

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова

---

Физический факультет

На правах рукописи

ТРЕТЬЯКОВА Ольга Павловна

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В СИСТЕМАХ НАНОЧАСТИЦ  
КАК ЗАДАЧА ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗОБРАЖЕНИЙ**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва, 2008

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель            доктор физико-математических наук,  
профессор В.И. Николаев

Официальные оппоненты:        доктор физико-математических наук,  
профессор Ю.Г. Рудой  
кандидат физико-математических наук,  
доцент Б.И. Волков

Ведущая организация            Ярославский государственный  
технический университет

Защита состоится “ 19 ” июня 2008 года в 16-00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 501.001.70 в Московском государственном  
университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2, г. Москва,  
Ленинские горы, МГУ, физический факультет, конференц-зал Центра  
коллективного пользования.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического  
факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ 19 ” мая 2008 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.70,  
доктор физико-математических наук

Г.С. Плотников

## 1. Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** В последние годы исследованию свойств наноразмерных объектов посвящено огромное количество теоретических и экспериментальных работ (например, [1-4]). Необычные физико-химические свойства наночастиц различной дисперсности и состава находят, как известно, широкое практическое применение. Многие свойства малых частиц могут существенно отличаться от свойств массивных объектов – эта особенность дает возможность улучшать существующие и создавать принципиально новые материалы.

Одним из определяющих условий прогресса в разработке нанотехнологий является понимание механизмов формирования свойств наночастиц. Между тем, многие вопросы, касающиеся именно физических причин, определяющих особенности свойств наночастиц, до сих пор остаются без ответа. Одна из главных причин этого связана с большим разбросом важнейших характеристик всех реальных систем наночастиц – таких как состав наночастиц, их форма и размер.

К числу почти не исследованных относятся вопросы о характере температурно-полевых магнитных фазовых переходов в суперпарамагнетике и даже о самом их существовании. Есть основания полагать, что в системах магнитных наночастиц можно обнаружить два ранее не наблюдавшихся перехода – полевой переход «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» [5] и температурный переход «парамагнетизм – возвратный суперпарамагнетизм» [6].

В такой ситуации несомненный интерес представляет применение таких математических методов обработки экспериментальных данных, которые позволили бы преобразовать исходные экспериментальные данные к такому виду, как если бы они соответствовали существенно лучшим условиям опыта, чем это было в действительности, и, благодаря

этому, обнаружить и идентифицировать магнитные фазовые переходы в суперпарамагнетиках.

**Цель работы.** Основная цель исследований – разработка методики решения задачи реставрации температурно-полевых зависимостей магнитных свойств наночастиц при помощи математических методов обработки экспериментальных данных.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1) выявление особенностей магнитных свойств суперпарамагнитных частиц в области их точки Кюри на основе анализа температурно-полевых зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости системы наночастиц;

2) разработка алгоритма решения задачи реставрации температурно-полевых зависимостей магнитных свойств наночастиц в области их точки Кюри в рамках трех математических методов – метода редукции измерений, «метода невязки» и метода интервальной редукции;

3) апробация математических методов повышения качества изображений при изучении магнитных фазовых переходов в системе наночастиц с логарифмически-нормальным законом распределения по размерам на основе модели Ланжевена, модифицированной при помощи теории молекулярного поля;

4) выявление требований к условиям реального опыта, проводимого с таким расчетом, чтобы последующая математическая обработка экспериментальных данных позволила бы преобразовать их к такому виду, как если бы они соответствовали улучшенным условиям регистрации;

5) выявление требований к условиям реставрации температурно-полевых зависимостей намагниченности, позволяющих однозначно

идентифицировать магнитный фазовый переход «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм».

**Научная новизна.** Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что впервые на основе модели Ланжевена, дополненной теорией молекулярного поля, были рассчитаны температурно-полевые зависимости намагниченности системы наночастиц с учетом двух основных механизмов влияния размеров частиц на их точку Кюри. Впервые проведена апробация формализма «реставрации и повышения качества изображений» в задачах обнаружения и исследования магнитных фазовых переходов в системах наночастиц – «суперпарамагнетизм – парамагнетизм», «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм», «парамагнетизм – возвратный суперпарамагнетизм». Сформулированы рекомендации по выбору условий проведения опыта по обнаружению фазовых переходов в системах наночастиц, а также рекомендации по выбору условий обработки полученных экспериментальных данных. На основе представлений о критических явлениях проведен расчет критических индексов для температурно-полевых зависимостей магнитных свойств наночастиц разного размера и показано, что значения критических индексов зависят от размера наночастиц.

**Практическая ценность работы.** Выявлены необычные магнитные свойства наночастиц. Разработана методика решения задачи реставрации температурно-полевых зависимостей магнитных свойств суперпарамагнетика в области его точки Кюри. Полученные результаты могут быть использованы при проведении опыта по обнаружению магнитных фазовых переходов «суперпарамагнетизм – парамагнетизм», «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм», «парамагнетизм – возвратный суперпарамагнетизм», а также при

интерпретации данных о температурно-полевых зависимостях магнитных свойств суперпарамагнетика.

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

1. Впервые проведена апробация формализма «реставрации и повышения качества изображений» в задачах обнаружения и исследования магнитных фазовых переходов в системах наночастиц.

2. Впервые проведено исследование температурно-полевых зависимостей намагниченности наночастиц с учетом влияния ангармонизма колебаний атомов на температуру Кюри магнитных наночастиц, на основе которого показано, что современные математические методы оказываются весьма эффективными в задаче реставрации магнитной фазовой диаграммы суперпарамагнетика.

3. Показано, что современные методы синтеза и сепарации наночастиц играют ключевую роль в вопросе изучения магнитных свойств суперпарамагнетика в области точки Кюри.

4. Впервые изучены особенности задачи реставрации критических индексов в случае суперпарамагнетика.

**Апробация работы.** По результатам работы автором сделаны доклады на следующих конференциях: 6-е Всероссийское совещание-семинар МВТУ им. Н.Э.Баумана (апрель 2001 г.), Международная конференция «Physics of liquid materials: modern problems» (май 2001 г.), 8-я Всероссийская научно-техническая конференция «Состояние и проблемы измерений» (апрель 2002 г.), 3-я Международная конференция «Physics of liquid materials: modern problems» (сентябрь 2003 г.), Всероссийская научная конференция ВНКСФ-10 (апрель 2003 г.), XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» (апрель 2008 г.), ежегодная научная конференция «Ломоносовские чтения» (апрель 2008 г.).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 работах, список которых приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка научных публикаций автора и списка цитируемой литературы из 199 наименований. Общий ее объем составляет 138 страниц текста, включая 46 рисунков и 5 таблиц.

## 2. Краткое содержание работы

**Во Введении** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цель и основные задачи работы, охарактеризована научная новизна полученных результатов.

**Глава 1** представляет собой обзор литературных данных по исследованию магнитных свойств наночастиц.

Общие свойства наночастиц как объекта физических исследований обсуждаются в разделе 1.1, где описаны условия, при которых наночастицы проявляют суперпарамагнитные свойства. Описанию характерных магнитных свойств посвящен раздел 1.2, в котором обсуждается влияние размеров наночастиц на их намагниченность, величину магнитного момента, точку Кюри. Приведены так называемые экспериментальные критерии суперпарамагнетизма. В разделе 1.3 приведены и систематизированы данные о методах синтеза наночастиц, кратко описаны некоторые современные методики. Данные литературы о возможных типах распределения наночастиц по размерам приведены в разделе 1.4. Особое внимание уделяется логарифмически-нормальному закону, как наиболее эффективному при описании распределения размеров наночастиц.

Основные модели описания магнитных свойств наночастиц обсуждаются в разделе 1.5. Подробно охарактеризована модель описания температурно-полевых зависимостей намагниченности суперпарамагнетика, сочетающая в себе возможности обычной модели Ланжевена и модели молекулярного поля. Модифицированная таким образом модель Ланжевена позволяет описывать температурную зависимость намагниченности  $\sigma$  ( $H$ ,  $T$ ) в области температур вблизи точки Кюри  $T_C$  – как выше нее, так и ниже [7].

В разделе 1.6 обсуждается классификация фазовых переходов по Эренфесту, а также известные экспериментальные данные об особенностях магнитных фазовых переходов в системах наночастиц.

**Глава 2** посвящена вопросам изучения температурно-полевых свойств магнитных наночастиц в области их точки Кюри. В качестве основы формализма выбрана модель Ланжевена, дополненная теорией молекулярного поля. Она позволяет получить систему из следующих двух уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} L\left(\frac{\mu_B N H_{\text{ист}}}{k_B T} \frac{M}{M_0}\right), \\ \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} \frac{k_B T_C}{\mu_B N_{\text{ист}}} \left[ \frac{1}{2} \frac{T}{T_C} \ln \frac{1 + \frac{M}{M_0}}{1 - \frac{M}{M_0}} - \frac{M}{M_0} \right]. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $L$  – функция Ланжевена,  $\mu_0$  – магнитный момент частицы массы  $m$ ,  $M_0 = \mu_0/m$  – ее удельный магнитный момент (при абсолютном насыщении),  $T_C$  – температура Кюри,  $N$  ( $\equiv \mu_0/\mu_B$ ) – номинальный магнитный момент частицы, выраженный в магнетонах Бора.

В разделе 2.1 показано, что при наложении внешнего магнитного поля, превышающего некоторое критическое значение  $H_{\text{crit}}$  в

парамагнитной области температур ( $T > T_C$ ) может наблюдаться восстановление магнитного порядка внутри наночастиц, в результате которого возможен переход из парамагнитного состояния в состояние так называемого индуцированного суперпарамагнетизма. Температурно-полевые зависимости намагниченности, рассчитанные для системы одинаковых суперпарамагнитных частиц, показаны на рис. 1 ( $\tau \equiv T/T_C$  – приведенная температура).

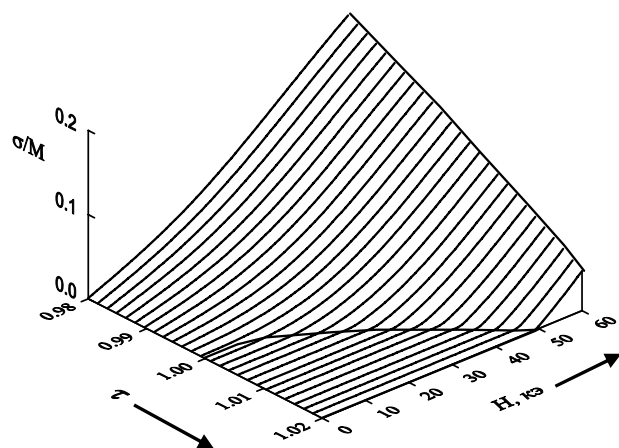


Рис. 1. Зависимость намагниченности наночастиц от приведенной температуры и внешнего магнитного поля в области выше точки Кюри ( $N = 500$ ,  $T_C = 300\text{K}$ ).

Раздел 2.2 посвящен анализу магнитной фазовой диаграммы суперпарамагнетика, а также вопросу взаимосвязи номинального магнитного момента наночастиц и их размера. Показано, что критическое поле фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» можно описать аналитически:

$$H_{\text{crit}} = \left( \frac{kT_C}{\mu_B} \right) \sqrt{\frac{3\tau(\tau-1)}{N}}. \quad (2)$$

Температурную зависимость критического поля можно трактовать, как границу раздела двух фаз на фазовой диаграмме (рис. 2). Область ниже кривой  $H_{\text{crit}}(\tau)$  соответствует парамагнитному состоянию, выше нее – состоянию индуцированного суперпарамагнетизма.

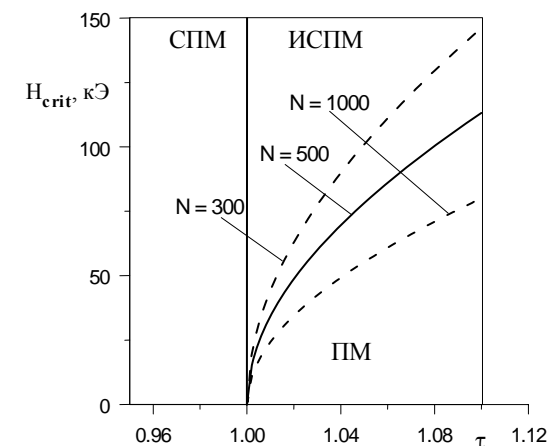


Рис. 2. Магнитная фазовая диаграмма для суперпарамагнитных частиц ( $T_C = 300\text{K}$ ).

В разделе 2.3 рассмотрено влияние ангармонизма колебаний поверхностных атомов в наночастице на ее температуру Кюри. Поправку к температуре Кюри, вызванную обрывом обменных связей можно оценить в случае сферически-симметричных частиц по приближенной формуле [8]:

$$\Delta T_C^{(1)} = -\frac{3\Delta r}{2r} T_C^{(0)}. \quad (3)$$

( $r$  – радиус частицы,  $\Delta r$  – толщина поверхностного слоя с оборванными обменными связями,  $T_C^{(0)}$  – температура Кюри массивной частицы того же состава).

Раздел 2.4 посвящен описанию некоторых особенностей фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». В частности, рассмотрено влияние разброса размеров наночастиц на температурно-полевые зависимости их намагниченности и восприимчивости. Показано, что в реальной системе суперпарамагнитных частиц обсуждаемый фазовый переход будет происходить не при определенном значении внешнего магнитного поля, а в некотором диапазоне критических полей, ширина которого зависит от параметров функции распределения размеров наночастиц.

Так же в разделе 2.4 показано, что фазовый переход «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» происходит «мягче», нежели фазовый переход второго рода, а кроме того, он является предельным случаем фазового перехода второго рода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» [9].

В Главе 3 рассмотрен формализм трех математических методов – «метода невязки», метода редукции измерений и метода интервальной редукции – в применении к задаче обработки экспериментальных данных о температурно-полевых зависимостях магнитных свойств суперпарамагнетика. Раздел 3.1 посвящен описанию линейной схемы измерений, как типичной математической модели физического эксперимента [10]:

$$\xi = Af + v. \quad (4)$$

Здесь  $\xi$  – это искаженный белым шумом  $v$  выходной сигнал «прибора»  $A$ , на который поступил сигнал от изучаемого объекта (среды)  $f \in F$ . Изучаемым объектом в данном случае будут температурно-полевые

зависимости намагниченности (или восприимчивости) исследуемого суперпарамагнетика  $\sigma$  (или  $\chi$ ) для случая одинаковых частиц. «Прибору»  $A$  соответствует линейный оператор, определяемый функцией распределения наночастиц по размерам.

В разделе 3.2 обсуждается «метод невязки», основанный на формализме «реставрации и повышения качества изображений» [11]. С помощью этого метода исходные экспериментальные данные можно преобразовать к такому виду, как если бы они соответствовали условиям регистрации «полезного сигнала», более близким к идеальным, чем это было в реальном опыте. Задача улучшения сводится к поиску разумного компромисса между мерой избавления от имеющихся «помех» и «расплывом» за достигаемое улучшение. Кроме того, рассмотрена так называемая оперативная характеристика комплекса «магнитометр - ЭВМ», полностью характеризующая его функциональные возможности и представляющая собой совокупность операторной невязки  $G$ , интенсивности шума  $N$  и качества  $Q$  (рис 3).

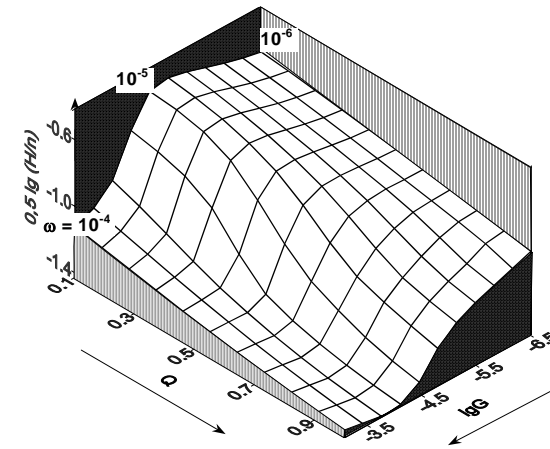


Рис. 3. Оперативная характеристика комплекса «магнитометр – ЭВМ» ( $N = 500$ ,  $\Delta_K = 0.5$ ,  $T_C = 300$  К).

Раздел 3.3 посвящен методу редукции измерений [13], в рамках которого извлечение «полезного сигнала» из экспериментальной кривой рассматривается как задача оценивания параметров исследуемого объекта. Для обработки полевых зависимостей намагниченности наночастиц задача сводится к поиску пары величин ( $\langle N \rangle$ ,  $\Delta$ ), удовлетворяющих условию:

$$\min_f \max_i \left| \xi(H_i) - \sum_j \sigma(H_i, N_j) f(N_j, \Delta_j) \right|, \quad (5)$$

где  $\langle N \rangle$  - значение номинального магнитного момента для частиц системы с наиболее вероятным размером,  $\Delta$  – стандартное отклонение в логарифмических единицах.

В разделе 3.4 описан метод интервальной редукции, в случае которого задача реставрации температурно-полевых зависимостей намагниченности наночастиц сводится к задаче интервального оценивания.

**В Главе 4** обсуждается применение рассмотренных ранее математических методов для решения задачи обнаружения фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». В разделе 4.1 показано, что результаты реставрации «экспериментальных» данных о магнитном фазовом переходе «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм», полученные при помощи этих трех методов позволяют сделать вывод о том, что эти средства могут оказаться весьма продуктивными при исследовании магнитных фазовых переходов в системах наночастиц. Кроме того, в применении к задаче обнаружения и идентификации фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» они позволяют обнаружить его существование, оценить величину соответствующего этому переходу критического поля  $H_{crit}$ , оценить величину скачка магнитной восприимчивости  $\Delta\chi$ , оценить величины среднего размера наночастиц

системы и стандартного отклонения  $\sigma$ , следовательно, и получить данные о функции распределения размеров исследуемой системы наночастиц, освободиться от вклада крупных частиц в намагниченность всей суперпарамагнитной системы, получить важную информацию еще об одном переходе – «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» (который является, по предположениям, предельным случаем перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм»), а также выяснить, действительно ли переход «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» является более «мягким», чем обычные фазовые переходы второго рода в классификации Эренфеста (коль скоро он характеризуется скачком  $\Delta\chi = 0$ ).

Раздел 4.2 посвящен обсуждению условий регистрации экспериментальных данных, которые могли бы обеспечить обнаружение и идентификацию магнитного фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Сформулированы требования к ширине функции распределения размеров исследуемых наночастиц, величине их точки Кюри, а также среднему размеру наночастиц системы и уровню шума.

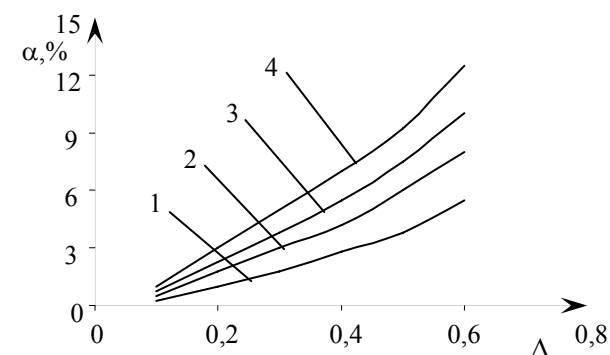


Рис. 4. Зависимость погрешности в определении  $\langle N \rangle$  от  $\Delta$  и уровня шума ( $\langle N \rangle = 500$ ,  $T_C = 300$  K,  $\tau = 1.01$ ).

На рис. 4 показана зависимость ошибки в определении  $\langle N \rangle$  от ширины функции распределения и уровня шума. Выбор условий обработки экспериментальных данных с целью устранения помех, искажающих «полезный сигнал» описан в разделе 4.3. Раздел 4.4 посвящен сравнительной характеристике всех трех примененных методов – «метода невязки», метода редукции измерения, метода интервальной редукции. Описаны модель измерения, математический формализм каждого из методов, критерий минимизации, форма аппаратной функции, оперативная характеристика и ее аналоги. Выделены особенности математических формализмов, приведены результаты реставрации температурно-полевых зависимостей намагниченности наночастиц, полученные всеми тремя методами (в качестве примера – рис. 5).

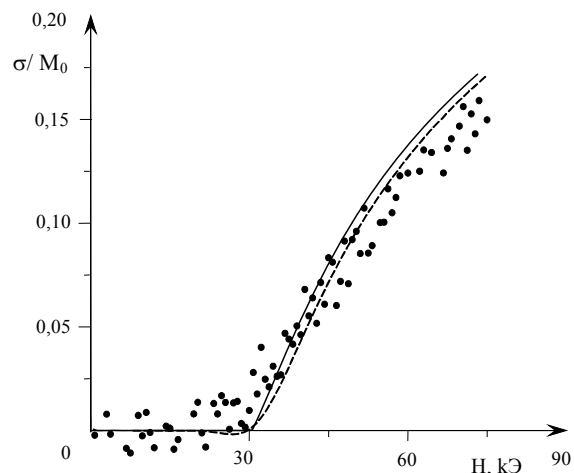


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности наночастиц (реставрация «методом невязки»).

В разделе 4.5 описаны особенности реставрации температурно-полевых зависимостей намагниченности наночастиц в том случае, если функция распределения размеров бимодальна распределение или если

образец содержит ферромагнитную примесь. Было обнаружено, что в ряде случаев математические методы позволяют получить достаточно достоверные данные о системах наночастиц даже с учетом этих особенностей. Кроме того показано, что с увеличением доли ферромагнитных частиц в исследуемом образце влияние крупных частиц приводит весьма существенные искажения в результате реставрации. Это, во-первых, приводит к большой погрешности в определении среднего значения диаметра наночастиц  $\langle N \rangle$  и величины критического поля фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм», а во-вторых, ставит под сомнение целесообразность попыток реставрации магнитных свойств такой системы «наночастиц».

В Главе 5 исследуется вопрос о возможности возникновения в системах наночастиц при достаточно высоких температурах так называемого «возвратного магнетизма» – появления магнитного упорядочения, вызванного с аномально большим тепловым расширением наночастиц и связанным с ним усилением обменного взаимодействия между магнитноактивными атомами. В разделе 5.1 обсуждаются условия возникновения «возвратного магнетизма» в наночастицах.

Второй механизм влияния размеров частиц на их температуру Кюри связан с аномально большим КТР [14, 15] – эта величина на порядок больше, чем для массивных частиц. Вполне возможно, что для наночастиц температурное изменение обменной энергии и,

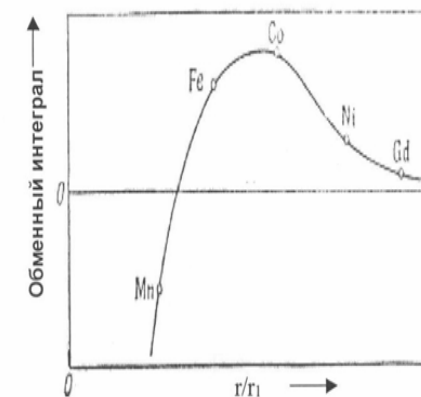


Рис. 6. Кривая Бете-Слетера.



соответственно, температуры Кюри, окажется весьма заметным. Этот механизм влияния можно пояснить также при помощи известной кривой Бете-Слетера [16]. На рис. 6 оказана зависимость величины обменного интеграла  $I$  от относительного расстояния между атомами  $r/r_1$  (где  $r_1$  – радиус первой незаполненной оболочки магнитноактивных атомов). В зависимости от знака производной  $\partial I/\partial r$ , поправка к  $T_C$ , вносимая тепловым расширением, может оказаться как положительной, так и отрицательной. Оценить ее можно по формуле

$$\Delta T_C^{(2)} = \text{const} \frac{\Delta r(T)}{r_1}. \quad (6)$$

В разделе 5.2 обсуждаются особенности фазовых переходов «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» и «парамагнетизм – возвратный суперпарамагнетизм» в системах железоподобных наночастиц. На рис. 7 показана магнитная фазовая диаграмма суперпарамагнетика, построенная на основе модели Ланжевена с учетом влияния ангармонизма колебаний поверхностных атомов для случая наночастиц с  $N = 500$ ,  $T_C^{\text{nano}}(0 \text{ K}) = 100 \text{ K}$ ,  $\alpha_{300\text{K}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Как видно из рисунка, существует такое значение магнитного поля  $H$  (для выбранной системы оно соответствует примерно 40 кЭ), выше которого система не переходит в парамагнитное состояние и находится в магнитоупорядоченном состоянии во всей области температур (здесь и далее – это область температур вблизи  $T_C^{(1)}$  и  $T_C^{(2)}$ ). При меньших значениях внешнего магнитного поля на температурно-полевых зависимостях наночастиц будет возникать «парамагнитное окно», соответствующее диапазону температур, в котором расчетное значение температуры Кюри  $T_C$  будет меньше, чем температура  $T$  системы наночастиц. Так же в разделе 5.2 затронут вопрос о влиянии распределения размеров частиц на характер температурно-полевых зависимостей намагниченности наночастиц. В

качестве примера такого влияния на рис. 8 показаны температурные зависимости намагниченности наночастиц с учетом их распределения по размерам ( $T_{C^{\text{nano}}}(0 \text{ K}) = 100 \text{ K}$ ,  $N_0 = 500$ ,  $\Delta = 0.5$ ,  $\alpha_{300\text{K}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ). Сплошными линиями показаны «размытые» температурные зависимости, штриховыми – «идеальные».

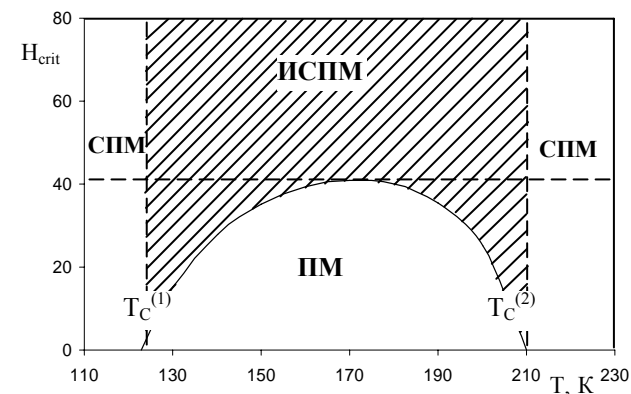


Рис. 7. Магнитная фазовая диаграмма суперпарамагнетика.

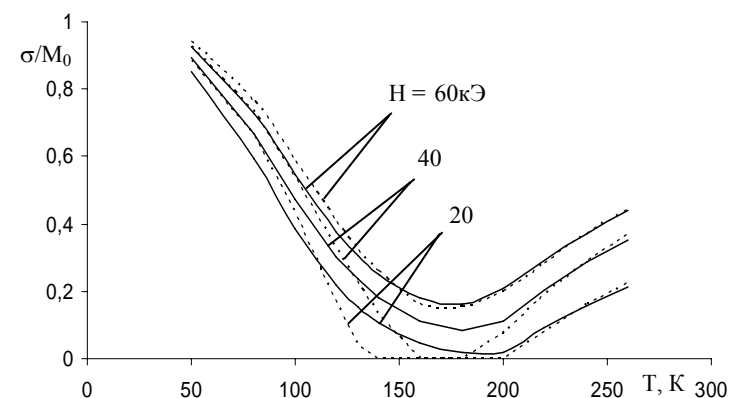


Рис. 8. К вопросу о влиянии распределения размеров наночастиц на температурно-полевые зависимости их магнитных свойств.

Раздел 5.3 посвящен вопросу реставрации магнитной фазовой диаграммы суперпарамагнетика при помощи метода редукции измерений. Полученные результаты позволяют выявить наличие фазовых переходов «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» и «парамагнетизм – возвратный магнетизм», оценить величину  $T_C^{(1)}$  и  $T_C^{(2)}$ , оценить ширину «парамагнитного окна», оценить величину поля  $H_0$ , при котором наночастицы будут находиться в магнитноупорядоченном состоянии во всем температурном диапазоне, оценить величины среднего размера наночастиц системы и стандартного отклонения и, следовательно, получить данные о функции распределения размеров исследуемой системы наночастиц, а также освободиться от вклада крупных частиц в намагниченность всей системы частиц. Результаты исследований магнитной фазовой диаграммы системы суперпарамагнитных частиц дают основание надеяться на то, что с помощью методов магнитометрии, в сочетании с современными методами обработки экспериментальных данных, могут быть, наконец, обнаружены магнитные фазовые переходы «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» и «парамагнетизм – возвратный суперпарамагнетизм».

**Глава 6** посвящена изучению критических индексов для фазовых переходов «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» и «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». В разделе 6.1 описана методика расчета критических индексов для суперпарамагнетика. В разделе 6.2 приведены результаты расчетов зависимости критических индексов  $\beta$  и  $\delta$  от размера наночастиц. Показано, что значения критических индексов для крупных ферромагнитных частиц (с «размером»  $N \sim 10^6$ ) хорошо согласуются с «классическими» значениями критических индексов для фазового перехода «парамагнетизм – ферромагнетизм», однако с измельчением частиц эти величины существенно изменяются.

Критические индексы для наночастиц оказываются весьма чувствительными к их «размеру». Это хорошо видно из рис. 9, на котором показаны температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma/M_0$  от приведенной температуры  $\tau$  ( $\equiv T/T_C$ ) в малом магнитном поле ( $H = 100$  э) для трех случаев «размера» наночастиц: 1 –  $N = 400$ , 2 – 1800, 3 – 5000. В теории подобия зависимость намагниченности системы в области точки Кюри аппроксимируется, как известно, функцией  $(1 - T/T_C)^\beta$ . Показатель  $\beta$ , характеризующий «профиль» кривых  $\sigma/M_0(\tau)$  на рисунке, оказался существенно различным для сравниваемых зависимостей, в том числе и в качественном отношении. В этих трех случаях имеем: для зависимости 1 –  $\beta > 1$  (вогнутая кривая), 2 –  $\beta \cong 1$  (линейная зависимость), 3 –  $\beta < 1$  (выпуклая кривая).

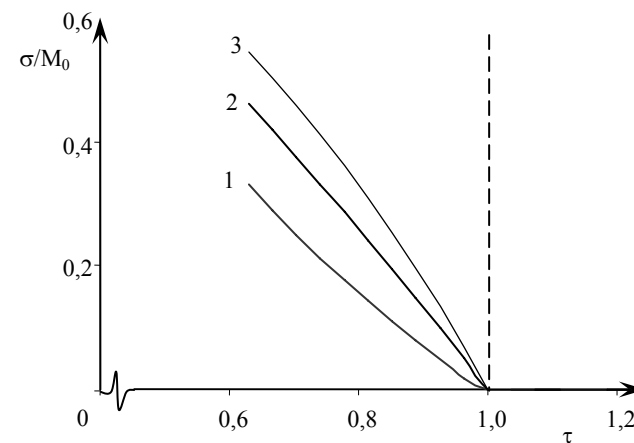


Рис. 9. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma/M_0$  от приведенной температуры  $\tau$  в малом магнитном поле.

В разделе 6.3 обсуждаются условия опыта по определению критических свойств суперпарамагнетика. Вопросам реставрации

критических индексов для суперпарамагнетика при помощи формализма «реставрации и повышения качества изображений» посвящен раздел 6.4. Показано, что достоверность результата реставрации критического индекса нуждается в подкреплении данными о распределении наночастиц по размерам в исследуемой системе. Достигнутый прогресс в развитии методов синтеза систем наночастиц и контроля за их составом и размерами дает основания надеяться, что задача определения «магнитных» критических индексов для суперпарамагнетика будет решена в недалеком будущем.

**В Заключение** формулируются основные результаты и выводы:

1. Впервые проведена апробация формализма «реставрации и повышения качества изображений» в задачах обнаружения и исследования магнитных фазовых переходов в системах наночастиц: «суперпарамагнетизм - парамагнетизм», «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм», «парамагнетизм – возвратный суперпарамагнетизм».

2. Для изучения возможностей современных методов реставрации в магнитометрии наночастиц впервые была использована модель Ланжевена, модифицированная при помощи теории молекулярного поля в применении к случаю логарифмически-нормального распределения частиц по размерам.

3. На примере трех различных методов – метода редукции измерений, «метода невязки» и метода интервальной редукции – показано, что исходные экспериментальные данные о магнитных свойствах систем наночастиц при магнитных фазовых переходах могут быть преобразованы к такому виду, как если бы они были получены с помощью «приборов» более высокого качества, чем это было в реальном эксперименте.

4. Разработаны критерии реальных условий опыта, которые могли бы обеспечить однозначную трактовку результатов реставрации изучаемых температурно-полевых зависимостей магнитных свойств систем наночастиц.

5. Показано, что примененные методы реставрации могут быть использованы для количественной оценки величины критического магнитного поля перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» и скачка магнитной восприимчивости при этом переходе.

6. На основе результатов моделирования магнитных свойств наночастиц и ангармонизма тепловых колебаний их поверхностных атомов установлено, что с помощью методов реставрации и повышения качества изображений могут быть существенно улучшены условия для обнаружения и исследования новой разновидности магнитных фазовых переходов в системах наночастиц «парамагнетизм – возвратный суперпарамагнетизм».

7. По результатам моделирования и реставрации температурно-полевых зависимостей намагниченности и восприимчивости системы наночастиц в области магнитных фазовых переходов построена магнитная фазовая диаграмма суперпарамагнетика.

8. Полученные результаты исследований дают основания надеяться на то, что применение методов «реставрации и повышения качества изображений» позволит получить количественные оценки критических показателей для магнитных фазовых переходов в реальных системах наночастиц.

### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Т.А. Бушина, В.И. Николаев, О.П. Третьякова. О возможности обнаружения наночастиц в состоянии «индуцированного суперпарамагнетизма». // *Материалы 6-го Всероссийского совещания-семинара МВТУ им. Н.Э. Баумана*. – 2001. – С.3.
2. Т. А. Bushina, V. I. Nikolaev, O. P. Tretykova. On the “soft” magnetic phase transitions in the systems of nanoparticles. // *Book of abstracts of the International Conference «Physics of liquid materials: modern problems»*. – 2001, May 31. – Kyiv. – P. 79.
3. Т. А. Бушина, А. В. Быков, В. И. Николаев, О. П. Третьякова. Об аналоге «метода невязки» в магнитометрии. // *Материалы 8-ой Всероссийской научно-технической конференции «Состояние и проблемы измерений»*. – 2002, 24 – 26 апреля. – Москва. – 1. – С. 80 – 81.
4. Т. А. Бушина, А. В. Быков, В. И. Николаев, О. П. Третьякова. Об оперативной характеристике комплекса «магнитометр - ЭВМ». // *Материалы 8-ой Всероссийской научно-технической конференции «Состояние и проблемы измерений», ч. 1.* – 2002, 24 – 26 апреля. – Москва. – С. 82 – 83.
5. Т. А. Бушина, А. В. Быков, О. П. Третьякова, А. И. Чуличков. Идентификация магнитного фазового перехода, как задача повышения разрешения. // *Материалы 8-ой Всероссийской научно-технической конференции «Состояние и проблемы измерений», ч. 1.* – 2002, 24 – 26 апреля. – Москва. – С. 84 – 85.
6. Т. А. Bushina, V. I. Nikolaev, O. P. Tretykova. On «discrepancy method» in magnetism. // *Book of abstracts of the International Conference «Physics of liquid materials: modern problems»*. – 2003, September 12 – 15. – Kyiv. – P. 79.
7. В.И. Николаев, О.П. Третьякова. О полево-фазовом переходе в системе суперпарамагнитных частиц. // *Материалы ВНКСФ-10, ч. 1.* – 2004, 1 – 7 апреля. – Москва. – С. 521 – 522.
8. В.И. Николаев, О.П. Третьякова. Метод редукции измерения в задаче обнаружения фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия.* – 2006. – № 1. – С. 73 – 75.
9. В.И. Николаев, О.П. Третьякова. О реставрации магнитной фазовой диаграммы суперпарамагнетика. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия.* – 2008. – № 1. – С. 75 – 78.
10. О.П. Третьякова. Об условиях опыта по определению критических свойств суперпарамагнетика. // *Материалы XV международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2008»*. – 2008, 8 – 10 апреля. – Москва.

11. В.И. Николаев, О.П. Третьякова. О задаче реставрации критических индексов суперпарамагнетика. // *Материалы ежегодной научной конференции «Ломоносовские чтения»*. – 2008, 16 – 25 апреля. – Москва.

### Список литературы:

1. V.J. Mohanraj, Y. Chen. Nanoparticles – A Review. // *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. – 2006. – 5 (1). – P. 561 – 573.
2. S. Odenbrach. Magnetic fluid-suspensions of magnetic dipoles and their magnetic control. // *J. of Phys.: Condensed Matters*. – 2003. – 15. – P. 1497 – 1508.
3. S. Mørup, C. Frandsen, F. Bødker, S.N. Klausen, K. Lefmann, P.-A. Lindgard, M.F. Hansen. Magnetic properties of nanoparticles of antiferromagnetic materials. // *Kluwer Academic Publishers*. – 2002. – 144/145. – P. 347 – 357.
4. C. Liu, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang. Synthesis of magnetic spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – 72, № 1 – 2. – P. 37 – 45.
5. В.И. Николаев, Т.А. Бушина, Ким Ен Чан. О возможности наблюдения индуцированного суперпарамагнетизма. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия.* – 1996. – № 4. – С.107 – 109.
6. В.И. Николаев, И.А. Род. О «возвратном» магнетизме наночастиц. // *Вестн. Моск. ун-та, Сер. 3. Физика. Астрономия.* – 2006. – № 6. – С. 63 – 64.
7. Ю.С. Авраамов, В.М. Белова, В.И. Николаев, В.М. Стучебников. Температурная зависимость намагниченности суперпарамагнетика // *ФТТ.* – 1974. – 16, №10. – С. 3180 – 3181.
8. В.И. Николаев, А.М. Шипилин. О влиянии обрыва обменных связей на точку Кюри. // *ФТТ.* – 2003. – 45, № 6. – С. 1029 – 1030.
9. V.I. Nikolaev, I.A. Rod. The soft phase transition – what is it? // *Book of abstract of the IWNCS.* – 2006, June 20 – 23. – Gijon, Spain. – P. 31.
10. Ю.П. Пытьев. Методы математического моделирования измерительно-вычислительных систем. – М.: Физматлит. – 2002.
12. В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мёссбауэровские исследования ферритов. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1985.
13. К.В. Кириллов, А.И. Чуличков. Редукция измерений в нечеткой модели эксперимента как решение задачи линейного программирования. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия.* – № 2. – С. 62 – 64.
14. В.И. Николаев, А.М. Шипилин. О тепловом расширении наночастиц. // *ФТТ.* – 2000. – 42, № 1. – С. 109 – 100.

15. Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. – М. – 1986

16. Р. Бозорт. Ферромагнетизм. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1956. – 784 с.