

О возможности определения термодинамической температуры коллоидных растворов методом ядерного магнитного резонанса

© В.В. Давыдов, В.И. Дудкин

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Davydov_vadim66@mail.ru

(Поступило в Редакцию 21 сентября 2015 г. В окончательной редакции 16 декабря 2015 г.)

Рассмотрена новая методика определения термодинамической температуры коллоидных растворов, размещенных в герметичном стеклянном объеме, на основе измерения их магнитной восприимчивости методом ядерного магнитного резонанса в текущей жидкости. Экспериментальные результаты показали, что закон Кюри для коллоидных растворов в диапазоне температур от 278 до 333 К, при которых в настоящее время применяются феррофлюидные ячейки, изготовленные на их основе, выполняется.

Важнейшей характеристикой вещества, которая определяет протекание в нем физических и химических процессов, является термодинамическая температура T , ее необходимо контролировать при проведении почти всех экспериментов и измерений [1–7]. Так как термодинамическая температура T связана с объемом и давлением идеального газа уравнением Клайперона–Менделеева, то для ее определения часто применяются измерители, в которых в качестве термодинамических веществ используется идеальный газ [8,9]. Кроме того, для измерения T разработано большое число измерительных приборов с использованием различных методов, которые в основном применяются для решения локальных задач. Например, для измерения сверхнизких температур применяется метод, основанный на измерении магнитной восприимчивости χ парамагнетика, связанной с T законом Кюри [2,3,5,6]:

$$\chi = C/T, \quad (1)$$

где C — константа Кюри.

Термометр, изготовленный на основе цериево–магниевого нитрата, является незаменимым прибором для измерения T в диапазоне от 4.2 до 13.81 К [2,3,5,6]. Также на основе различных комбинированных растворов с использованием цериево–магниевого нитрата разработаны несколько моделей термометров для определения температуры в диапазоне от 0.05 до 1.0 К по измеренному χ раствора [3,5]. Но для измерения высоких температур данные термометры мало пригодны, так как с увеличением T уменьшается магнитная восприимчивость χ вещества, используемого в термометре. Решение, предложенное в [2,6] с использованием в качестве термодинамического вещества коллоидного раствора однодоменных ферромагнитных частиц, позволяет частично решить данную проблему.

Но, как показали проведенные эксперименты, предложенный в [2,6] метод определения T по измеренному χ коллоидного раствора очень сложен в реализации. Для проведения измерений χ необходимо строго параллельно разместить контейнеры с коллоидным раствором

между полюсами постоянного магнита, а также обеспечить одинаковую степень неоднородности магнитного поля в зонах расположения двух радиочастотных катушек (нутаии) между его полюсами. Это особенно трудно реализовать при смене контейнеров с коллоидным раствором, разогретыми в некоторых случаях до температуры 393 К. Юстировка всей измерительной системы, размещенной в узком пространстве между полюсами магнита (о чем в [2,6] не упоминается), для создания одинаковой степени неоднородности магнитного поля в объемах катушек нутаии — очень сложная задача, так как катушки нутаии на трубопроводе расположены не симметрично относительно полюсов магнита и контейнеров с раствором. В случае различной степени неоднородности в объемах катушек нутаии, используемых для измерения резонансных частот (по этим частотам определяют χ), ширины линий нутаии, определяющие погрешности измерения этих частот, будут значительно отличаться друг от друга [4,10–12]. В этом случае использовать резонансные частоты, измеренные с различной погрешностью, для определения χ некорректно.

Кроме того, при наличии двух резких поворотов на 90° трубопровода с намагниченной текущей водой (расход жидкости q в [2,6] не указан) должно быть обеспечено выполнение условия адиабатической теоремы [13,14]. В случае его нарушения при изменении направления течения жидкости в трубопроводе на повороте будет происходить инверсия намагниченности, которая должна быть реализована только в катушках нутаии на резонансных частотах. В таких условиях проводить измерения резонансных частот нутаионным методом будет невозможно. С другой стороны, необходимо обеспечить оптимальный расход q_{opt} текущей воды, чтобы отношение сигнал/шум (SNR) регистрируемого сигнала ЯМР было максимальным, для проведения измерения резонансных частот с высокой точностью [4,10–12,13,15].

Поэтому целью настоящей работы была разработка более простого и надежного метода определения константы Кюри C и магнитной восприимчивости χ_c колло-

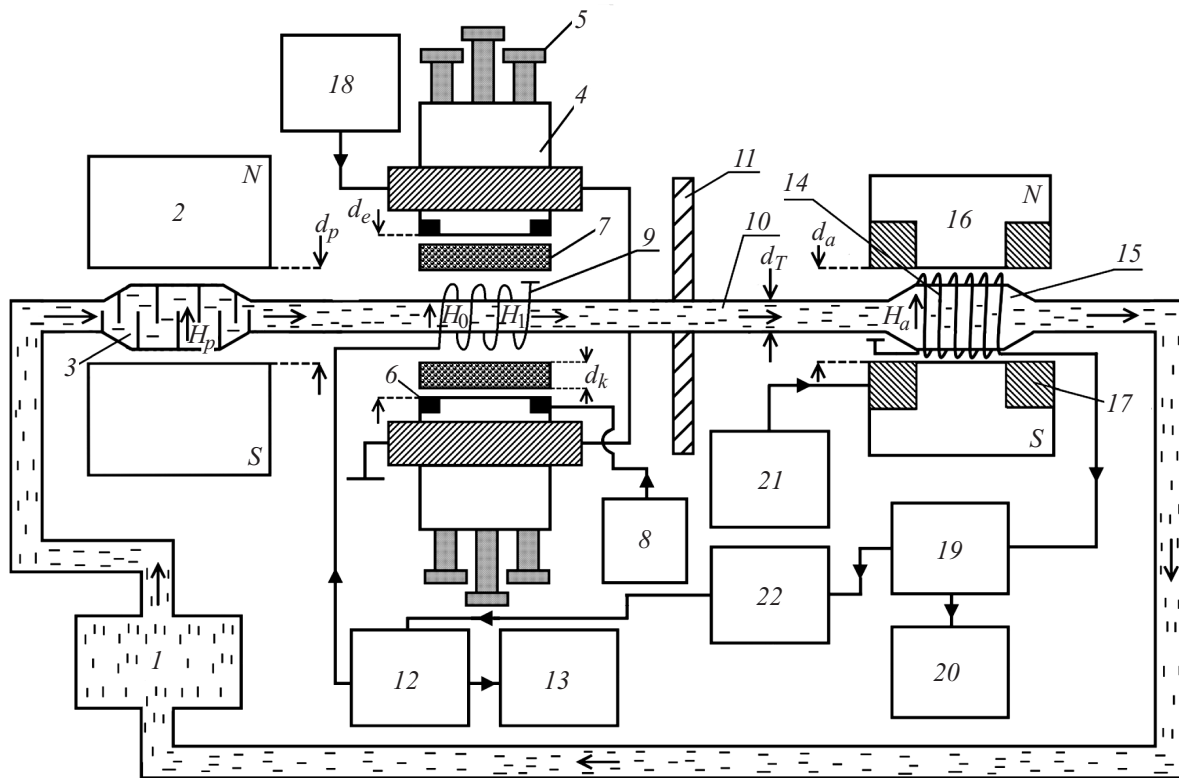


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной установки: 1 — помпа, 2 — магнит-поляризатор, 3 — сосуд-поляризатор, 4 — электромагнит с катушками индуктивности, 5 — регулировочные винты, 6 — корректирующие катушки, 7 — контейнер с коллоидным раствором, 8 — источник питания корректирующих катушек, 9 — катушка нутации, 10 — соединительный участок трубопровода, 11 — магнитный экран, 12 — радиочастотный генератор, 13 — частотомер, 14 — катушка регистрации, 15 — сосуд-анализатор, 16 — магнит-анализатор, 17 — катушки модуляции поля магнита анализатора, 18 — источник питания электромагнита, 19 — устройство регистрации сигнала ЯМР, 20 — осциллограф, 21 — радиочастотный генератор, 22 — устройство управления и обработки сигнала ЯМР.

идных растворов, размещенных в герметичном стеклянном контейнере. Рассчитать эти величины, особенно для комбинированных растворов, достаточно сложно [13,15].

Кроме того, на основе таких растворов разработаны феррофлюидные ячейки различной конфигурации и размеров, что создает большие сложности при определении χ_c и S , особенно если ячейка представляет собой прямоугольный параллелепипед. Широкий круг применения феррофлюидных ячеек обуславливает большой диапазон их размеров, например, для ячеек в форме прямоугольного параллелепипеда размеры основания изменяются от 3 до 120 мм, а высота — от 10 до 100 мм. Это значительно ограничивает возможности применения методов, основанных на использовании индукционных катушек для измерения χ_c , так как под каждую феррофлюидную ячейку необходим свой „индуктор“, а также расчет коэффициента его заполнения и т.д.

При применении феррофлюидных ячеек необходимо обладать информацией об изменении χ_c от T . Например, при разработке оптических модуляторов на основе феррофлюидных ячеек оптимальные значения амплитуды и периода модуляции магнитного поля, действующего

на ячейку, определяются с учетом χ_c коллоидного раствора, находящегося при определенной T . При исследовании пространственной структуры магнитных полей томографов, спектрометров и релаксометров, которое основано на регистрации дифракционных изображений прошедшего или рассеянного лазерного излучения от феррофлюидной ячейки, размещенной в магнитном поле этих приборов, данные о значениях χ_c от T также востребованы (в данных приборах есть несколько температурных режимов стабилизации магнитной системы).

Предлагаемый авторами метод позволяет проводить измерения S и χ_c растворов в контейнерах как при их цилиндрической конфигурации, так и в виде прямоугольного параллелепипеда, в отличие от метода, представленного в [2,6].

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки, собранная на основе ядерно-резонансного магнитометра, работа которого подробно рассмотрена в [4,10,12,14], для измерения χ_c нутационным методом. Для транспортировки фильтрованной водопроводной воды в экспериментальной установке используется трубопровод с внешним диаметром $d_T = 3$ мм (внутрен-

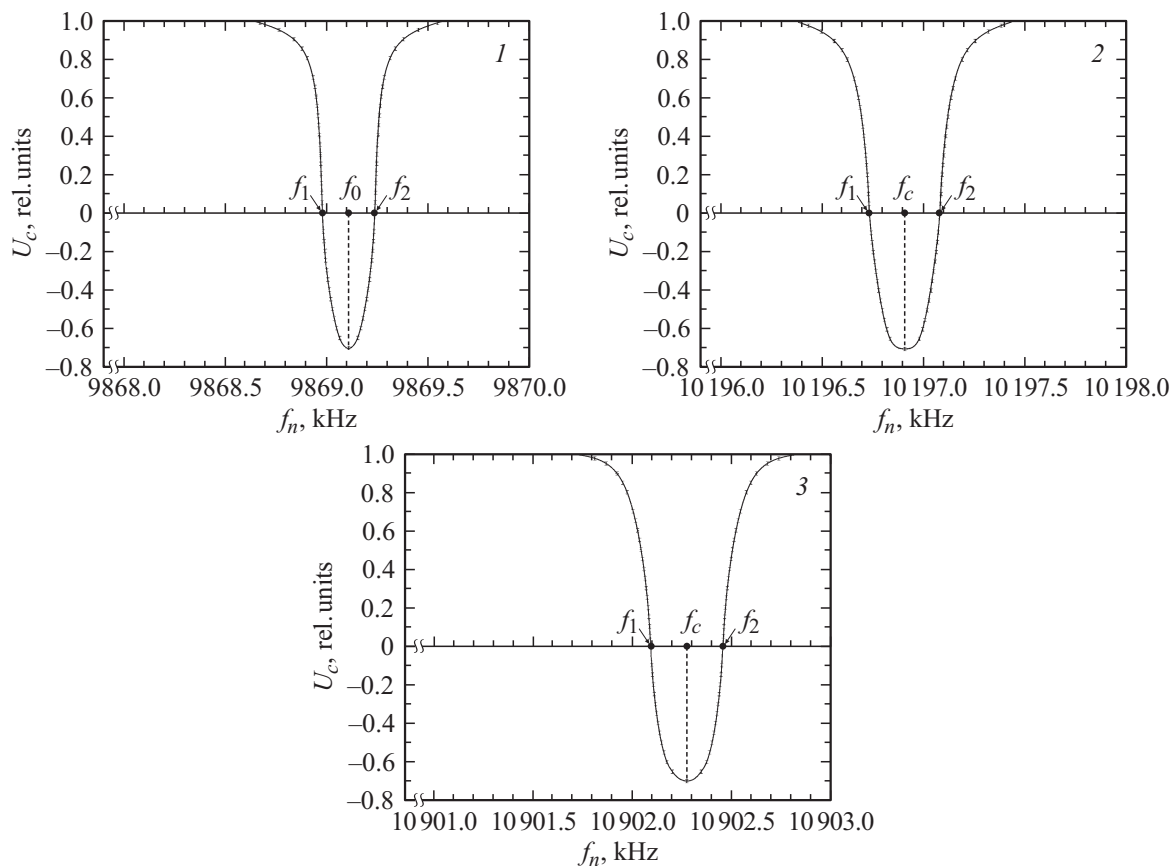


Рис. 2. Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР при размещении между полюсами электромагнита двух контейнеров с различной толщиной слоя d_c коллоидного раствора в воде однодоменных наночастиц магнетита (объемная концентрация 0.027) с ПАВ — олеиновая кислота при температуре $T = 293$ К, $H_1 = 13.54$ А/м; d_c , мм: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 6.

ний диаметр 1.5 мм), как в [2,6]. Катушка нутации 4 размещается в электромагните, индукция B_0 которого изменяется от 0.0981 до 1.4072 Т с неоднородностью не хуже $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при расстоянии между полюсами $d_e = 40$ мм (диаметр полюсов $d_p = 150$ мм). Использование электромагнита обусловлено тем, что для каждого коллоидного раствора при измерении χ_c необходимо установить поле B_0 такое, чтобы значение индукции, образующейся в коллоидном растворе в результате его намагничивания, располагалось на участке кривой намагниченности с максимальной крутизной, и при изменениях T раствора не происходило его насыщение в поле B_0 . В катушке нутации 4 под действием радиополя H_1 происходит изменение ориентации вектора намагниченности ядерных моментов M_p относительно направления постоянного магнитного поля H_p , а именно достигается инверсия намагниченности [4,10–12]. Это изменение ориентации вектора M после прохождения жидкостью соединительного участка трубопровода 6 фиксируется катушкой регистрации сигнала ЯМР 14 с использованием модуляционной методики [4,10,14]. Амплитуда U_c регистрируемого инвертируемого сигнала ЯМР достигает своего максимального значения, когда частота f_n радиополя H_1 (нутации) совпадает с ча-

стотой f_0 магнитного поля H_0 , в котором находится катушка нутации:

$$f_n = \gamma H_0, \quad (2)$$

где γ — гиромагнитное отношение ядер.

Точность измерения частоты f_n зависит от величины SNR и ширины линии нутации Δf_n (неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации) [4,10,12].

На рис. 2 в качестве примера представлена линия нутации (зависимость амплитуды U_c от частоты f_n) при размещении между полюсами электромагнита цилиндрических контейнеров с коллоидным раствором. Раствор изготовлен на основе воды с однодоменными наночастицами магнетита (объемная концентрация 0.027), в котором в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) используется олеиновая кислота. Толщина слоя d_c коллоидного раствора в контейнере в направлении действия поля H_0 изменяется от 0 до 6 мм. Значение $d_c = 0$ соответствует отсутствию раствора в контейнере. Диаметр основания контейнера $d_b = 150$ мм, высота 10 мм, толщина стенок 1 мм. Данные контейнеры располагались в электромагните (рис. 1) так, чтобы их основания были параллельны его полюсам, а также оси катушки нутации, по которой направлено поле H_1

Значения ширины линии нутации Δf_n , при которых измеряются резонансные частоты f_0 и f_c для различных величин в контейнере d_c коллоидного раствора в воде однодоменных наночастиц магнетита (объемная концентрация 0.027) с ПАВ — олеиновая кислота при температуре $T = 293$ К, $B_0 = 0.2318$ Т, $H_1 = 13.54$ А/м

N	d_c , mm	f_0 , Hz	f_c , Hz	Δf_n , Hz
1	0	9 869 114	9 869 114	286
2	1.0	—	10 027 554	316
3	2.0	—	10 196 912	328
4	3.0	—	10 365 403	337
5	4.0	—	10 534 922	347
6	6.0	—	10 902 273	362

(рис. 1). Центры полюсов магнита, оснований контейнеров и катушки нутации находятся на одной прямой. Длина катушки нутации l_n составляла 3 мм, диаметр $d_n = 6$ мм. При размещении контейнеров с коллоидным раствором в электромагните магнитное поле в зоне расположения катушки нутации изменяет свое значение на некоторую величину δH_c , которая зависит как от d_c , так и от величины χ_c . Регулируемыми винтами и корректирующими катушками неоднородность магнитного поля подстраивается по минимуму ширины линии нутации $\Delta f_n = f_2 - f_1$. Измерив частоты f_0 и f_c (с коллоидным раствором в контейнерах), определяем δH_c . Представленные в таблице значения Δf_n , показывают, что погрешности измерения резонансных частот f_0 и f_c одинаковы в отличие от [2,6].

Используя разработанную авторами методику расчета магнитного поля между полюсами электромагнита, позволяющую учитывать размещение между ними контейнеров с различными коллоидными растворами, вычисляем δH_c в зоне размещения катушки нутации в зависимости от χ_c и d_c коллоидного раствора. Тогда магнитная восприимчивость коллоидного раствора χ_c определяется по формуле

$$\chi_c = (f_c - f_0) / (f_0 - f_c(1 - 2d_c/d_e)). \quad (3)$$

На рис. 3 представлена зависимость термодинамической температуры T коллоидного раствора от измеренной нутационным методом ее магнитной восприимчивости χ_c . Условия лаборатории позволяли создавать в ней температуру T окружающей среды от 283 до 303 К. Для получения более высоких T контейнеры помещались в термостат. Проведенные эксперименты показали, что предложенный нами метод гораздо проще, чем в [2,6]. Если в нашей конструкции перемещается только разогретый контейнер и число таких перемещений не ограничено для проведения настройки магнитной системы до измерения частот f_c , то в [2,6] перемещают весь каркас с разогретыми контейнерами и трубопроводом между ними с текущей жидкостью. Потом все настраивается, но не сказано каким образом, а коллоидный раствор остывает, так как настройка очень сложная

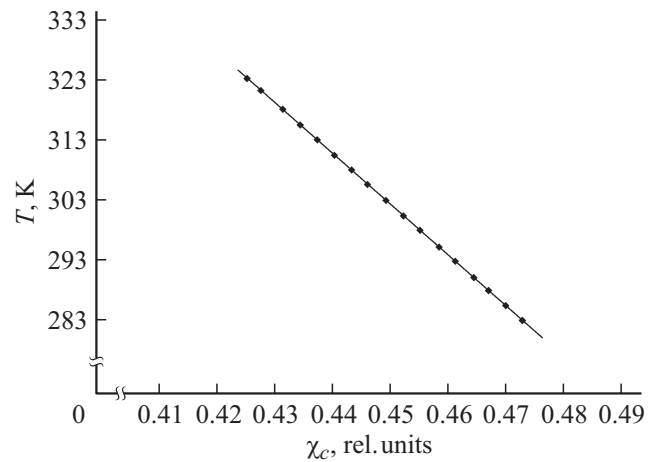


Рис. 3. Экспериментальная зависимость термодинамической температуры T коллоидного раствора в воде однодоменных наночастиц магнетита (объемная концентрация 0.027) с ПАВ — олеиновая кислота от магнитной восприимчивости χ_c .

и продолжительная. В предложенном нами методе после настройки магнитной системы на установку контейнеров из термостата в электромагнит и регистрацию сигнала ЯМР с инверсией намагниченности необходимо менее 10 с. За такое время жидкая среда внутри контейнера не успеет изменить свою температуру, так как максимальный перепад T в лаборатории при проведении данного эксперимента не превышал 20 К.

На основании проведенных экспериментов установлено, что для феррофлюидной ячейки, изготовленной из используемого коллоидного раствора в диапазоне T от 283 до 318 К, в котором их применяют, выполняется закон Кюри. Это позволяет разработанными авторами методом осуществлять контроль χ_c и термодинамической температуры T внутри данной ячейки.

Полученные экспериментальные результаты показали, что разработанный нами метод позволяет проводить измерения χ_c и T с погрешностью не выше 0.5%, как для феррофлюидных ячеек цилиндрической формы, так и для ячеек в форме прямоугольного параллелепипеда при различных значениях d_c . Но для проведения измерений с указанной погрешностью должны выполняться следующие соотношения для ячеек цилиндрической формы: $d_p \geq d_b > 3l_n$, а для прямоугольного параллелепипеда: d_p больше l_a и l_b (размеров основания параллелепипеда), а также $l_a > 4l_n$ и $l_b > 4d_n$. В случае невыполнения этих соотношений погрешность определения χ_c и T увеличивается из-за ухудшения однородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации и дополнительных допущений при выполнении расчета δH_c .

При T выше 323 К экспериментальные исследования показали увеличение константы Кюри коллоидного раствора, что создает дополнительные сложности при определении T по измеренному χ_c , но это никак не сказывается на точности измерения самого χ_c , предлагаемым авторами методом. Решению этой проблемы будет посвящено одно из направлений наших дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] Александров Е.Б., Вершовский А.К. // УФН. 2009. Т. 179. № 6. С. 605–642.
- [2] Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 118–122.
- [3] Rosensweig R.E. Ferrohydrodynamics. Cambridge University Press, 2005. 346 p.
- [4] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 138–143.
- [5] Agruzov P.M., Pleshakov I.V., Bibik E.E., Shamray A.V. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. N 7. P. 071 108-4.
- [6] Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 1. С. 119–122.
- [7] Pshenichnikov A.F., Lebedev A.V. // Colloid Journ. 2005. Vol. 67. N 2. P. 189–194.
- [8] Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств. М.: ООО ИД Альянс, 2008. 424 с.
- [9] Кабардина С.И. Измерения физических величин. М.: Бином, 2009. 152 с.
- [10] Fukuda R., Hirai A. // J. Phys. Soc. Japan. 2013. Vol. 81. N 6. P. 1499–1509.
- [11] Habbach R.E., Battocletti J.S., Sances A.J., Bowman R.L., Kudravec V.K. // Rev. Sci. Instr. 2009. Vol. 80. N 4. P. 428–438.
- [12] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 7. С. 103–107.
- [13] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1967. 686 с.
- [14] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 2. С. 8–13.
- [15] Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1991. 256 с.