

УДК 537.63
PACS 75.50.Mm, 75.78.-n

Различие между броуновским и неелевским механизмами релаксации в подмагничивающем поле

А. В. Лебедев

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия
email: lav@icmm.ru

Выполнены измерения динамической восприимчивости магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта, стабилизированных в воде двойным слоем ПАВ. Феррит кобальта по сравнению с магнетитом обладает существенно большей энергией магнитной анизотропии. Поэтому для частиц феррита кобальта характерен броуновский механизм релаксации магнитных моментов. Построением диаграмм Коул-Коула выделены дебаевский (с конечным временем релаксации) вклад в динамическую восприимчивость и высокочастотный (бездисперсионный) вклад. Обнаружено, что с ростом подмагничивающего поля дебаевский вклад в динамическую восприимчивость убывает, а высокочастотный (имеющий нулевое время релаксации) остается неизменным. Указанное свойство динамической восприимчивости жидкости с броуновским механизмом релаксации радикально отличается от свойств восприимчивости жидкости с неелевскими частицами. Ранее были выполнены измерения восприимчивости жидкости на основе частиц магнетита, стабилизированных олеиновой кислотой в керосине. Частицы магнетита обладают существенно более низкой энергией анизотропии, и для них характерно преобладание неелевского механизма релаксации. Включение подмагничивающего поля вызывало снижение как дебаевской части восприимчивости, так и высокочастотной части восприимчивости магнетитовых частиц.

Ключевые слова: магнитная жидкость; динамическая восприимчивость; диаграмма Коул-Коула

Поступила в редакцию 20.10.2021; после рецензии 26.10.2021; принята к опубликованию 27.10.2021

Difference between Brownian and Néel relaxation mechanisms in a magnetizing field

A. V. Lebedev

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia
email: lav@icmm.ru

Measurements of the dynamic susceptibility of a magnetic fluid based on cobalt ferrite particles stabilized in water by a double surfactant layer have been carried out. Cobalt ferrite, in comparison with magnetite, has a significantly higher energy of magnetic anisotropy. Therefore, for particles of cobalt ferrite, the Brownian mechanism of relaxation of magnetic moments is characteristic. The Debye (with a finite relaxation time) contribution to the dynamic susceptibility and the high-frequency (dispersionless) contribution are distinguished by constructing Cole-Cole diagrams. It was found that with an increase in the magnetizing field, the Debye contribution to the dynamic susceptibility decreases, while the high-frequency one (having a zero relaxation time) remains unchanged. The indicated property of the dynamic susceptibility of a fluid with a Brownian relaxation mechanism is radically different from the properties of the susceptibility of a fluid with Néel parti-

cles. Previously, measurements were made of the susceptibility of a fluid based on magnetite particles stabilized with oleic acid in kerosene. The magnetite particles have significantly lower anisotropy energy and are characterized by the predominance of the Néel relaxation mechanism. Turning on the magnetizing field caused a decrease in both the Debye part of the susceptibility and the high-frequency part of the susceptibility of magnetite particles.

Keywords: magnetic fluid; dynamic susceptibility; Cole-Cole diagram

Received 20.10.2021; revised 26.10.2021; accepted 27.10.2021

doi: 10.17072/1994-3598-2021-4-14-20

1. Введение

Синтез магнитных жидкостей в начале 60-х гг. прошлого столетия открыл новую страницу в физике магнитных явлений. Возникло новое научное направление – магнетизм систем суперпарамагнитных ультрадисперсных частиц магнетиков. Первой работой, систематизирующей разрозненные статьи по этой тематике, является знаменитый обзор М.И. Шлиомиса [1]. В нем автор начинает изложение с анализа основных свойств ультрамелких частиц магнетиков. В том числе обсуждается спектр характерных времен релаксации намагниченности.

На сегодняшний день практически тривиальным или избитым выглядит утверждение о двух путях релаксации намагниченности суперпарамагнитной частицы. В одном случае магнитный момент вращается относительно частицы (неелевский механизм). В другом случае магнитный момент в заморожен в тело частицы и вращается вместе в ней (броуновский механизм). Основным параметром, определяющим доминирующую роль какого-либо механизма релаксации, является энергия кристаллографической анизотропии частицы, пропорциональная ее объему $E=KV$, где K – константа анизотропии, V – объем частицы. В случае частиц малого размера определяющую роль играет неелевский механизм релаксации с характерным временем

$$\tau_N = \tau_0 \sigma^{-1/2} e^{\sigma}, \quad \sigma = \frac{KV}{kT},$$

где τ_0 – время затухания ларморовской прецессии магнитного момента, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

τ_N экспоненциально увеличивается с ростом объема частицы и при некоторой его величине магнитному моменту становится выгоднее вращаться вместе с телом частицы. В этом случае реализуется броуновский механизм релаксации магнитного момента с характерным временем

$$\tau_B = \frac{3\eta V}{kT},$$

где η – вязкость несущей жидкости.

При некотором размере частиц оба релаксационных механизма играют равноценную роль. В [1] выполнена оценка диаметра частиц, при котором выполняется условие $\tau_N = \tau_B$. Позже эта величина получила название диаметра Шлиомиса. Для частиц железа и кобальта в [1] были получены значения 8.5 нм и 4 нм соответственно. Частицы кобальта обладают существенно (почти на порядок) более высокой энергией анизотропии. Поэтому оценки дают для него меньшее значение диаметра Шлиомиса.

Энергия магнитной анизотропии магнетита меньше в 4.5 раза по сравнению с железом [2]. Следовательно, диаметр, разграничивающий частицы с неелевским и броуновским механизмами релаксации, для магнетита составит около 15 нм. Типичный средний размер частиц в магнитных жидкостях на основе магнетита – порядка 10 нм. Поэтому магнетитовые магнитные жидкости в основном проявляют неелевский механизм релаксации намагниченности [3].

Недавно нами была синтезирована магнитная жидкость на основе частиц феррита кобальта. Согласно справочным данным [2], феррит кобальта имеет высокую энергию магнитной анизотропии (в 27 раз больше, чем магнетит). Тогда для него диаметр Шлиомиса должен быть втрое меньше, чем для магнетита, т.е. около 5 нм. Таким образом, в магнитной жидкости на основе феррита кобальта с типичным средним размером частиц 10 нм большинство их должно проявлять броуновский тип релаксации.

В предлагаемой работе описываются результаты измерений динамической восприимчивости жидкости на основе феррита кобальта в подмагничивающем поле. Производится их анализ с помощью диаграмм Коул-Коула. Полученные результаты сравниваются с результатами, полученными для жидкости на основе частиц магнетита.

2. Синтез магнитной жидкости на основе феррита кобальта

По сравнению с частицами магнетита синтез мелкодисперсных частиц феррита кобальта имеет определенные сложности. Основной принцип

остаётся неизменным – соосаждение солей избытком щелочи. В отличие от магнетита при прямом осаждении смеси солей Co(II) и Fe(III) реакция протекает медленно. Также требуется дополнительное прокаливание выделенного осадка. Как следствие, полученные частицы имеют большие размеры и не могут образовать коллоидный раствор.

Недавно сотрудниками Института технической химии УрО РАН была разработана технология получения мелкодисперсных порошков ферритов двухвалентных металлов [4]. Основная идея нового метода состоит в том, что осаждение щелочью производится из смеси двухвалентных солей металла и железа с последующим введением окислителя и операцией ферритирования с дополнительным добавлением щелочи.

В частности, синтез частиц феррита кобальта проводился следующим образом. Для приготовления исходного раствора в термостойкий химический стакан емкостью 100 мл наливают 25 мл дистиллированной воды и растворяют при перемешивании 5.6 г (20 ммоль) гептагидрата сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3.1 г (11 ммоль) гептагидрата сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0.84 г (5 ммоль) сульфата гидроксиламина $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. В полученный раствор добавляют 4.5 г раствора щелочи концентрации 8.88 ммоль/г (40 ммоль NaOH) при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой. Наблюдается образование бурого осадка. Затем раствор нагревают при перемешивании до кипения на лабораторной электроплитке и добавляют еще 6.75 г (60 ммоль NaOH) раствора щелочи. Реакционную смесь кипятят в течение 10 мин. Полученный черный осадок промывают водой до pH=7-8, затем добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до устойчивого значения pH=4 и повторно промывают водой до pH=6-7. Осадок отделяют от воды с помощью магнита и сушат при температуре 100°C.

Размеры синтезированных таким путем частиц феррита кобальта позволили получить устойчивую магнитную жидкость. К сожалению, попытка диспергировать частицы, покрытые олеиновой кислотой, в керосине успеха не имела. Более удачной оказалась попытка пептизировать частицы феррита кобальта в воде. Для этого они были покрыты вторым слоем поверхностно-активного вещества – смесью олеиновой кислоты и додецилсульфата натрия в равных долях аналогично тому, как удалось стабилизировать в воде частицы гексаферрита бария [5]. Причиной возникшего затруднения является, очевидно, достаточно большой размер синтезированных частиц, что подтверждается магнитными измерениями.

3. Дисперсный состав магнитной жидкости на основе феррита кобальта

Процедура определения дисперсного состава магнитных жидкостей на сегодняшний день хорошо отработана и стала почти стандартной. В литературе она известна под названием «магнитогранулометрический анализ».

Основная идея, предложенная в [6], состоит в сопоставлении измеренной кривой намагничивания с кривой, построенной по заданным размерам частиц. В последующих работах [7, 8] было установлено наличие на поверхности частиц немагнитного слоя толщиной порядка одного периода кристаллической решетки. В работе [9] в гранулометрии магнитных жидкостей был сделан следующий шаг: распределение частиц по размерам было предложено аппроксимировать логнормальным распределением – непрерывной двухпараметрической функцией. Межчастичное взаимодействие в этих работах не учитывалось.

В работе [10] магнитогранулометрический анализ магнитных жидкостей приобретает более или менее законченный вид. Для учета межчастичных взаимодействий была предложена модель модифицированного эффективного поля, получившая позже теоретическое обоснование:

$$M(H) = M_L \left(1 + \frac{1}{3} M_L(H) \right).$$

Для описания распределения частиц по размерам в [10] использовалось двухпараметрическое Г-распределение:

$$f(x) = \frac{x^\alpha \exp(x/x_0)}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha+1)}.$$

Здесь x – текущее значение диаметра частиц, x_0 и α – параметры. Данная функция имеет вид несимметричного колокола, с максимумом при $x = \alpha x_0$. По сравнению с логнормальным использование Г-распределения предпочтительнее в силу быстро затухающих асимптотик.

Непосредственно из измерений кривой намагничивания находятся начальная восприимчивость, намагничённость насыщения и асимптотика намагничённости в сильных полях. Для образца феррита кобальта эти параметры составили $\chi=2.56$, $M_\infty=20.8$ кА/м и асимптотический наклон в сильных полях в обратных координатах $\partial M/\partial(1/H)=4.20 \cdot 10^8$ А²/м².

По измеренным магнитным параметрам рассчитываются параметры магнитных моментов частиц: средний магнитный момент $\langle m \rangle = 1.58 \cdot 10^{-19}$ Ам², отношение среднего квадрата момента к квадрату среднего $\Delta = \langle m^2 \rangle / \langle m \rangle^2 = 4.77$ и объёмная концентрация частиц $n=1.32 \cdot 10^{23}$ м⁻³.

Указанные величины не зависят от вида функции, аппроксимирующей распределение частиц по размерам.

Исходя из рассчитанных параметров магнитных моментов можно найти и соответствующие параметры Γ -распределения частиц по размерам. Для синтезированного образца это будет $x_0 = 2.02$ нм и $\alpha = 2.51$. Методика обработки результатов измерений и расчетные формулы подробно представлены в работе [11].

Обращает на себя внимание небольшая величина параметра α . Обычно для магнетитовых жидкостей он имеет значение порядка $5 \div 6$. Небольшому значению α соответствует большая относительная ширина функции распределения $\delta = (\alpha + 1)^{-1/2} = 0.534$ при среднем диаметре $\langle d \rangle = x_0(\alpha + 1) = 7.09$ нм. Следовательно, подавляющее большинство частиц феррита кобальта имеет размеры, превышающие критический диаметр Шлиомиса 5 нм. Поэтому в синтезированном образце магнитной жидкости релаксация намагниченности происходит преимущественно по броуновскому механизму, что и подтверждают измерения его динамической восприимчивости.

4. Результаты измерений

Измерения динамической восприимчивости производились с помощью модернизированного моста взаимной индуктивности, помещенного внутрь мощного соленоида и снабженного системой термостатирования. Подробное описание кон-

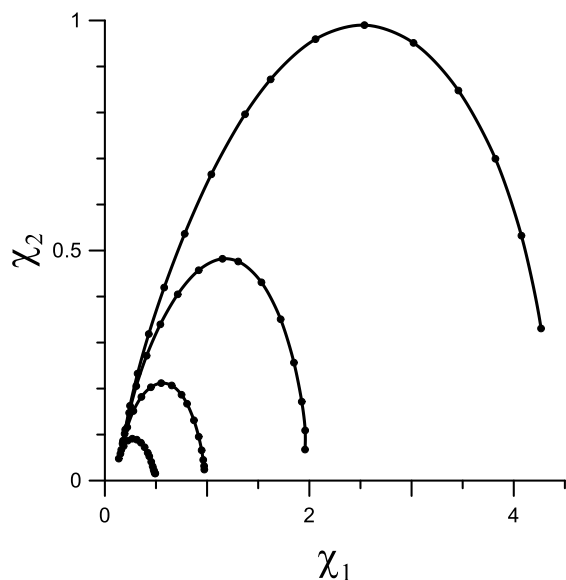


Рис. 1. Диаграммы Коул-Коула динамической восприимчивости магнитной жидкости на базе феррита кобальта в подмагничивающем поле: 0, 3, 6, 12 кА/м. Магнитное поле возрастает справа налево. Температура измерений 25 °С

струкции моста и методики измерений можно найти в работе [12].

Использование подмагничивающего поля при измерениях динамической восприимчивости позволяет получить дополнительную информацию о ее релаксационных спектрах. При постепенном увеличении поля происходит последовательная блокировка релаксационных процессов частиц.

На рис. 1 представлены результаты измерения динамической восприимчивости образца магнитной жидкости на базе феррита кобальта. Измерения выполнялись в диапазоне частот от 4 Гц до 200 кГц для ряда значений внешнего магнитного поля: 0, 3, 6, 12 кА/м. Температура измерений 25 °С. Результаты представлены в виде диаграмм Коул-Коула.

При построении диаграммы Коул-Коула величина динамической восприимчивости отображается точкой на плоскости в координатах действительной и мнимой частей аналогично отображению комплексных чисел на плоскости. Использование диаграммы Коул-Коула позволяет наиболее наглядно выявить наличие релаксационных процессов. В частности, процесс классической дебаевской релаксации в этом представлении выглядит как полуокружность на оси абсцисс.

На первый взгляд диаграмма, полученная в нулевом поле, ничем не отличается от аналогичной диаграммы для жидкости на базе магнетитовых частиц [12]. Виден такой же плавный овал кривой, не проходящей через начало координат. Единственное отличие состоит в том, что пересечение

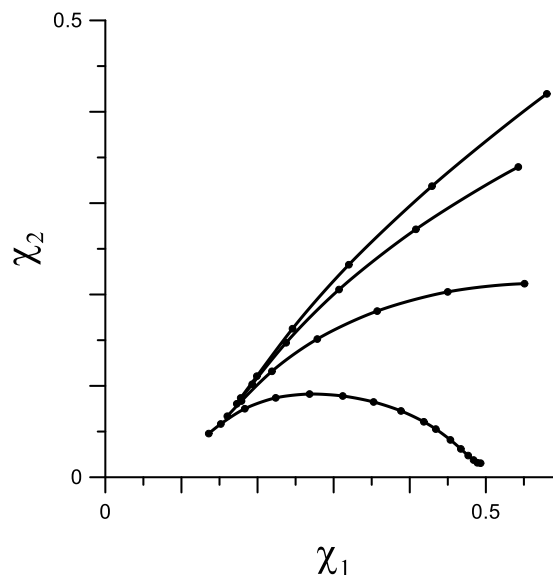


Рис. 2. Высокочастотный фрагмент диаграмм Коул-Коула динамической восприимчивости магнитной жидкости на базе феррита кобальта в подмагничивающем поле: 0, 3, 6, 12 кА/м. Магнитное поле нарастает сверху вниз. Температура измерений 25 °С

экстраполяции кривой с осью абсцисс происходит при существенно меньшем значении восприимчивости – 0.1 в абсолютном значении или 0.023 по отношению к статической восприимчивости. Таким образом, в жидкости на базе феррита кобальта также имеется вклад в динамическую восприимчивость с нулевым временем релаксации. Но в данном случае он существенно меньше. В случае магнетитовой жидкости величина восприимчивости с нулевым временем релаксации составляла 0.064 от статической.

В отличие от магнетитовой жидкости в магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта при включении внешнего подмагничивающего поля изменяется только релаксационная часть восприимчивости. На рис. 2 представлен высокочастотный участок диаграммы Кол-Коула для различных значений напряженности подмагничивающего поля 0, 3, 6, 12 кА/м. Как следует из рисунка, все кривые асимптотически, в пределе высоких частот, стремятся пересечь абсциссу в точке с координатой 0.1.

Для сравнения, на рис. 3 представлен высокочастотный участок диаграммы Коул-Коула динамической восприимчивости магнетитовой жидкости для напряженностей внешнего поля 0, 2, 5, 10, 24 кА/м [12]. Видно, что динамическая восприимчивость магнетитовой жидкости с включением магнитного поля ведет себя совсем иначе. С ростом магнитного поля у магнетитовой жидкости убывают обе компоненты динамической восприимчивости.

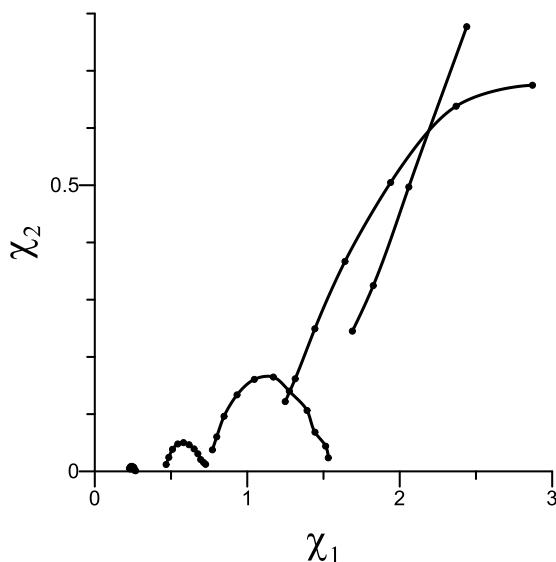


Рис. 3 *Высокочастотный фрагмент диаграммы Коул-Коула динамической восприимчивости магнитной жидкости на основе магнетита в подмагничивающем поле: 0, 2, 5, 10, 24 кА/м. Магнитное поле нарастает сверху вниз и справа налево. Температура измерений 25 °С*

На рис. 4 представлено изменение относительного вклада релаксационной (дебаевской) восприимчивости магнетитовой жидкости в зависимости от внешнего поля. Как следует из рисунка, дебаевская (релаксационная) компонента убывает значительно быстрее безрелаксационной. Это приводит к тому, что в сильном подмагничивающем поле динамическая восприимчивость магнетитовой жидкости определяется в основном компонентой с нулевым временем релаксации.

Изменение отношения безрелаксационного и дебаевского вкладов в динамическую восприимчивость в зависимости от внешнего поля можно было бы объяснить тем, что неелевское и броуновское характерные времена релаксации по-разному зависят от внешнего поля. Но тогда совсем непонятным становится постоянство безрелаксационной компоненты восприимчивости феррит-кобальтовой жидкости. Несмотря на высокую магнитную анизотропию феррита кобальта, в жидкости на его основе обязательно должна присутствовать небольшая доля частиц с неелевским механизмом релаксации, восприимчивость которых зависит от внешнего поля.

Таким образом, наблюдается противоречие между результатами измерений динамической восприимчивости двух образцов магнитной жидкости на основе феррита кобальта и магнетита.

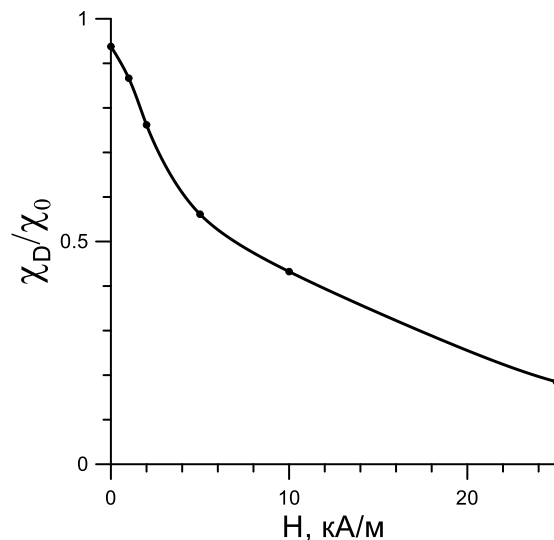


Рис. 4 *Уменьшение относительного вклада дебаевской компоненты в динамическую восприимчивость магнетитовой жидкости с ростом внешнего магнитного поля. Температура измерений 25 °С*

5. Заключение

Синтезирован образец магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта, стабилизированных в воде двойным слоем поверхностно-активного вещества. Выполнен анализ его дис-

персного состава. Согласно результатам анализа, образец имеет рекордно широкую функцию распределения частиц по размерам и содержит преимущественно частицы с диаметром, превышающим критический диаметр Шлиомиса.

Выполнены измерения динамической восприимчивости образца в подмагничивающем поле. Согласно результатам измерений, безрелаксационная часть динамической восприимчивости не зависит от внешнего поля. Тогда как в магнитной жидкости на основе магнетита с ростом внешнего поля убывают обе компоненты динамической восприимчивости. Наблюдаемое противоречие пока не находит своего объяснения.

Список литературы

1. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости // Успехи физических наук. 1974. Т. 112. Вып. 3. С.435 - 458.
2. Кикоин И. К. (ред.) Таблицы физических величин: справочник. М.: Атомиздат. 1976.
3. Пшеничников А. Ф., Лебедев А. В. Динамическая восприимчивость магнитных жидкостей // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1989. Т. 95. Вып. 3. С. 869–876.
4. Лысенко С. Н., Якушева Д. Э., Астафьева С. А. Способ получения частиц ферритов. Патент РФ № 2725231.
5. Lebedev A. V., Lysenko S. N. Dynamics of flat barium hexaferrite particles in a lyotropic liquid crystal // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1945, 012028
6. Bean C. P., Jacobs I. S. Magnetic granulometry and super-magnetism // Journal Applied Physics. 1956. V. 27. P. 1448.
7. Kaiser R., Miskolczy G. Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetite particles // Journal Applied Physics. 1970. V. 41. P. 1064.
8. Бибик Е. Е., Матыгуллин Б. Я., Райхер Ю. Л., Шлиомис М. И. Магнитоэлектрические свойства коллоидов магнетита // Магнитная гидродинамика. 1973. Т. 9. С. 68.
9. Chantrell R. W., Popplewell J., Charles S. R. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids // IEEE Trans. on Magnetics. MAG14. 1978. P. 975.
10. Pshenichnikov A. F., Mekhonoshin V. V., Lebedev A. V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids // Journal on Magnetism and Magnetic Materials. 1996. V.161. P. 94–102.
11. Пшеничников А. Ф., Лебедев А. В., Радионов А. В., Ефремов Д. В. Магнитная жидкость для работы в сильных градиентных полях // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. С. 207.
12. Лебедев А. В. Изменение релаксационных спектров магнитной жидкости в подмагничивающем поле // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 2. С. 8–15. doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-08-15

References

1. Shliomis M. I. Magnetic fluids. *Sov. Phys. Usp.*, 1974, vol 17, pp. 153–169.
2. Tables of physical quantities. Handbook ed. by acad I. Kikoin. Moscow. Atomizdat. 1976. 1008 pp.
3. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V. Dynamic susceptibility of magnetic liquids, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1989, vol. 68. N. 3, pp. 498–502.
4. Lysenko S. N., Yakusheva D. E., Astafyeva S. A. Method for producing ferrite particles. *Patent of the Russian Federation No. 2725231*.
5. Lebedev A. V., Lysenko S. N. Dynamics of flat barium hexaferrite particles in a lyotropic liquid crystal. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021, vol. 1945, 012028
6. Bean C. P., Jacobs I. S. Magnetic granulometry and super-magnetism. *Journal Applied Physics*. 1956, vol. 27, pp. 1448.
7. Kaiser R., Miskolczy G. Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetite particles. *Journal Applied Physics*. 1970, vol. 41, pp. 1064.
8. Bibik E. E., Matygullin B. Ya., Raykher Yu. L., Shliomis M. I. Magnetostatic properties of magnetite colloids. *Magneto-hydrodynamics*. 1973, vol. 9, no. 1, pp. 58 – 62.
9. Chantrell R.W., Popplewell J., Charles S.R. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Trans. on Magnetics*. MAG14, 1978, pp. 975.
10. Pshenichnikov A. F., Mekhonoshin V. V., Lebedev A. V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids. *Journal on Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, vol. 161, pp. 94-102.
11. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V., Radionov A. V., Efremov D. V. A Magnetic fluid for operation in strong gradient fields. *Colloid Journal*, 2015, vol. 77, No. 2, pp. 196–201.
12. Lebedev A. V. Changes in the relaxation spectra of a magnetic fluid in a magnetizing field. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 2, pp. 8–15. doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-08-15.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Лебедев А. В. Различие между броуновским и неелевским механизмами релаксации в подмагничивающем поле // Вестник Пермского университета. Физика. 2021. № 4. С. 14–20. doi: 10.17072/1994-3598-2021-4-14-20

Please cite this article in English as:

Lebedev A. V. Difference between Brownian and Néel relaxation mechanisms in a magnetizing field // Bulletin of Perm University. Physics, 2021, no. 4, pp. 14–20. doi: 10.17072/1994-3598-2021-4-14-20

Сведения об авторах

1. *Александр Владимирович Лебедев*, доктор физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, 614013

Author information

1. *Alexander V. Lebedev*, Doctor of the Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Continuum Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ac. Koroleva str., 1, Perm, Russia, 614013