

09

Наблюдение процессов образования и роста агрегатов в магнитной жидкости методом лазерной корреляционной спектроскопии

© И.В. Плешаков¹, А.А. Алексеев^{1,2}, Я.А. Фофанов³¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия³ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: arseniy.alekseev98@gmail.com

Поступило в Редакцию 21 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 3 июня 2025 г.

Принято к публикации 3 июня 2025 г.

Методика лазерной корреляционной спектроскопии применена к изучению магнитных жидкостей, помещенных в магнитное поле. В качестве образцов использованы коллоидные растворы магнетита в керосине и воде. Показано, что включение поля приводит к быстрому появлению крупных агрегатов наночастиц диспергированной твердой фазы, продолжающих после этого рост, причем в поле порядка сотен эрстед средний размер агрегатов увеличивается в 3–5 раз с характерным временем, оцениваемым минутами.

Ключевые слова: магнитная жидкость, агрегат, лазерная корреляционная спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.16.60931.20351

Коллоидные растворы, твердая фаза которых представляет собой магнитоупорядоченное вещество, проявляющие в связи с этим особые свойства, носят название магнитных жидкостей (МЖ) [1,2]. Открытые несколько десятилетий назад, эти материалы продолжают интенсивно исследоваться. Так, например, в настоящее время предлагается включать их в различные устройства фотоники [3–6]. К перспективным направлениям относится также изучение возможности применения МЖ в биологии и медицине [7–9].

Формирование структур в МЖ под действием магнитного поля — основное обстоятельство, определяющее свойства данных веществ и особенности их использования в упомянутых выше и во многих других областях. Известно, что магнитное поле приводит к созданию в МЖ агрегатов в виде ориентированных вдоль него протяженных образований, размеры которых зависят от напряженности поля H , характеристик среды, типа материала твердой фазы и других факторов [10]. Будучи объединениями множества наночастиц, они имеют значительные размеры: обычно порядка десятков микрометров в толщину и, как правило, намного больше в длину [11]. Возникновение и эволюция таких агрегатов — одна из актуальных проблем физики дисперсных систем, причем следует подчеркнуть, что она имеет особую важность для биомедицинских приложений [12].

Лазерная корреляционная спектроскопия (ЛКС), в основу которой положен анализ рассеянного излучения, дает сведения о размерах и поведении микрочастиц в растворах [13], в том числе она неоднократно применялась и к изучению МЖ. При этом исследования, в которых такие эксперименты проводились бы в присутствии H , что является по существу основной причиной агломерации, чрезвычайно редки. Во многом

это связано с тем, что стандартные приборы ЛКС не предусматривают возможности приложения магнитного поля. Тем не менее существует работа, в которой подобные измерения были выполнены, однако полученные в ней данные относятся только к малым полям и в целом имеют предварительный характер [14]. Необходимость более подробного изучения структур, индуцированных в различных МЖ достаточно большими полями, а также получения представления о динамике их формирования очевидна, и это было целью настоящей работы. Для ее достижения использовалась методика ЛКС, дополненная возможностью приложения к образцу поля, изменяющегося в пределах нескольких сотен эрстед.

Образцами были коммерческие МЖ — водные и керосиновые растворы магнетита Fe_3O_4 с органической и полимерной стабилизацией (эти материалы были приобретены в фирме „Мир магнитов“ от производителя ООО „НПП“ АМ-Куб). Индивидуальные коллоидные частицы имели размеры около 10 нм. От начальных концентраций твердой фазы ϕ , составляющей десятки процентов, жидкости разбавлялись до концентраций $\phi = 0.0023–0.027\%$, обеспечивающих высокую прозрачность, но при которых тем не менее регистрировался достаточно большой сигнал рассеянного излучения.

Методика проведения экспериментов методом ЛКС иллюстрируется рис. 1. Блок-схема установки показана на рис. 1, а. Луч лазера (He–Ne, $\lambda = 633$ нм) фокусировался на образце, помещенном в кювету. Излучение, рассеянное МЖ под углом 90° , поступало на оптическое волокно и после его прохождения регистрировалось фотоприемником (Hamamatsu photomultiplier H10723-20). Фокусное расстояние линзы составляло 5 см, расстояние от точки фокусировки до торца приемного волокна — 7 см. Диаметр сердцевины последнего был

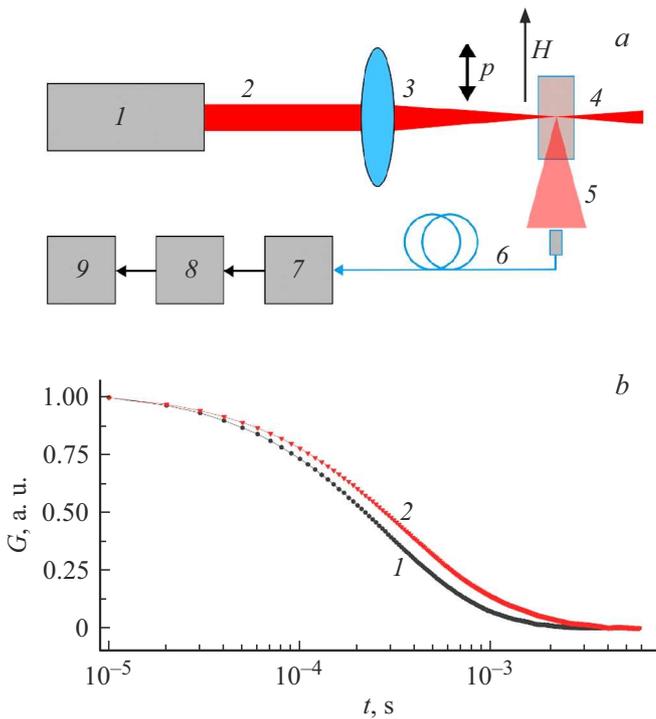


Рис. 1. К методике ЛКС-эксперимента. *a* — блок-схема установки. 1 — лазер, 2 — лазерный луч, 3 — линза, 4 — кювета с образцом, 5 — рассеянное излучение, 6 — оптическое волокно, 7 — фотоприемник, 8 — аналого-цифровой преобразователь, 9 — компьютер. Показаны поляризация излучения p и ориентация магнитного поля H . *b* — пример нормированных автокорреляционных функций G для водного раствора ($\phi = 0.027$ vol.%) при $H = 0$ (1) и 400 Oe (2).

равен $50 \mu\text{m}$, его ось была перпендикулярна лазерному лучу, а также поляризации входного и рассеянного излучения, при такой конфигурации интенсивность сигнала достаточно велика. Далее сигнал обрабатывался в электронном тракте, состоящем из аналого-цифрового преобразователя и компьютера. По отношению интенсивностей рассеянного и прошедшего через жидкость света было установлено, что рассеяние можно считать однократным. Алгоритм обработки (ее время составляло примерно 5 min на одну измерительную процедуру) основывался на корреляционном анализе флуктуирующего рассеянного излучения. Из автокорреляционных функций этого сигнала, примеры которых приведены на рис. 1, *b*, извлекалось распределение размера рассеивающих объектов d , что далее представлено в виде зависимостей относительной интенсивности рассеянного излучения I от d . Подробности, относящиеся к данному анализу, можно найти в [15], где использовались такие же установка и методика, как в настоящей работе.

Магнитное поле создавалось электромагнитом, изготовленным с использованием ферритового сердечника с относительной проницаемостью около 2000, что позволило обеспечить напряженность магнитного поля до 400 Oe при токах питания до нескольких ампер.

Установка допускала возможность его ориентации как по направлению лазерного луча, так и перпендикулярно ему, однако эксперименты показали, что в первом случае эффекты, связанные с действием H , практически не наблюдаются, поэтому все измерения были выполнены в ортогональном поле, причем его направление совпадало с плоскостью поляризации падающего излучения (рис. 1).

Образцы на основе керосина и воды демонстрировали качественно сходное поведение: приложение поля вызвало в них появление агрегатов, значительно более крупных, чем те, что уже существуют при $H = 0$. Это проявлялось в виде значительного уширения распределения $I(d)$, эволюционирующего в зависимости от величины H . Далее приводятся показательные результаты, относящиеся к каждому из этих случаев.

Типичное поведение функции распределения во времени представлено для водного раствора (рис. 2). В эксперименте оно снималось до включения поля и далее через определенные промежутки времени t после него. Видно, что в присутствии H происходит достаточно быстрый сдвиг $I(d)$ в сторону больших d . При сложной изменяющейся структуре этой функции почти невозможно проследить движение отдельных пиков, поэтому в качестве критерия, характеризующего распределение, использована его медиана — значение d , разделяющее равные площади под графиком $I(d)$. На вставке I к рис. 2 показан рост медианы водной МЖ d_{mw} со временем после приложения поля $H = 400$ Oe. Ниже (вставка II на том же рисунке) приведена полевая зависимость этого параметра. За момент выполнения измерения здесь и далее принята середина интервала, в течение которого происходит накопление и обработка сигнала (т.е. после включения H это $t = 2.5$ min).

Полевая зависимость d иллюстрируется примером экспериментов с образцом на основе керосина (рис. 3). В данном случае функция $I(d)$ определялась сначала при нулевом, а затем увеличивающемся при каждом новом измерении поле, причем измерение начиналось сразу после его включения. На вставке I к рис. 3 показан рост медианы указанной МЖ d_{mk} в зависимости от H , а на вставке II приведена временная зависимость этого параметра.

Вид функции $I(d)$ в отсутствие поля в обоих изученных веществах имеет достаточно сложный характер. Множественные пики отражают существование неких образований уже в исходных растворах (кривые 1 на рис. 2 и 3)), т.е. наряду с одиночными частицами с гидродинамическим диаметром порядка десятков нанометров в них есть и достаточно большие рассеивающие центры (отметим, что начальное распределение размеров в водных МЖ значительно шире, чем в керосиновых).

Приложение H практически сразу приводит к перестройке $I(d)$ за счет возникновения и роста крупных агрегатов (кривые 2 и 3 на рис. 3). Отождествление смещенных пиков с какими-либо центрами исходных растворов исключено, поскольку кроме того, что при

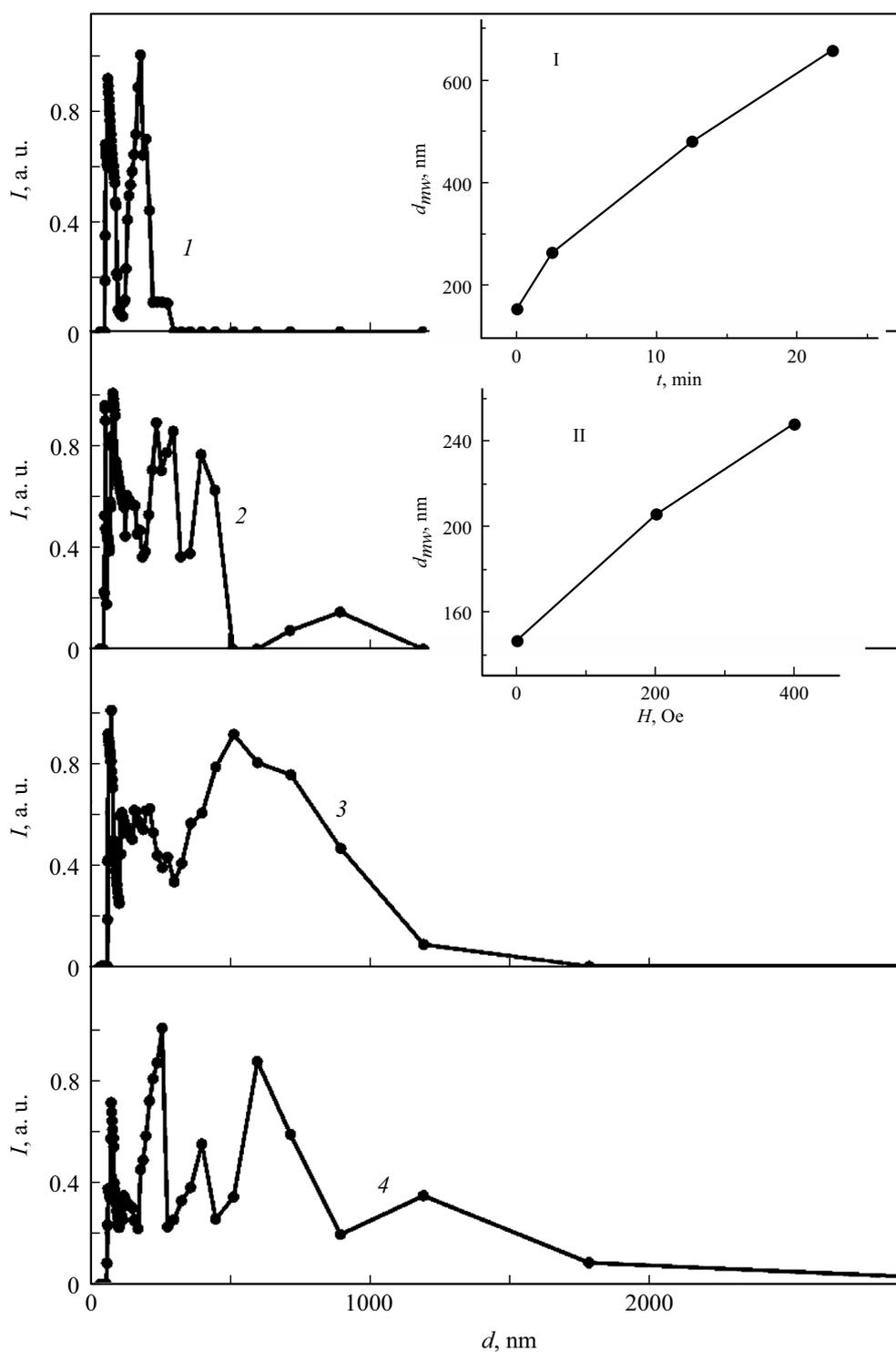


Рис. 2. Распределение размера рассеивающих центров в МЖ на основе воды ($\phi = 0.027$ vol.%) при $H = 0$ и 400 Oe в зависимости от времени. 1 — $t = 0$ ($H = 0$), 2 — $t = 2.5$ min ($H = 400$ Oe), 3 — $t = 12.5$ min ($H = 400$ Oe), 4 — $t = 22.5$ min ($H = 400$ Oe). На вставках: I — значение медианы в зависимости от времени при $H = 400$ Oe ($H = 0$ для начальной точки), II — значение медианы в зависимости от напряженности магнитного поля при $t = 2.5$ min.

$H \neq 0$ вид картины становится качественно иным, она эволюционирует с изменением положения максимумов (это особенно хорошо видно на примере водной МЖ, кривая 3 на рис. 2). Таким образом, можно утверждать,

что в поле агрегаты не просто растут за счет присоединения одиночных и слабоагломерированных коллоидных наночастиц, а образуют новую сложную систему объектов с увеличенными средними размерами. В несколько

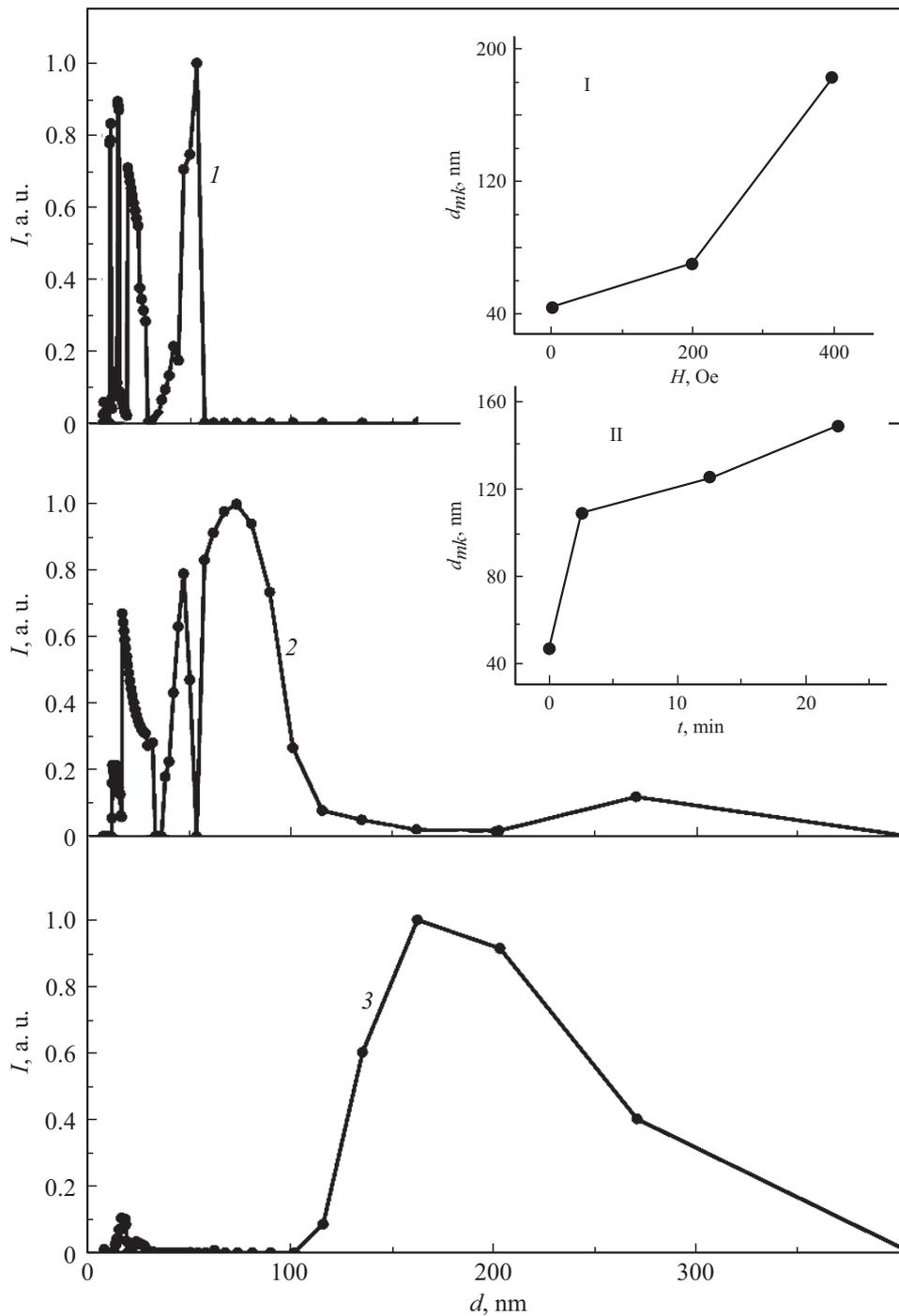


Рис. 3. Распределение размера рассеивающих центров в МЖ на основе керосина ($\phi = 0.0023$ vol.%) в зависимости от магнитного поля. 1 — $H = 0$, 2 — $H = 200$ Oe ($t = 2.5$ min), 3 — $H = 400$ Oe ($t = 2.5$ min). На вставках: I — положение медианы в зависимости от поля, II — положение медианы в зависимости от времени при $H = 400$ Oe ($H = 0$ для начальной точки).

меньшей степени это относится к образцам на основе керосина, для которых при $H = 400$ Oe наблюдается достаточно быстрое появление хотя и сильно уширенного, но одиночного пика. Это показано на кривой 3 на рис. 3, где также видно присутствие очень незначительного количества частиц (предположительно немагнитных), на которые поле не оказывает влияния. Однако в целом

свойства водных и керосиновых МЖ подобны, но при этом средние величины агрегатов у водного раствора больше в несколько раз (см. графики для соответствующих медиан на вставках к рис. 2 и 3).

Так как формирование структур, образованных частицами, связано с их перемещением в жидкости-носителе, оно в значительной степени должно определяться свой-

ствами последней, прежде всего ее вязкостью. Действительно, в растворах, которые по этому параметру сильно различаются, скорости процессов оказались разными: для водных образцов характерное время процесса было оценено примерно в 4–5 min, а для керосиновых — в 1.0–1.5 min (см. вставку I к рис. 2 и вставку II к рис. 3). Этот результат вполне согласуется с представлениями о механизме агломерации в МЖ.

В работе продемонстрирована эффективность методики лазерной корреляционной спектроскопии при исследовании агрегации в магнитных коллоидах, происходящей под действием магнитного поля. С ее помощью получены оценки параметров, характеризующих агрегацию, причем эксперименты проведены на образцах с различными жидкостями-носителями. Показано, что закономерности формирования крупных агрегатов в рассмотренных случаях имеют общий характер.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O. Oehlsen, S.I. Cervantes-Ramírez, P. Cervantes-Avilés, I.A. Medina-Velo, *ACS Omega*, **7** (4), 3134 (2022). DOI: 10.1021/acsomega.1c05631
- [2] P. Ryapolov, A. Vasilyeva, D. Kalyuzhnaya, A. Churaev, E. Sokolov, E. Shel'deshova, *Nanomaterials*, **14** (2), 222 (2024). DOI: 10.3390/nano14020222
- [3] M. Taghizadeh, F. Bozorgzadeh, M. Ghorbani, *Sci. Rep.*, **11** (1), 14325 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-93568-z
- [4] S. Han, S. Pu, Z. Hao, C. Zhang, W. Liu, S. Duan, J. Fu, M. Wu, P. Mi, X. Zeng, M. Lahoubi, *Opt. Lett.*, **48** (17), 4504 (2023). DOI: 10.1364/OL.499780
- [5] V. Dave, R.V. Mehta, *Optik*, **311**, 171925 (2024). DOI: 10.1016/j.ijleo.2024.171925
- [6] N.V. Kamanina, A.S. Toikka, Ya.V. Barnash, D.N. Redka, S.V. Lihkomanova, Yu.A. Zybtsova, P.V. Kyzhakov, Z.M. Jovanović, S. Jovanović, *Liq. Cryst. Their Appl.*, **22** (4), 83 (2022). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.4.83
- [7] M. Monteserín, S. Larumbe, A.V. Martínez, S. Burgui, L. Francisco Martín, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21** (5), 2705 (2021). DOI: 10.1166/JNN.2021.19062
- [8] V. Socoliuc, M.V. Avdeev, V. Kuncser, R. Turcu, E. Tombácz, L. Vékás, *Nanoscale*, **14** (13), 4786 (2022). DOI: 10.1039/d1nr05841j
- [9] A.E. Minuti, G. Stoian, D.D. Herea, E. Radu, N. Lupu, H. Chiriac, *Nanomaterials*, **12** (9), 1488 (2022). DOI: 10.3390/nano12091488
- [10] S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa, Y. Kurihara, *J. Magn. Magn. Mater.*, **65**, 245 (1987). DOI: 10.1016/0304-8853(87)90043-6
- [11] I.V. Pleshakov, A.A. Alekseev, E.E. Bibik, V.I. Dudkin, T.Yu. Kudryashova, E.K. Karseeva, T.A. Kostitsyna, E.A. Medvedeva, *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, **14** (5), 544 (2023). DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-5-544-548
- [12] V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Bulavin, L. Vekas, L. Rosta, V.M. Garamus, R. Willumeit, V.L. Aksenov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **345** (1), 012028 (2012). DOI: 10.1088/1742-6596/345/1/012028
- [13] J. Stetefeld, S.A. McKenna, T.R. Patel, *Biophys. Rev.*, **8** (4), 409 (2016). DOI: 10.1007/s12551-016-0218-6
- [14] E.K. Nepomnyashchaya, A.V. Prokofiev, E.N. Velichko, I.V. Pleshakov, Yu.I. Kuzmin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **431**, 24 (2017). DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.002
- [15] E.K. Nepomniashchaia, E.T. Aksenov, T.A. Bogomaz, E.N. Velichko, *J. Opt. Technol.*, **82** (3), 162 (2015). DOI: 10.1364/JOT.82.000162