{\operatorname{Erfi}(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}) + \operatorname{Erfi}(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a})}. \quad (13)$$

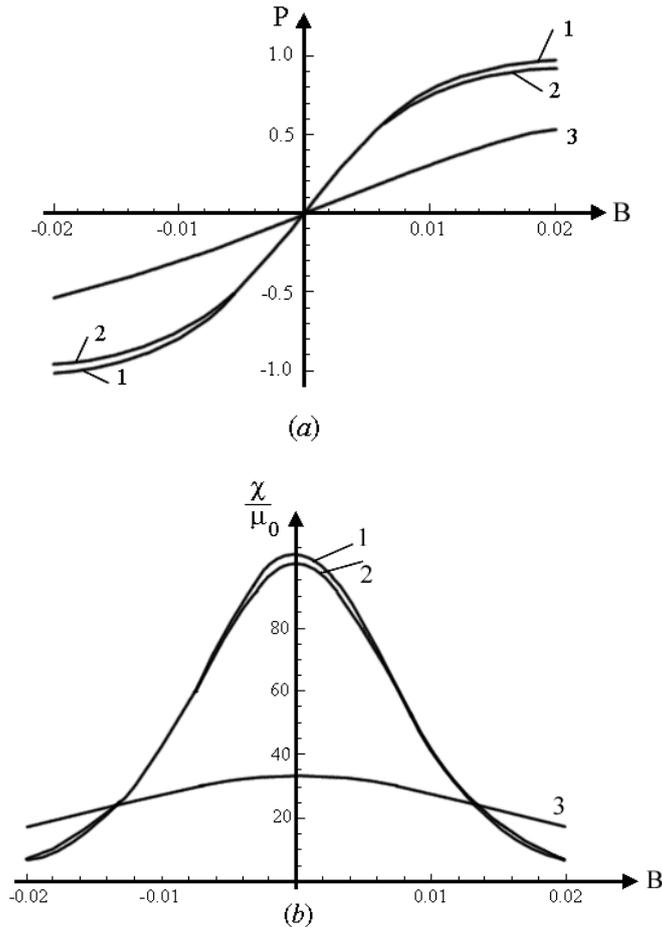
Отсюда, для средней магнитной поляризации  $P(T > T_b)$  с помощью (9) и (11) получим

$$P(T > T_b) = -\frac{b}{2a} + \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \frac{2 \exp\left(a + \frac{b^2}{4a}\right) \cdot \operatorname{sh} b}{\operatorname{Erfi}(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}) + \operatorname{Erfi}(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a})}. \quad (14)$$

Выражение (14) для магнитной поляризации можно рассматривать как обобщение теории парамагнетизма Ланжевена на случай суперпарамагнетика, когда энергия (2) магнитных частиц, наряду с энергией взаимодействия с магнитным полем, содержит и энергию анизотропии. Существенное отличие, к которому приводит учет анизотропии состоит в том, что магнитные наночастицы становятся локализованными в потенциальных ямах, ограничивающих их вращение, в то время как в ланжевеновском парамагнетике они могут свободно вращаться. В следствии этой локализованности возникает аналогия с двухуровневым бриллюэновским парамагнетиком с половинным спином.

Исследования магнитных характеристик водной суспензии магнетита  $Fe_3O_4$  (вязкость  $\eta \approx 0.001$  Па·с, линейные размеры наночастиц  $d \approx 12$  нм, объем  $V \approx 0.9 \cdot 10^{-18}$  см<sup>3</sup>) показали [7, 9], что температура блокировки  $T_b \approx 25$  К, магнитный момент  $M_s = 4.3 \cdot 10^{-19}$  А·м<sup>2</sup>, а кон-

станта энергии анизотропии  $A \approx 25 \cdot 29k \approx 725k$ , а критическое значение магнитной индукции  $B_c \approx 0.05$  Тл. При комнатной температуре  $a \approx 2.4$ ,  $b \approx 100B$ . На рис.2 представлены кривые магнитной поляризации и магнитостатической восприимчивости ( $\chi = \mu_0 dM/dB$ ,  $\mu_0$  - магнитная постоянная), построенные на основе выражений (14). Для сравнения приводятся также кривые магнитной поляризации и восприимчивости ланжевеновского  $P = cth \frac{M_s B}{kT} - \frac{kT}{M_s B}$  и бриллюэновского  $P = th \frac{M_s B}{kT}$  суперпарамагнетиков.

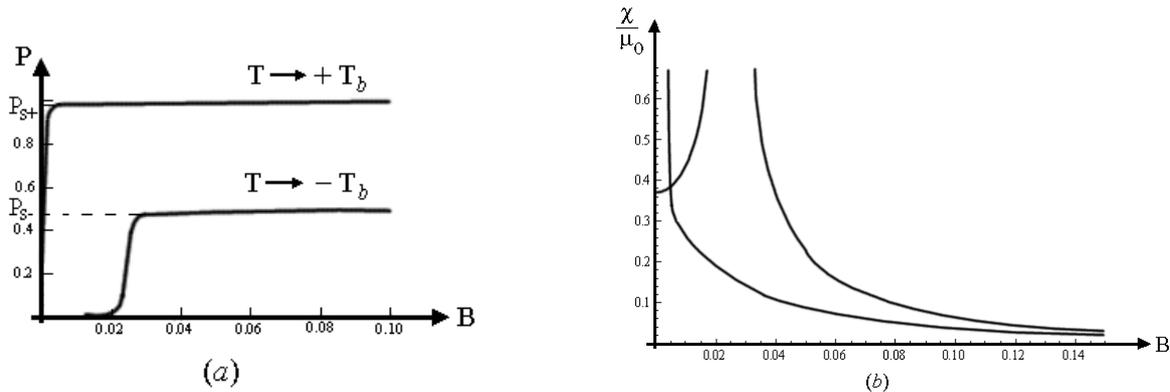


**Рис.2.** Кривые магнитной поляризации (a) и восприимчивости (b) водной суспензии магнетита  $Fe_3O_4$  при комнатной температуре ( $T = 300K$ ) и значениях параметров [9],  $a \approx 2.4$ ,  $b = 100B$ . Кривая 1 соответствует теоретической формуле поляризации (14), кривая 2 – поляризации бриллюэновского парамагнетика, а кривая 3 – поляризации ланжевеновского парамагнетика.

Из этих графиков видно, что кривые поляризации и восприимчивости суспензии магнетита мало чем отличаются от соответствующих кривых бриллюэновского типа и значительно отличаются от ланжевеновских парамагнетиков.

Теперь исследуем скачкообразное изменение магнитной поляризации и восприимчивости при  $T = T_b$ . Для этого достаточно сравнить кривые поляризации  $P(T \rightarrow +T_b)$  и  $P(T \rightarrow -T_b)$  и кривые восприимчивости  $\chi(T \rightarrow +T_b)$  и  $\chi(T \rightarrow -T_b)$ , построенные на основе (10) и (14) (Рис.3). Как видим, кривые поляризации намагниченности и восприимчивости при  $T = T_b$  испытывают скачкообразное изменение – происходит фазовый переход первого рода. Из рис.3a следует, что процесс перемагничивания возможен даже при  $T < T_b$ , однако для

этого требуется значительно сильное магнитное поле, чем при  $T > T_b$ . При  $T < T_b$  насыщение поляризации  $P_{s-}$  достигается в одной подсистеме (яме), состоящей из  $N/2$  частиц. При  $T > T_b$ , в результате надбарьерных переходов, две подсистемы объединяются в одну систему. Значение насыщенной поляризации  $P_{s+}$  относится к объединенной системе, содержащей  $N$  частиц. Так как величина поляризации пропорционально числу магнитных частиц, то  $P_{s+}/P_{s-} = 2$ , что также видно из рис.3а. Магнитоэлектрическая восприимчивость резко возрастает при  $B \approx B_c \approx 0.05$  Тл (рис.3б).



**Рис.3.** Кривые поляризации (а) и восприимчивости (б) вблизи температуры блокировки  $T_b = 25K$  при значениях параметров  $a = 29$  и  $b = 1200B$ .

В высокотемпературном приближении, для магнитной поляризации из (14) получим:

$$P(b \ll 1) = R(a) \frac{M_s}{kT} B, \tag{15}$$

где

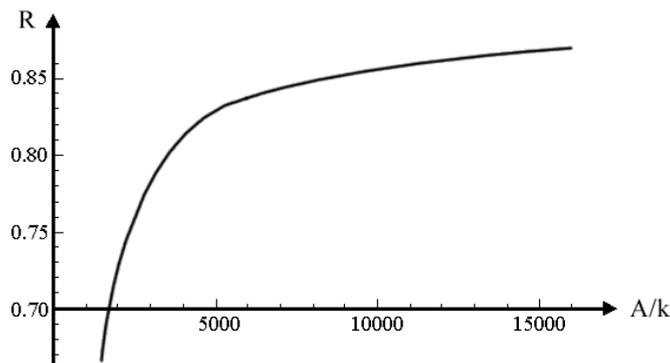
$$R(a) = -\frac{1}{2a} + \frac{1}{2\sqrt{a}D(\sqrt{a})}, \tag{16}$$

$D(x) = e^{-x^2} \text{Erfi}(x)$  - функция Доусона. Заметим, что для поляризации, из выражения (15) формально можно получить результаты теорий Бриллюэна (при  $R = 1$ ) и Ланжевена (при  $R = 1/3$  - закон Кюри).

Для тангенса угла наклона касательной к кривой магнитной поляризации в точке  $B = 0$ , получим

$$\text{tg} \alpha = R(a) \frac{M_s}{kT}. \tag{17}$$

Таким образом, в высокотемпературном приближении, учет магнитной анизотропии на процесс намагничивания приводит к появлению коэффициента  $R(a)$  в формулах (15)-(17).



**Рис.4.** Зависимость коэффициента  $R$  от константы анизотропии  $A/k$ , при  $T = 300K$ .

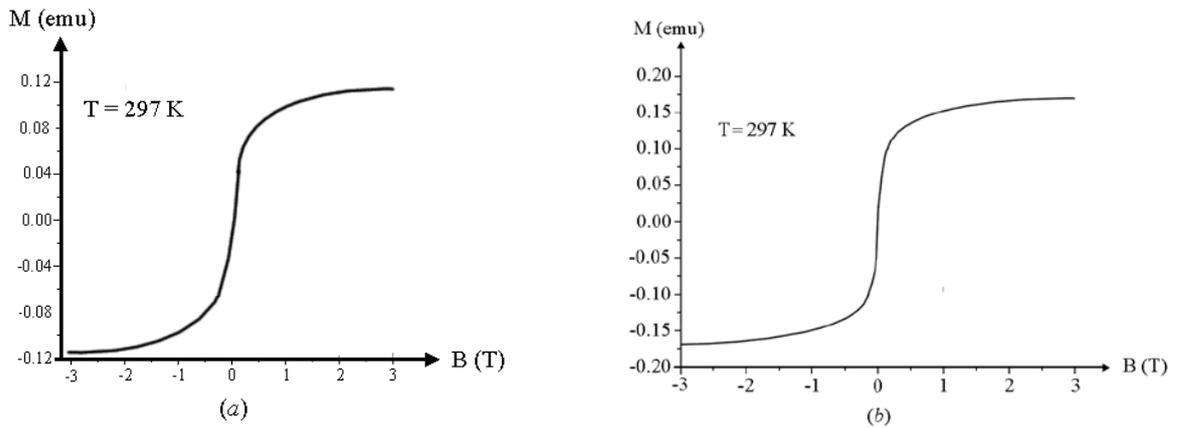
Как видим из рис.4, функция  $R(A/k)$  является возрастающей функцией, стремящейся к единице при больших значениях коэффициента анизотропии ( $R \rightarrow 1$  при  $A \rightarrow \infty$ ). Из (17) следует, что с увеличением  $R$  наклон кривой поляризации возрастает и момент насыщения наступает при меньших значениях магнитного поля.

Из теоретической формулы (16), для параметров суспензии магнетита [9], для  $R$  получим значение  $R_0 \approx 0.48$ , находящийся между  $1/3$  и  $1$ .

### **3. Синтез наночастиц оксида железа. Экспериментальное исследование магнитных жидкостей медицинского назначения**

В крупных наночастицах, минимизация энергии способствует образованию доменов. Но, когда размер частицы меньше определенного значения, условия для формирования доменных стенок становятся неблагоприятными и каждая частица образует отдельный домен. Макроскопическая совокупность таких наночастиц образует суперпарамагнетик. Суперпарамагнетизм необходим при доставке лекарственных препаратов к органам – после прекращения воздействия магнитного поля намагниченность должна исчезнуть, чтобы предотвратить скопление частиц и возможную закупорку капиллярных сосудов. По этой причине, магнитная наножидкость, которая перемагничивается по петле гистерезиса непригодна для наномедицины.

За последние десятилетия разработаны многие эффективные методы синтеза наночастиц оксида железа (магнетита  $Fe_3O_4$ ) с контролем их формы, стабильности, биосовместимости и монодисперсности. Наиболее распространенным среди них является метод химического осаждения, который заключается в смешивании двухвалентного и трехвалентного ионов железа в сильнощелочных растворах. Размер наночастиц магнетита во многом зависят от типа используемой соли, соотношения трех- и двухвалентного ионов, температуры реакции, значения  $pH$ , скорости перемешивания, скорости подачи основного раствора и т. д. Сегодня существующие методы диспергирования лишь частично обеспечивают приемлемый порядок разброса размеров наночастиц. Для дальнейшего уменьшения разброса, существующие методы должны быть улучшены. С этой целью, на одной из стадий синтеза был применен электрогидравлический эффект [12]. Этот эффект включает в себя серию контролируемых взрывов, производимых электроразрядными импульсами высокого напряжения в жидкости. Эти разряды генерируют мощные ударные волны и импульсы давления, действующие на наночастицы. Мощные колебания, вызванные этим эффектом дополнительно обрабатывают химически синтезированные частицы, вызывая деление крупных частиц на отдельные части. В результате, частица распадается на части определенного размера. Предлагаемый подход значительно улучшает дисперсию раствора.

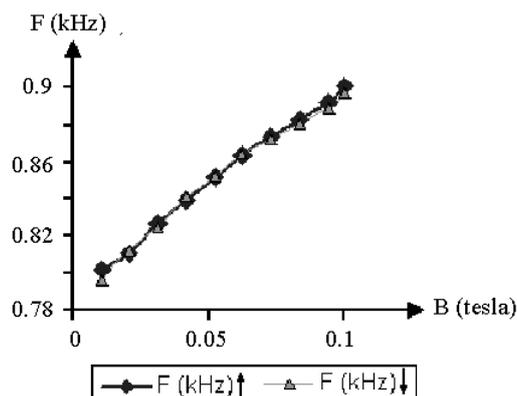


**Fig.5.** Кривая намагниченности суспензии магнетита: (a) – не обработанной и (b) – обработанной электрогидравлическим методом.

На рисунке 5 показаны кривые намагничивания образцов, полученные с помощью метода вибрационной магнитометрии. Видно, что эмульсия магнетита, полученная чисто химическим осаждением (рис.5a) обладает меньшей намагниченностью насыщения ( $M_{set}^{(a)} \approx 0.115 \text{ emu}$ ), чем эмульсия, дополнительно обработанная (рис.5b) электрогидравлическим эффектом ( $M_{set}^{(b)} \approx 0.175 \text{ emu}$ ). Это отличие указывает на то, что электрогидравлическая обработка увеличивает магнитную активность наноматериалов. На основе экспериментальных данных можно заключить, что приготовленная нами магнитная наножидкость не обладает петлей гистерезиса и является суперпарамагнетиком, что крайне важно для ее применения в биомедицине и биоинженерии.

После электрогидравлической обработки размер наночастиц составлял  $d \approx 10 \text{ nm}$  ( $V \sim 0.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ ). Как известно, магнитный момент насыщения всей совокупности частиц  $M_{set} = N_0 M_s$ ,  $M_s = I_s V$ , где  $N_0$  - количество наночастиц в исследуемой эмульсии,  $I_s$  - намагниченность наночастицы. Тогда, по результатам экспериментов, представленных на рис.5, можно определить число  $N_0$ . После электрогидравлической обработки, следуя результатам работы [10] ( $I_s = 4.7 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ ), получим  $N_0 = \frac{M_{set}^{(b)}}{M_s} \approx 7.4 \cdot 10^{14}$ . Если учесть, что исследуемая эмульсия содержится в сосуде объемом  $0.3 \text{ cm}^3$ , то для числа частиц в единице объема получим  $N \approx 2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Исследования кривой намагничивания эмульсии магнетита, обработанной электрогидравлическим методом, проводились также при помощи прецизионного резонансного метода с использованием низкочастотного LC-генератора [14]. Эти исследования подтвердили отсутствие в исследуемых образцах петли гистерезиса и наличие в них суперпарамагнетизма.



**Рис.6.** Кривая магнитной поляризации, построенная с применением низкочастотного генератора

Экспериментальные данные, представленные на рис.6 могут быть использованы для определения константы анизотропии образца, обработанного электрогидравлическим методом. Действительно, из экспериментальных данных среднее значение тангенса угла наклона равно  $\overline{tg\alpha} \approx 23.4$ . Подставляя это значение, а также значение  $M_s = 2.35 \cdot 10^{-19} \text{ А}\cdot\text{м}^2$  в теоретическую формулу (17), при  $T = 300\text{K}$  получим  $R_1 \left( \frac{A}{k} \right) \approx 0.42$ . Коэффициенты  $R$  удовлетворяют условиям  $\frac{1}{3} < R_0 < R_1 < 1$ . Напомним, что условие  $R = 1/3$  соответствует полной свободе ориентации, а  $R = 1$  - полной скованности ориентации магнитных наночастиц в ямах. В рассматриваемых нами экспериментах наночастицы скованы в ямах лишь частично.

Полученные результаты можно использовать для определения константы анизотропии. Действительно, подставив значение  $R_1$  в (16) относительно  $A$  получим трансцендентное уравнение, численное решение которого дает значение  $A = 540k$ . Как и следовало ожидать, с уменьшением размеров наночастиц с 12 до 10 нм происходит уменьшение константы анизотропии от  $725k$  до  $540k$ .

### Заключение

При исследовании магнитных характеристик эмульсии, содержащей магнитные наночастицы, необходимо учитывать энергию магнитной анизотропии этих частиц. Учет анизотропии приводит к образованию двух изолированных ( $T < T_b$ ), или слабо взаимодействующих ( $T > T_b$ ) термодинамических подсистем. Одна подсистема (потенциальная яма) состоит из частиц с магнитными моментами, направленными в основном вдоль, а другая – против поля. Учет анизотропии приводит к локализованности ориентаций наночастиц в потенциальных ямах, что затрудняет процесс намагничивания. В результате этот процесс происходит не по кривой, построенной по теории Ланжевена, а по кривой Бриллюэна для двухуровневой системы. Этот результат становится понятным, если принять во внимание аналогию, существующую между наличием двух потенциальных ям и двухуровневой системой.

Показано, что температура блокировки является температурой фазового перехода первого рода – скачкообразное изменение испытывает намагниченность системы. Изменение обусловлено исчезновением одной из ям при достижении критического значения поля.

Экспериментальные исследования образцов эмульсии магнетита, обработанных электрогидравлическим методом подтвердили, что исследуемые нами образцы являются суперпарамагнетиками, что очень важно для практического применения. С помощью сопоставления теоретических результатов с экспериментальными данными были определены количество наночастиц в суспензии и константа анизотропии.

**Литература**

1. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G .B. Khomutov, G. Yu. Yurkov. Russian Chemical Reviews, 2005, **74 (6)**, 489-520.
2. S. Blandell. Magnetism in Condensed Matter. Oxford Master Series, 2001.
3. B.D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley Publishing Company.1972.
4. F. Bordker, S Morup, S. Linderoth. Phys. Rev. Lett., 1994, 72(2), 282-285 .
5. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muler. Chem. Rev. 2008, 108, 2064-2110.
6. S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli, M. Mahmoudi. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 166, 8-23.
7. E. L. Bizdoaca, M. Spasova, M. Farle, M. Hilgendorff and F. Caruso. J. Magn. Magn. Mater., 2002, 240, 1, 44-46.
8. E. L. Bizdoaca, M. Spasova, M. Farle, M. Hilgendorff, L. M. Liz-Marzan, F. Caruso., J. Vac. Sci. Technol. A, 2003, 21, 4, 1515-1518.
9. Elena-Lorena Salabas. Structural and Magnrtic Investigations of Magnetic Nanoparticles and Core-Shell Colloids. Von der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen Standort Duisburg zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation. 2004.
10. I. Volkov. M. Chukharkin. O. Snegirev, A. Volkov, S. Tanaka, C. Fourie. J. Nanopart. Res. 2008, 10: 487-497.
11. S. J. Blundell, R. M. Blundell. Consept in Termal Physics. Oxford, New York. 2010.
12. L. A. Yutkin. The Electrohydraulic Effect, English translation, US. Dept. of Commerce. Office of Technical Services, Document #62-15184, MCL 1207/1-2.
13. N. G. Maroudas. The Mechanism of Electrohydraulic Comminution. Institute of Chemical Engineers, 2<sup>nd</sup> European Conference on Comminution, Amsterdam, 1966.
14. A. I. Figueroa, J. Bartolome, J. M. Garcia del Pozo, A. Arauzo, E. Guerrero, P. Tellez, F. Bartolome, L. M. Garsia. J. Magn. Magn. Mater, 2012, **324**, 2669-2675.

Количество рисунков: 6

**Article received: 2015-05-01**