

УДК 538.955

КОПОСОВ Геннадий Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры общей физики института естественных наук и технологий Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор более 170 научных публикаций, в т. ч. двух монографий

СОФРОНОВ Евгений Леонидович, старший преподаватель кафедры общей физики института естественных наук и технологий Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 13 научных публикаций

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБОСНОВАНИЯ ТЕОРИИ СПИНОВОГО ПАРАМАГНЕТИЗМА ДИСПЕРГИРОВАННЫХ СРЕД

В работе систематизированы результаты экспериментальных исследований фазового перехода диапарамагнетик в диспергированных средах. Методика исследования базируется на методе Гуи для измерения намагниченности и магнитной восприимчивости слабомагнитных материалов с применением крутильных весов и специальной камеры для проведения низкотемпературных измерений. Описаны особенности полевых, влажностных и температурных зависимостей магнитной восприимчивости и намагниченности, составляющих экспериментальный базис построения теории этого явления. Полевые зависимости свидетельствуют о нелинейной зависимости между намагниченностью и напряженностью магнитного поля и подобны тем, которые характерны для ферромагнетиков. Весьма высокие значения магнитной восприимчивости не позволяют объяснить явление, учитывая только парамагнетизм неспаренных поверхностных электронов в рамках классической модели парамагнетизма. Для температурных зависимостей магнитных характеристик наблюдается невыполнение закона Кюри. Введение влаги в дисперсную среду приводит к уменьшению магнитных характеристик. На образцах кварцевого порошка обнаружен эффект возрастания магнитной восприимчивости с увеличением температуры выше 0 °С, необъяснимый в рамках классической теории. В статье обоснована спиновая природа парамагнетизма дисперсных структур и наличия кооперативного эффекта в образовании парамагнетизма. Спиновой парамагнетизм обусловлен появлением неспаренных спиновых магнитных моментов в результате разрыва ковалентных связей при диспергировании. Разрыв связей происходит как на поверхности гранул дисперсной среды, так и внутри объема гранул при аморфизации кристаллической структуры. Кооперативный эффект проявляется в возникновении магнитных кластеров с параллельно ориентированными спинами в результате спин-спинового взаимодействия. Во внешнем магнитном поле происходит ориентация магнитных моментов кластеров.

Ключевые слова: диспергированные среды, спиновый парамагнетизм, магнитная восприимчивость, намагниченность.

В работе А.С. Волоснёва с соавторами [1], давшей начало нашим исследованиям, сообщалось о том, что при диамагнетизме исходных материалов в мелкодисперсной системе «кремнезем – вода» наблюдается парамагнетизм. Исследователями отмечалось исчезновение парамагнетизма при высыхании воды.

Последний факт противоречит результатам работы [2], автор которой наблюдал магнитные фазовые переходы при измельчении: в сплавах YCO_2 и YCO_3 – переход от паулевского парамагнетизма в ферромагнетизм, а в сплаве Fe_3Si – магнитный переход «порядок – беспорядок», и все это в безводном состоянии.

Нахождение ответа на вопрос, до или после контакта с водой осуществляется переход диа–парамагнетик в кремнеземе, стало первой целью экспериментов. Опыты, описанные в [3], позволили установить факт смены знака магнитной восприимчивости именно при диспергировании материалов. Опыты проводились с кварцевым стеклом, с кусковым мелом, с древесиной, а позднее – с оргстеклом. В этой же работе была высказана гипотеза об ответственности нескомпенсированных спиновых магнитных моментов, возникающих при разрывах связей между атомами в процессе диспергирования.

В экспериментах с кварцевой крошкой наблюдались значения магнитной восприимчивости около 10^{-6} . Если воспользоваться известной полуклассической формулой парамагнетизма

$$\chi = \mu_0 \frac{n \cdot M_B^2}{3kT},$$

где M_B – магнетон Бора, n – концентрация атомов с нескомпенсированными спиновыми магнитными моментами, то оценка необходимой концентрации такова: при $T = 300$ К и $\chi = 10^{-6}$ необходимо $n \approx 10^{26}$ $1/\text{м}^3$, т. е. 1 % от полного числа атомов, что не является возможным.

Оценим число поверхностно расположенных атомов, предположив, что вещество диспергировано на кубики со стороной $a = 0,1$ мм $= 10^{-4}$ м. На гранях кубиков расположено $n_V^{2/3} 6a^2$ атомов, n_V – объемная концентрация атомов.

Поэтому концентрация поверхностно расположенных атомов $n_s = \frac{12}{a} n_V^{2/3}$. При $n_V \approx 10^{29}$ $1/\text{м}^3$ $n_s \approx 2,6 \cdot 10^{24}$ $1/\text{м}^3$. Но в этом случае $\chi = 10^{-8}$, а не 10^{-6} .

Если предположить, что спиновые магнитные моменты объединяются в кластеры по γ в кластере, то тогда при числе кластеров n_s/γ имеем

$$\chi = \mu_0 \frac{n_s/\gamma \cdot (\gamma \cdot M_B)^2}{3kT} = \mu_0 \frac{n_s \cdot \gamma \cdot M_B^2}{3kT}$$

и необходимые значения магнитной восприимчивости при $\gamma = 10^2/10^3$.

Для дальнейшего исследования полевых и температурных зависимостей магнитных восприимчивостей порошков различных материалов была собрана установка, схема которой представлена на рис. 1. Образец парамагнетика втягивается в область сильного магнитного поля электромагнита. Электромагнит может вращаться вместе с подставкой относительно оси гониометра с нониусом. Методика измерений основана на методе Гуи, когда сила

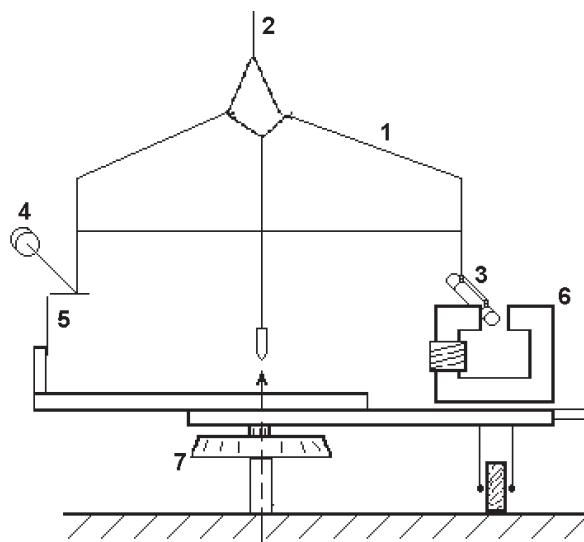


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – коромысло крутильных весов, 2 – нить, 3 – образец парамагнетика, 4 – противовес, 5 – указатель, фиксирующий положение коромысла, 6 – электромагнит, 7 – нониус

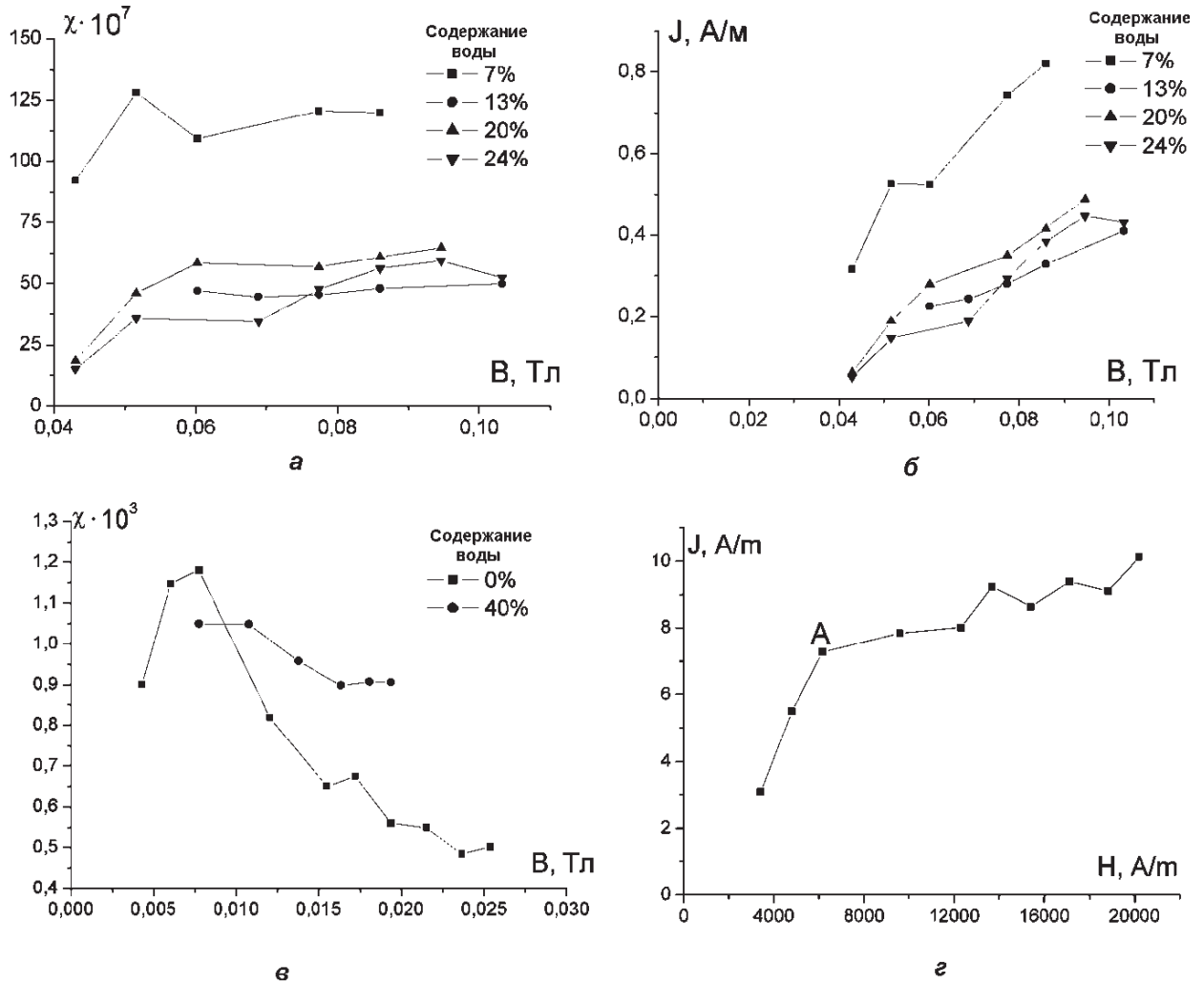


Рис. 2. Зависимости для древесной муки: *а* – магнитной восприимчивости от индукции, *б* – намагниченности от индукции магнитного поля; для порошка органического стекла: *в* – магнитной восприимчивости от индукции магнитного поля, *г* – намагниченности от напряженности магнитного поля (содержание воды – 0 %)

втягивания (выталкивания) парамагнетика (диамагнетика) в магнитное поле определяется по углу закручивания нити, а поле определяется током электромагнита. Упругость нити и зависимость индукции поля от тока определяются заранее при градуировке установки. Состояние равновесия моментов силы упругости и силы, действующей на образец

со стороны магнитного поля электромагнита, достигается двойко: регулировкой силы тока в электромагните (подбором магнитного поля при заданном угле закручивания) и поворотом последнего относительно оси нити подвеса.

На втором этапе исследований изучались полевые зависимости $\chi = f(H)$ при комнатных температурах.

В работах [4, 5] были исследованы полевые зависимости порошков древесной муки и органического стекла. На *рис. 2а, б* представлены зависимости магнитной восприимчивости χ и намагниченности J образцов древесной муки и порошка органического стекла (*рис. 2в, г*).

Из приведенных зависимостей следует:

– наличие зависимостей магнитной восприимчивости от индукции и напряженности магнитного поля от напряженности, весьма похожих на характерные зависимости для ферромагнитных материалов;

– зависимости намагниченности J от B и H для оргстекла свидетельствуют о наличии области резкого возрастания J от H и области домгничивания при $H > 6$ кА/м;

– на образцах из древесной муки наблюдаются различия $\chi(H)$ при влажностях больше и меньше предела гигроскопичности. Заметим, что значения χ для древесной муки – около 10^{-7} , а для оргстекла – 10^{-3} ;

– при переходе к насыщению зависимости $J(H)$ наблюдается некий парапроцесс, обуславливающий непрерывный рост $J = f(H)$.

Установление факта зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля потребовало разработки методики обработки результатов по методу Гуи. Основные идеи по совершенствованию методики были высказаны в [6].

Сила, действующая на образец, помещенный в магнитное поле так, что один конец его находится в поле с индукцией B (напряженностью H), а другой в поле, где $B = 0$ ($H = 0$), равна

$$F = \int_0^V J \frac{\partial B}{\partial x} dV.$$

Если образец имеет постоянное сечение S , то $F = \int_0^x J \frac{\partial B}{\partial x} S dx = S \int_0^B J dB$; учитывая, что $\mu_0 \cong 1$, получаем:

$$F = S \mu_0 \int_0^H J dH. \quad (1)$$

Естественно, встает проблема определения вида функции $J = f(H)$.

Представим ее в виде степенного ряда $J = a_1 H + a_2 H^2 + a_3 H^3 + a_4 H^4 \dots$. Тогда из формулы (1) получаем:

$$\frac{F}{S \mu_0} = \frac{1}{2} a_1 H^2 + \frac{1}{3} a_2 H^3 + \frac{1}{4} a_3 H^4 + \frac{1}{5} a_4 H^5 + \dots$$

Для определения коэффициентов a_i представляли экспериментально наблюдаемую зависимость силы, действующей на образец, от напряженности поля

$$\left(\frac{F}{S \mu_0} \right) = \beta_2 H^2 + \beta_3 H^3 + \beta_4 H^4 + \dots$$

Тогда $a_1 = 2\beta_2$; $a_2 = 3\beta_3$; $a_3 = 4\beta_4$.

В качестве иллюстрации использования предлагаемой методики на *рис. 3* приведены результаты обработки данных нелинейной зависимости намагниченности для образца древесной муки с влажностью $W = 35$ %. Экспериментальная кривая 1 рассчитывалась как для линейного магнетика по формуле $J = \frac{2F}{\mu_0 S H}$, кривая 2 – по описываемой методике.

Главными результатами второго этапа являются:

– установление нелинейности в зависимости $J = f(H)$;

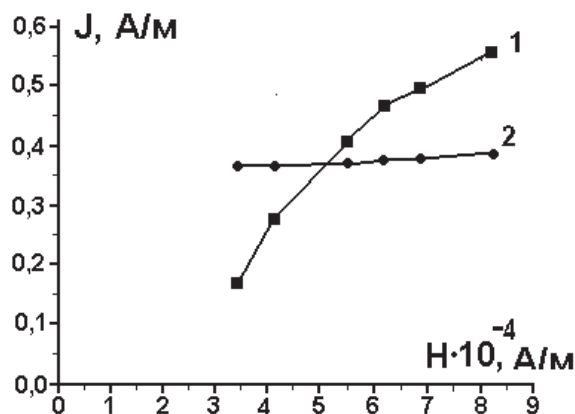


Рис. 3. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля, рассчитанная для линейного магнетика (кривая 1) и по уточняющей методике (кривая 2)

– установление факта подобия зависимости $J = f(H)$ аналогичной зависимости, характерной для ферромагнетиков;

– установление зависимости магнитной проницаемости от влажности [7].

На третьем этапе исследований основное внимание было направлено на изучение температурных зависимостей $J = f(T)$ и $\chi = f(T)$. Для реализации этой цели было проведено усовершенствование измерительной установки. Электромагнит с измерительной ячейкой поместили в тепловую камеру, в которой располагались термодары и печь для нагрева. Это позволило изучить температурные зависимости в диапазоне 100–380 К.

Основная проблема, связанная с изучением температурных зависимостей, – это решение вопроса о «жесткости» магнитных кластеров. Главное – могут ли кластеры иметь произвольную ориентацию. Если $kT > W_1$, где W_1 – энергия взаимодействия кластеров в расчете на одну частицу, то последние могут менять свою ориентацию в пространстве (флуктуировать) и возникает явление сверхпарамагнетизма [8] с ланжевеновской функцией от H и T :

$$J = J_0 \left[\operatorname{cth} \left(\frac{P_m B}{kT} \right) - \left(\frac{kT}{P_m B} \right) \right].$$

Для случая $P_m B < kT$ получаем $J = J_0 \frac{P_m B}{3kT}$, а для случая $P_m B > kT$ имеем $J = J_0 \left(1 - \frac{kT}{P_m B} \right)$,

где P_m – магнитный момент кластера, а B – индукция внешнего магнитного поля.

Если же $kT < W_1$, то возникшие магнитные моменты кластеров жестко скреплены с кристаллической структурой вещества. Тогда возможен ферромагнетизм.

Заметим, что зависимости от напряженности магнитного поля выглядят одинаково для сверхпарамагнетиков и для ферромагнетиков [8]. Поэтому решающим фактором являются температурные зависимости $J(T)$ и $\chi(T)$. Для примера на *рис. 4* представлена зависимость $1/\chi = f(T)$ для сухого кварца при индукции маг-

нитного поля порядка 30 мТл и 60 мТл. Такая зависимость может обнаружить и закон Кюри $\chi \sim \frac{1}{T}$ для обычных парамагнетиков и Кюри–Вейсса для ферромагнетиков при переходе через точку Кюри $\chi = \frac{\alpha}{T - \theta}$. Анализ *рис. 4* позволяет установить ряд фактов:

1. В чистом виде для парамагнетизма диспергированных структур закон Кюри не выполняется. В области температур 180–280 К можно говорить о линейной зависимости, но при $T < 180$ К наблюдается явное отклонение. И совершенно не вписывается в ожидаемый эффект область $T > 280$ К, когда $1/\chi$ убывает (χ растет) с увеличением T .

2. Мало похожа зависимость на *рис. 4* и на закон Кюри–Вейсса для ферромагнетиков, т. к. для области 180–280 К получаемое значение точки Кюри $\theta < 0$ К.

3. Зависимость $1/\chi$ от T в области температур $T > 280$ К свидетельствует о явлении, не описываемом классическими моделями и закономерностями.

Резюмируя сказанное, можем утверждать, что парамагнетизм дисперсных структур связан с разрывом ковалентных связей в кристаллической структуре или разрывом ковалентных связей в полимерных цепочках твердотельных полимеров. Установлено, что наблюдаемые полевые зависимости намагниченности и магнит-

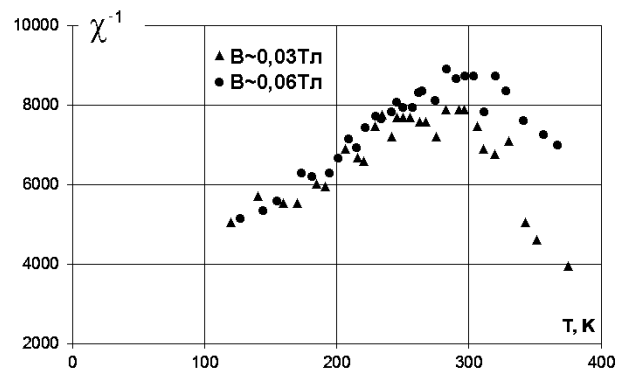


Рис. 4. Зависимости обратного значения магнитной восприимчивости от температуры для индукций порядка 30 мТл и 60 мТл

ной проницаемости имеют сходство с ферромагнетиками, а температурные зависимости не соответствуют классическим моделям и закономерностям. Установлено, что при создании теоретической модели необходимо учитывать возможность образования магнитных кластеров.

Список литературы

1. Волоснёв А.С., Козлов А.Н., Нехорошев А.В., Синельникова С.Е., Сквородкин Ю.П. Магнетизм мелкодисперсной системы кремнезем – вода // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296, № 3. С. 558–560.
2. Баринов В.А. Магнитные свойства разупорядоченных и аморфных порошков, полученных механическим измельчением: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1986. 171 с.
3. Копосов Г.Д., Ильин В.А., Софронов Е.Л. Инверсия знака магнитной восприимчивости при дисперсировании материалов // Физический вестник Поморского университета: сб. науч. тр. Вып. 1. Архангельск, 2002. С. 65–67.
4. Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю., Софронов Е.Л., Сидоров Д.Б. Влажностные и полевые зависимости магнитной восприимчивости древесной муки // Физический вестник Поморского университета: сб. науч. тр. Вып. 2. Архангельск, 2003. С. 29–33.
5. Копосов Г.Д., Ильин В.А., Софронов Е.Л., Самылов А.В. Особенности магнитных свойств диспергированного органического стекла // Физический вестник Поморского университета: сб. науч. тр. Вып. 2. Архангельск, 2003. С. 33–37.
6. Копосов Г.Д. Особенности использования метода Гуи при изучении магнитных свойств нелинейных слабомагнитных магнетиков // Физический вестник Поморского университета: сб. науч. тр. Вып. 2. Архангельск, 2003. С. 37–42.
7. Копосов Г.Д., Ильин В.А., Веселков А.Ю., Софронов Е.Л. Особенности влажностных зависимостей парамагнетизма дисперсных сред с кремнийсодержащими гранулами // Вестн. Помор. ун-та. Сер.: Естеств. и точ. науки. 2004. № 1. С. 88–92.
8. Боровик Е.С., Еремёнко В.В., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму. М., 2005. 512 с.

References

1. Volosnev A.S., Kozlov A.N., Nekhoroshev A.V., Sinel'nikova S.E., Skovorodkin Yu.P. Magnetizm melkodispersnoy sistemy kremnezem – voda [Magnetism of Silica – Water Fine]. *Doklad AN SSSR* [Report USSR Acad. Sci.], 1987. Vol. 296, no. 3, pp. 558–560.
2. Barinov V.A. *Magnitnye svoystva razuporyadochennykh i amorfnykh poroshkov, poluchennykh mekhanicheskim izmel'cheniem*: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk [Magnetic Properties of Disordered and Amorphous Powders Prepared by Mechanical Grinding: Cand. Phys. and Math. Sci. Diss.]. Sverdlovsk, 1986. 171 p.
3. Kopusov G.D., Il'in V.A., Sofronov E.L. Inversiya znaka magnitnoy vospriimchivosti pri dispersirovanii materialov [Sign Inversion of the Magnetic Susceptibility at Dispersion of Materials]. *Fizichesky vestnik Pomopskogo univ.: sb. nauch. trudov*. Arkhangelsk, 2002. Iss. 1, pp. 65–67.
4. Kopusov G.D., Bardyug D.Yu., Sofronov E.L., Sidorov D.B. Vlazhnostnye i polevye zavisimosti magnitnoy vospriimchivosti drevesnoy muki [Humidity and Field Dependences of the Magnetic Susceptibility of Wood Flour]. *Fizichesky vestnik Pomopskogo univ.: sb. nauch. trudov*. Arkhangelsk, 2003. Iss. 2, pp. 29–33.
5. Kopusov G.D., Il'in V.A., Sofronov E.L., Samylov A.V. Osobennosti magnitnykh svoystv dispergirovannogo organicheskogo stekla [Features of the Magnetic Properties of the Dispersed Organic Glass]. *Fiz. vestnik Pomopskogo univ.: sb. nauch. trudov*. Arkhangelsk, 2003. Iss. 2, pp. 33–37.
6. Kopusov G.D. Osobennosti ispol'zovaniya metoda Gui pri izuchenii magnitnykh svoystv nelineynykh slabomagnitnykh magnetikov [Gouy Method Usage Pattern in Studies of Magnetic Properties of Nonlinear Weakly Magnetic Materials]. *Fiz. vestnik Pomopskogo univ.: sb. nauch. trudov*. Arkhangelsk, 2003. Iss. 2, pp. 37–42.

7. Kopusov G.D., Il'in V.A., Veselkov A.Yu., Sofronov E.L. Osobennosti vlazhnostnykh zavisimostey paramagnetizma dispersnykh sred s kremniysoderzhashchimi granulami [Features of Humidity Dependencies of Dispersing Medium with the Siliceous Granules Paramagnetism]. *Vestnik Pomorskogo univ.*, 2004, no. 1, pp. 88–92.

8. Borovik E.S., Eremenko V.V., Mil'ner A.S. *Lektsii po magnetizmu* [Lectures on Magnetism]. Moscow, 2005. 512 p.

Kopusov Gennadiy Dmitrievich

Institute of Natural Sciences and Biomedicine,
Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

Sofronov Evgeniy Leonidovich

Institute of Natural Sciences and Biomedicine,
Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

EXPERIMENTAL JUSTIFICATION OF THE THEORY OF DISPERSED MEDIUM SPIN PARAMAGNETISM

The paper summarizes the results of the experimental studies of diaparamagnetic phase transition in dispersed medium. Research technique is based on the Gouy method for measuring the magnetization and magnetic susceptibility of weakly magnetic materials using the torsion balance and the special chamber for low temperature measurements. The features of the field, humidity and temperature dependences of the magnetic susceptibility and magnetization composing the experimental basis for constructing a theory of this phenomenon are described. The field dependences indicate nonlinearity between the magnetization and magnetizing force and are similar to the ferromagnetics specific dependencies. Very high values of the magnetic susceptibility can't explain the phenomenon, taking into account only the paramagnetism of unpaired surface electrons within the frame of the classical model of paramagnetism. Noncompliance with the Curie's law is observed for the temperature dependences of magnetic characteristics. Injection of moisture in the dispersing medium leads to a decrease of the magnetic characteristics. The samples of quartz powder discovered the effect of increasing the magnetic susceptibility with increasing temperature above 0 °C, unexplained in the framework of the classical theory. The nature of the spin paramagnetism of dispersed structures and the cooperativity evidence in the paramagnetism formation is established in the article. Spin paramagnetism is stipulated by the appearance of unpaired spin magnetic moments due to the electron-pair bond rupture at the moment of dispersing. Bond rupture occurs as on the surface of the dispersion medium granules, and within the scope of the granules in the amorphization of the crystal structure process. The cooperativity is manifested in the appearance of magnetic clusters with parallel oriented spins as a result of spin-spin interaction. The orientation of the clusters magnetic moments occurs in an external magnetic field.

Keywords: *dispersed medium, spin paramagnetism, magnetic susceptibility, magnetization.*

Контактная информация:

Копосов Геннадий Дмитриевич

адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17;

e-mail: fc.genphys@pomorsu.ru

Софронов Евгений Леонидович

адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17;

e-mail: e.sofronov@narfu.ru

Рецензент – *Полов В.Н.*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой математики института математики, информационных и космических технологий Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова