

Об измерении термодинамической температуры с использованием парамагнитного термометрического вещества

© А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: azhspb@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 7 мая 2014 г.)

Предложено использовать в качестве термометрического свойства для измерения термодинамической температуры T магнитную восприимчивость χ коллоидного раствора однодоменных ферромагнитных наночастиц, связанную с температурой законом Кюри. Показано, что для выполнения закона Кюри магнитную восприимчивость нужно определять по формуле $\chi = M\mu_0/B$, где M — намагниченность, B — средняя магнитная индукция в образце коллоидного раствора. Экспериментальная проверка, проведенная с раствором наночастиц магнетита в диапазоне температур 273–373 К, показала, что при увеличении температуры константа Кюри или заметно не меняется, или на несколько процентов возрастает. Увеличение константы Кюри при нагреве раствора объяснено разрушением конгломератов наночастиц с антипараллельной ориентацией магнитных моментов.

Введение

Основанием для выбора термометрического вещества является наличие у него свойства, имеющего строгую, научно-обоснованную связь с температурой и поддающегося измерению с достаточно высокой точностью. В настоящее время для определения термодинамической температуры в качестве термометрических веществ применяются идеальные газы, объем и давление которых связаны с термодинамической температурой уравнением Менделеева–Клапейрона, и абсолютно черное тело, у которого характеристики теплового излучения связаны с термодинамической температурой законами Стефана–Больцмана и Вина [1]. В принципе термометрическим веществом может служить также и парамагнетик, у которого магнитная восприимчивость χ связана с термодинамической температурой T законом Кюри

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

где C — константа Кюри, зависящая только от концентрации и квадрата магнитного момента парамагнитных частиц. Однозначная связь магнитной восприимчивости с температурой позволяет применять закон Кюри для термометрии. Например, были созданы термометры на основе зависимости от температуры ядерной магнитной восприимчивости металлов: платины, алюминия и меди, а также электронной магнитной восприимчивости парамагнитных солей: марганцево-аммониевого сульфата, молибдената гадолиния, цериево-магниевого нитрата. [2] Однако вследствие малого магнитного момента частиц у использованных в вышеупомянутых термометрах парамагнетиков они применяются только для оценки сверхнизких температур, так как при более высоких температурах их магнитная восприимчивость слишком мала для надежного измерения. Например, термометры на основе цериево-магниевого нитрата рекомендованы

для реализации Международной практической температурной шкалы в диапазоне температур 4.2–13.81 К, а термометры на основе измерения ядерной магнитной восприимчивости применяются в диапазоне температур 0.05–1 К. Для создания на основе закона Кюри прибора для измерения абсолютной термодинамической температуры необходимо, чтобы термометрическое вещество имело постоянную Кюри, достаточно большую для ее надежного измерения при реперной температуре тройной точки воды $T_p = 273.16$ К. В качестве такого вещества можно предложить магнитную жидкость — коллоидный раствор однодоменных ферромагнитных наночастиц, имеющих магнитные моменты $P \approx 10^{-19}$ А · м², что в 10^4 раз больше магнитных моментов электронов и в 10^6 раз больше магнитных моментов ядер. Для измерения термодинамической температуры T нужно привести в равновесие с этой температурой образец термометрического вещества, помещенный в заданное магнитное поле, измерить его намагниченность M и индукцию поля B . Магнитная восприимчивость образца $\chi = (M\mu_0/B) = (C/T)$, откуда $T = CB/\mu_0M$. Значения B и M можно измерять с высокой точностью методами ЯМР или ЭПР, поэтому для определения T достаточно знать константу Кюри образца. Так как у используемого образца термометрического вещества константа Кюри C зависит только от концентрации и магнитного момента ферромагнитных частиц, ее значение можно определить при градуировке, приведя образец в равновесие с реперной температурой тройной точки воды T_p и измерив при этой температуре намагниченность M_p и индукцию магнитного поля B_p . По этим результатам можно определить константу Кюри $C = \mu_0M_pT_p/B_p$.

Перспектива применения коллоидных растворов однодоменных ферромагнитных наночастиц в качестве термометрических веществ для измерения термодинамической температуры до настоящего времени не рас-

считывалась, так как в ряде экспериментальных работ, например в [3,4] и в монографии [5], указано, что на начальных участках кривых намагничивания этих веществ зависимость магнитной восприимчивости от температуры описывается не законом Кюри, а законом Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - T_{k-w})$ с непредсказуемой температурой Кюри–Вейсса T_{k-w} . Однако в более поздних работах [6,7], где применялись другие методики определения намагниченности и магнитной восприимчивости, для коллоидных растворов однодоменных ферромагнитных наночастиц были получены зависимости магнитных восприимчивостей от температуры, адекватные закону Кюри, что позволило предложить использование этого типа суперпарамагнетика в качестве термометрического вещества [8]. Рассмотрим причину невыполнения закона Кюри в работах [3,4].

Причина невыполнения закона Кюри в экспериментальных работах [3,4]

Как известно, закон Кюри (1) следует из формулы Ланжевена, полученной строгим расчетом на основании классической функции распределения магнитных моментов парамагнитных частиц по потенциальным энергиям в действующем на них магнитном поле с индукцией B . Полученная таким образом формула Ланжевена имеет вид $M = M_{sat}La(\xi)$, где M — намагниченность образца, M_{sat} — намагниченность насыщения, $La(\xi)$ — функция Ланжевена от параметра Ланжевена $\xi = PB/kT$. Закон Кюри получается из формулы Ланжевена при условии $\xi \ll 1$. При этом условии функция Ланжевена $La(\xi) = \xi/3$ и намагниченность

$$M = M_{sat}\xi/3 = M_{sat}PB/3kT. \quad (2)$$

Для того чтобы из формулы Ланжевена (2) получить формулу закона Кюри (1), нужно магнитную восприимчивость представить в виде

$$\chi = M\mu_0/B, \quad (3)$$

тогда из (2) $\chi = M_{sat}P\mu_0/3kT$. В результате получаем формулу закона Кюри (1) с константой Кюри $C = M_{sat}P\mu_0/3k = nP^2\mu_0/3k$, зависящей только от концентрации n и квадрата магнитного момента P ферромагнитных частиц. Таким образом, если χ находить по формуле (3), то у коллоидного раствора ферромагнитных наночастиц должен выполняться закон Кюри. В работах [3,4] по установившейся традиции магнитную восприимчивость находили по формуле

$$\chi_{meas} = M\mu_0/B_0, \quad (4)$$

где B_0 — индукция внешнего магнитного поля, измеренная до помещения в него исследуемого парамагнетика.

Подставив в (4) $B_0 = B[1 - (\mu_0M/B)]$ и произведя следующую из (1) и (3) замену $\mu_0M/B = C/T$, получаем

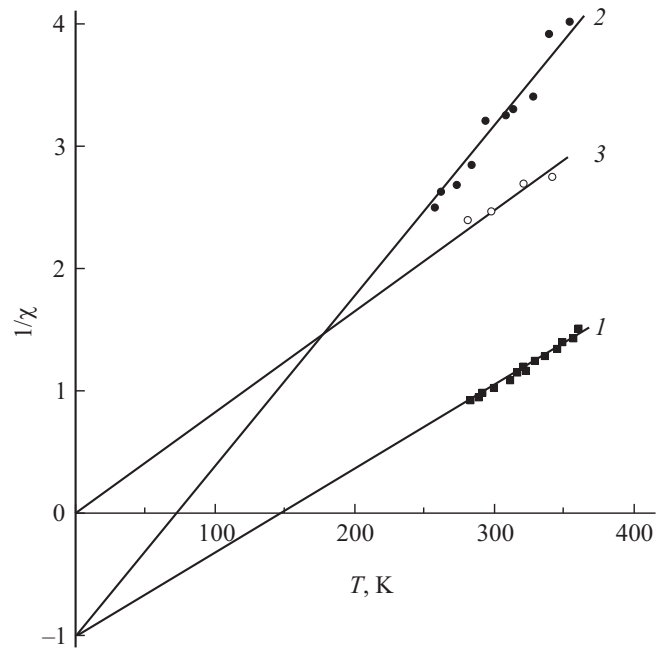


Рис. 1. Экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости от термодинамической температуры, полученные в работах [3] — кривая 1, [4] — кривая 2 и [6,7] — кривая 3.

выражение, формально похожее на закон Кюри–Вейсса с эффективной температурой Кюри–Вейсса $T_{k-w} = C$:

$$\chi_{meas} = C/(T - C). \quad (5)$$

Можно убедиться, что полученные в работах [3,4] экспериментальные зависимости χ_{meas} от T удовлетворяют формуле (5). Для этого на рис. 1 кривыми 1, 2 приведены взятые из работ [3,4] и книги [5] экспериментальные зависимости $(1/\chi_{meas})$ от термодинамической температуры T , откуда следует, что при $T = 0$ величина $(1/\chi_{meas}) \approx -1$, что согласуется с формулой (5). Это подтверждает высказанное выше предположение, что наблюдаемое в работах [3,4] невыполнение закона Кюри в коллоидных растворах ферромагнитных наночастиц вызвано нахождением экспериментальной магнитной восприимчивости по формуле (4), вместо формулы (3).

Описание методики исследования кривой намагничивания коллоидного раствора ферромагнитных наночастиц в работах [6,7]

В работах [6,7], где экспериментально наблюдалось выполнение закона Кюри, намагниченность определялась по формуле

$$M = (B/\mu_0) - H, \quad (6)$$

где B и H — средняя индукция и напряженность магнитного поля внутри образца, помещенного во внешнее

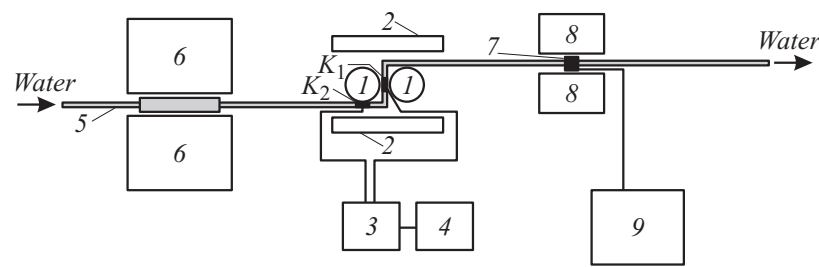


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: K_1 — радиочастотная катушка для измерения H , K_2 — радиочастотная катушка для измерения B , 1 — цилиндрические контейнеры, 2 — магнит с напряженностью H_0 , 3 — переключатель, 4 — генератор радиочастоты, 5 — полихлорвиниловая трубка, 6 — магнит, намагничивающий воду, 7 — радиочастотная катушка для регистрации сигнала ЯМР протонов воды, 8 — магнит для регистрации сигнала ЯМР протонов воды, 9 — электронный прибор для регистрации сигнала ЯМР протонов воды.

магнитное поле с индукцией B_0 . Для измерения B и H использовано следующее обстоятельство: на границе магнетика у плоской поверхности образца, нормальной B , значения B снаружи и внутри образца одинаковы, а у плоской поверхности образца, параллельной B , значения напряженности магнитного поля H снаружи и внутри образца одинаковы [9]. Следовательно, расположив датчики для измерения магнитного поля вблизи таких поверхностей снаружи образца, можно определить напряженность H и индукцию B магнитного поля внутри образца.

Схема экспериментальной установки, аналогичной описанной в работе [10], приведена на рис. 2. Исследуемое вещество помещается в два цилиндрических контейнера 1 высотой 40 мм и диаметром 20 мм каждый. Контейнеры устанавливаются на расстоянии 3 мм друг от друга в однородном магнитном поле с индукцией B_0 , создаваемой магнитной системой 2. Для измерения напряженности H и индукции B магнитного поля внутри образца применен метод нутации (разновидность метода ЯМР) [11]. Для этого в щели между контейнерами и у боковой поверхности одного из них установлены радиочастотные катушки (K_1 и K_2 соответственно), которые через переключатель 3 можно поочередно присоединять к генератору 4 радиочастоты f . Через катушки K_1 , K_2 по полихлорвиниловой трубке 5 диаметром 3 мм протекает вода. Перед поступлением в катушки вода протекает через сильное магнитное поле постоянного магнита 6, где приобретает намагниченность M_p , создаваемую магнитными моментами входящих в ее состав ядер атомов водорода (протонов). После выхода из катушек вода походит через датчик ядерного магнитного резонанса 7, расположенный в однородном магнитном поле вспомогательного магнита 8 и присоединенный к прибору 9, где регистрируется сигнал ЯМР, амплитуда которого, фиксируемая на выходе прибора 9, пропорциональна намагниченности M_p протонов в протекающей через него воде. Подав от генератора 4 напряжение на катушку K_1 , находим резонансную частоту генератора f_1 , при которой в протекающей через эту катушку воде вследствие явления ЯМР происходит уменьшение намагниченно-

сти протонов M_p , вызывающее уменьшение амплитуды сигнала на выходе прибора 9. Подав от генератора 4 напряжение на катушку K_2 , точно таким же образом находим резонансную частоту ЯМР f_2 в катушке K_2 . Значения намагниченности и магнитной восприимчивости исследуемого раствора наночастиц определяются по формулам $M = (f_2 - f_1)/\gamma$ и $\chi = (f_2 - f_1)/f_2$, где $\gamma = 53.4$ — гиромагнитное отношение протонов в единицах $\text{m} \cdot \text{Hz}/\text{A}$. При отсутствии контейнеров с исследуемым раствором наночастиц резонансные частоты ЯМР, измеряемые в катушках K_1 и K_2 , равны частоте f_0 , по которой можно находить установленную индукцию внешнего поля $B_0 = \mu_0 f_0 / \gamma$.

Таким образом, в работах [6,7] намагниченность коллоидного раствора находится по формуле (6), а магнитная восприимчивость по формуле (3), что приводит к пропорциональности $1/\chi$ температуре T , т. е. к выполнению закона Кюри. Для измерения термодинамической температуры с использованием закона Кюри нужно обеспечить, чтобы в пределах исследуемого диапазона температур относительное изменение константы Кюри не превышало требуемой относительной погрешности измерения температуры. Для создания термометрического вещества с достаточно малой зависимостью константы Кюри от температуры, нужно знать причины нестабильности константы Кюри и методы их устранения. Одна из этих причин исследована ниже.

Экспериментальное исследование зависимости константы Кюри коллоидного раствора однодоменных ферромагнитных наночастиц от температуры

Исследования проводились на описанной выше установке. Был взят коллоидный раствор в воде однодоменных наночастиц магнетита с объемной концентрацией 0.027 и стабилизатором на основе олеиновой кислоты. Контейнеры с отстоявшимся раствором были помещены в термостат с регулируемой температурой T .

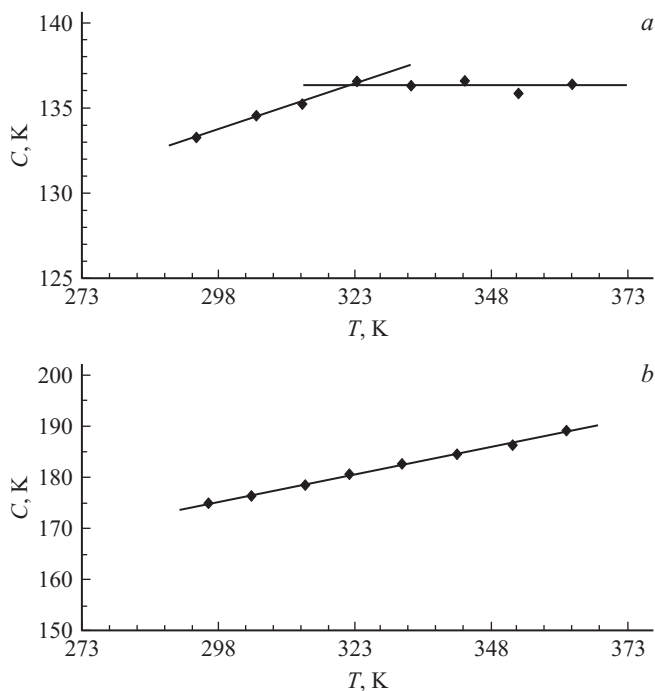


Рис. 3. Экспериментальная зависимость константы Кюри от температуры: *a* — в отстоявшемся растворе наночастиц, *b* — в перемешанном растворе наночастиц.

Полученная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M\mu_0/B$ от термодинамической температуры T представлена на рис. 1 кривой 3 [6]. Из рисунка следует, что величина $1/\chi$ пропорциональна T , т.е. закон Кюри выполняется. На рис. 3, *a* приведена полученная для этого же отстоявшегося раствора наночастиц экспериментальная зависимость константы Кюри $C = \chi \cdot T$ от T . Увеличение T от 294 до 323 К привело к увеличению C на 3.3% от 133.2 до 136.5 К. При этом $(\Delta C/\Delta T) \approx 0.26(C_{mid}/T_{mid})$. В то же время при дальнейшем увеличении T от 323 до 364 К значение C практически не изменилось. На рис. 3, *b* представлена экспериментальная зависимость C от T , полученная для этой же жидкости после ее перемешивания. В этом случае увеличение T от 296 до 362 К привело к увеличению C на 7.7%, от 175 до 189 К и к росту скорости увеличения C до $(\Delta C/\Delta T) \approx 0.35(C_{mid}/T_{mid})$, кроме того, увеличение C стало происходить во всем исследованном диапазоне температур.

Обсуждение экспериментальных результатов

Теоретическую зависимость C от T можно получить из формулы Ланжевена при условии $\xi \ll 1$, разложив функцию Ланжевена в ряд Тейлора по степеням ξ . В результате, ограничившись членом, содержащим ξ^3 , получаем $C = C_{max}\{1 - (\xi^2/15)\}$. Согласно этой зависимости, при $\xi \ll 1$ константа Кюри имеет максимальное

значение $C_{max} = \mu_0 M_{sat} P / 3k$, а при увеличении ξ уменьшается. Относительное увеличение температуры, равное $\Delta T/T_{mid}$ должно привести к относительному увеличению константы Кюри на $(\Delta C/C_{mid}) = (2\xi^2/15)(\Delta T/T_{mid})$, откуда

$$\Delta C/\Delta T = (2\xi^2/15)(C_{mid}/T_{mid}). \quad (7)$$

Сравним экспериментальную зависимость, приведенную на рис. 3, *a, c* теоретической зависимостью (7). Для этого оценим параметр Ланжевена $\xi = PB/kT$, подставив в него магнитный момент наночастиц $P = 7 \cdot 10^{-19}$ А/м и намагниченность насыщения $M_{sat} = 8100$ А/м, полученные для этого же коллоидного раствора в работе [6], а также экспериментальные значения $T_{mid} = 309$ К и $B = 8.6 \cdot 10^{-4}$ Т. В результате получаем $\xi = 0.13$. Подставив в (7) полученное значение ξ и взятые из рис. 3, *a* значения $C_{mid} = 135$ К и $T_{mid} = 309$ К, находим теоретическую зависимость: $(\Delta C/\Delta T) = 0.0022(C_{mid}/T_{mid})$, в которой отношение $\Delta C/\Delta T$ в 118 раз меньше, чем в экспериментальной зависимости. Увеличение константы Кюри при увеличении температуры на 2 порядка больше, чем должно быть по теории Ланжевена, и зависимость этого эффекта от перемешивания раствора можно объяснить при помощи следующей гипотезы. Известно, что в коллоидных растворах ферромагнитных наночастиц при определенных условиях могут присутствовать конгломераты, имеющие связи наночастиц с противоположно направленными магнитными моментами [12]. Наличие таких связей приводит к уменьшению M и, как следствие, к уменьшению C . Повышение температуры вызывает разрушение этих связей, что увеличивает M и приводит к увеличению C . Если построить зависимость $\ln C$ от $1/T$ по экспериментальным результатам рис. 3, *a*, то по наклону этой зависимости можно определить энергию связи E в не перемешанной жидкости: $E = \Delta(\ln C)/\Delta(1/kT)$. В диапазоне температур 294–323 К получено значение $E = 0.0078$ эВ. При верхней граничной температуре этого диапазона $T_{lim} = 323$ К энергия теплового движения молекул $kT_{lim} = 0.028$ эВ = $3.6E$. При $T > T_{lim}$ $\ln C$ от $1/T$ практически не зависит, т.е. при $kT > 3.6E$ связи наночастиц с антипараллельными магнитными моментами, по-видимому, разрушены. Аналогичную зависимость $\ln C$ от $1/T$ построили и для перемешанной жидкости по рис. 3, *b*, по наклону этой зависимости во всем диапазоне температур получено $E = 0.011$ эВ. При максимальной температуре $T_{max} = 362$ К энергия $kT_{max} = 0.031$ эВ = $2.8E$, т.е. $T_{max} < T_{lim}$, поэтому во всем диапазоне изменения T связи наночастиц с антипараллельными магнитными моментами полностью не разрушаются тепловым движением, в результате, константа Кюри зависит от температуры. В отстоявшейся жидкости малую энергию связи $E = 0.0078$ эВ при температуре, меньшей 323 К, и независимость C от T при температуре, большей 323 К, можно объяснить присутствием в растворе неоседающих небольших агрегатов, которые полностью разрушаются при

$T > 323$ К. Большее значение $E = 0.011$ eV во всем диапазоне T перемешанной жидкости можно объяснить присутствием в растворе поднятых из осадка более крупных агрегатов, которые не разрушаются при температуре T_{\max} исследуемого диапазона, так как $kT_{\max} < 3.6E$.

Заключение

В результате проделанных исследований можно сделать ряд выводов.

1. Для выполнения закона Кюри в парамагнетиках, в частности в коллоидных растворах ферромагнитных наночастиц, магнитную восприимчивость нужно находить по формуле $\chi = M\mu_0/B$, где B — измеряемая экспериментальная магнитная индукция в образце парамагнетика.

2. При увеличении температуры константа Кюри либо не меняется, либо увеличивается. Наблюдаемое увеличение константы Кюри можно объяснить присутствием в растворе конгломератов с антипараллельными магнитными моментами наночастиц, в которых энергия связи сравнима с kT . При увеличении T эти конгломераты разрушаются тепловым движением молекул, что увеличивает C .

3. Для постоянства константы Кюри в диапазоне температур с минимальной температурой T_{\min} в коллоидном растворе ферромагнитных наночастиц, применяемом в качестве термометрического вещества, не должны присутствовать немагнитные конгломераты с энергией связи $E > 3.6kT_{\min}$.

Список литературы

- [1] Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств. М.: ООО ИД „Альянс“, 2008. 424 с.
- [2] Спр. Температурные измерения. Киев: Наукова думка, 1989. 709 с.
- [3] Диканский Ю.И. // Магнитная гидродинамика. 1982. № 3. С. 33–36.
- [4] Варламов Ю.Д. Магнитная восприимчивость магнитных жидкостей умеренных концентраций / Теплофизические свойства индивидуальных веществ и растворов, Новосибирск: ИТФ, 1986. С. 84–100.
- [5] Блум Э.Я., Майоров М.М., Цербер А.Б. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989. 386 с.
- [6] Жерновой А.И., Рудаков Ю.Р., Дьяченко С.В. // Научное приборостроение. 2012. Т. 22. № 1. С. 52–54.
- [7] Жерновой А.И., Наумов В.Н., Дьяченко С.В. // Научное приборостроение. 2012. Т. 22. № 3. С. 58–60.
- [8] Жерновой А.И. Магнитный способ измерения термодинамической температуры. Патент РФ № 2452940. Б.И. № 16. 2012 г.
- [9] Калашиников С.Г. Электричество. М.: Наука, 1985. 576 с.
- [10] Жерновой А.И., Наумов В.Н., Рудаков Ю.Р. // Научное приборостроение. 2009. Т. 19. № 3. С. 57–61.
- [11] Жерновой А.И. Измерение магнитных полей методом нутации. Л.: Энергия, 1979. 104 с.
- [12] Жерновой А.И., Наумов В.Н., Рудаков Ю.Р. // Научное приборостроение. 2010. Т. 21. № 2. С. 40–43.