

07;12

## Рассеяние света агрегатами наночастиц магнетита при воздействии магнитного поля

© К.В. Ерин, С.А. Куникин

Ставропольский государственный университет,  
355009 Ставрополь, Россия  
e-mail: exiton@inbox.ru

(Поступило в Редакцию 11 ноября 2006 г.)

Исследован эффект изменения интенсивности рассеянного света в магнитной жидкости с агрегатами наночастиц магнетита микронных размеров при воздействии магнитного поля. Проведены исследования характерных времен релаксации эффекта при включении и выключении магнитного поля. Установлено, что наблюдаемый эффект возникает вследствие ориентации анизотропно намагничивающихся агрегатов. По данным экспериментов определена средняя анизотропия магнитной восприимчивости агрегата и проведена оценка его магнитной проницаемости.

PACS: 75.50.Mm, 42.68.Mj, 78.20.Ls

### Введение

Агрегаты частиц, присутствующие в коллоидных растворах ферро- и ферримагнетиков („магнитных жидкостях“), оказывают значительное влияние на их магнитные, оптические и электрические свойства [1]. Различают два основных типа агрегатов [2]: микрокапельные, т. е. капли концентрированной магнитной жидкости, способные деформироваться под действием магнитного поля, и „кваситвердые“ агрегаты, представляющие собой группу объединившихся коллоидных частиц, ведущих себя как одна крупная частица. Агрегаты в магнитных жидкостях могут возникать под действием внешних полей в результате разбавления исходной концентрированной магнитной жидкости жидкой основой или добавления в нее веществ, нарушающих агрегативную устойчивость системы.

Процесс образования агрегатов в сильных магнитных полях может быть интерпретирован как фазовый переход на основе теории гетерофазных флуктуаций [3]. Взаимодействие агрегатов друг с другом, а также с внешними электрическим и магнитным полями может приводить к вторичной агрегации и образованию сложных пространственных, в том числе лабиринтных, структур [4].

В последние годы внимание исследователей стали привлекать так называемые структурированные магнитные жидкости, т. е. магнитные коллоиды, при приготовлении которых намеренно нарушаются условия агрегативной устойчивости, что приводит к образованию в них агрегатов частиц различного типа даже в отсутствие внешних полей [5]. Такие жидкости представляют значительный научный интерес как сами по себе, так и в качестве модельных систем для исследования процессов структурообразования в однородных магнитных жидкостях. В настоящей работе представлены результаты изучения рассеяния света в структурированной

магнитной жидкости с „кваситвердыми“ агрегатами при воздействии магнитного поля.

### Эксперимент

Для исследований рассеяния света использовалась оптическая установка, изображенная на рис. 1. Источник света — гелий-неоновый лазер ГН-2П. Образец для исследований помещался в круглую ячейку диаметром 10 мм. Вертикальная поляризация падающего и рассеянного света выбиралась при помощи поляризаторов 2 и 4, установленных на лимбах. Свет, рассеянный на угол  $\theta = 45^\circ$ , диафрагмировался ирисовой диафрагмой и фокусировался линзой на катод фотоэлектронного умножителя ФЭУ-27. Электрический сигнал, пропорциональный интенсивности рассеянного света, записывался в память ЭВМ при помощи платы сбора данных ЛА-2М5. Горизонтальное магнитное поле создавалось катушками Гельмгольца (на схеме не показаны). Катушки смонтированы на поворотном столике таким образом, чтобы направление магнитного поля можно было изменять

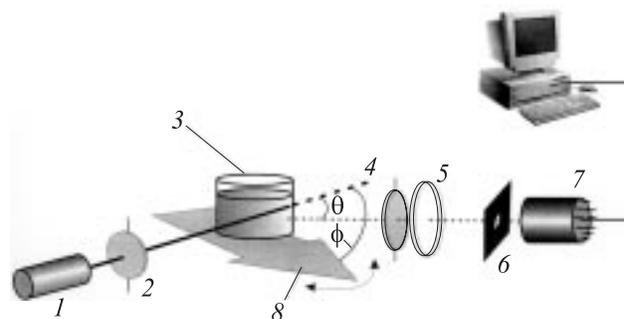
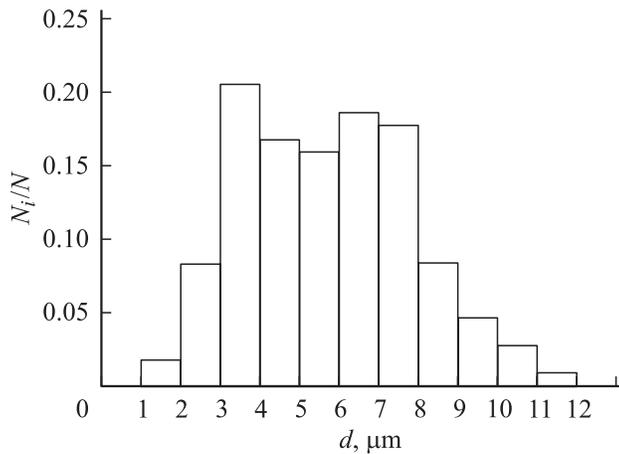


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер; 2, 4 — поляризаторы; 3 — ячейка; 5 — линза; 6 — диафрагма; 7 — фотоэлектронный умножитель; 8 — магнитное поле.



**Рис. 2.** Распределение агрегатов по размерам, построенное по данным наблюдений в оптический микроскоп.

относительно лазерного луча. Максимальная напряженность магнитного поля 200 Oe.

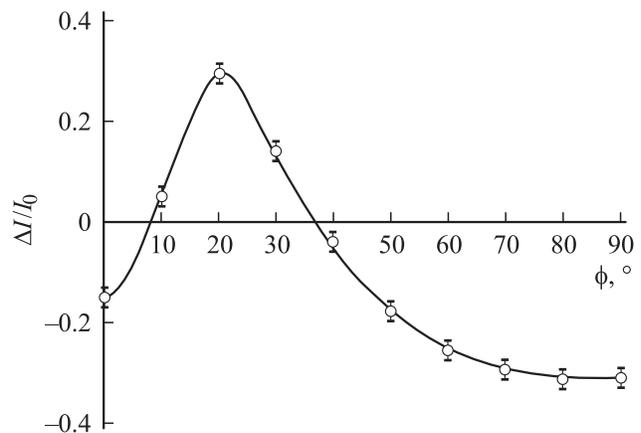
Структурированная магнитная жидкость для исследований приготавливалась следующим образом. Исходная однородная магнитная жидкость типа магнетит в керосине, стабилизированная олеиновой кислотой (плотность жидкости  $1.28 \text{ g/cm}^3$ , объемная концентрация магнетита 10%), смешивалась с чистой олеиновой кислотой в пропорции 1 : 1. При этом в магнитной жидкости образовывались крупные агрегаты вытянутой формы. Далее в жидкость добавлялось минеральное масло в количестве 1–2% от общего объема. Необходимой для оптических экспериментов прозрачности добивались путем добавления керосина и олеиновой кислоты в пропорции 2 : 1. В результате удалось получить жидкость, содержащую агрегаты частиц магнетита с незначительной несферичностью (соотношение осей от 1.05 до 2). По данным наблюдений в оптический микроскоп с увеличением  $600\times$  была построена гистограмма распределения агрегатов по размерам (рис. 2). Средний диаметр агрегатов составил около  $5 \mu\text{m}$ . Наблюдения за поведением агрегатов показали, что агрегаты находятся в броуновском движении как целые крупные частицы и при воздействии магнитного поля агрегаты выстраиваются длинными осями вдоль поля без изменения своей формы. Это позволяет сделать вывод о том, что полученные агрегаты можно отнести к типу „кваситвердых“. При быстром изменении направления магнитного поля на противоположное ориентация агрегатов не изменяется, что позволяет сделать предположение о наличии у них значительного индуцированного полем магнитного момента.

Воздействие магнитного поля на структурированную магнитную жидкость приводит к изменению интенсивности рассеиваемого света, которую определяли как  $\Delta I/I_0$ , где  $\Delta I = I_H - I_0$  — разность интенсивностей света при воздействии поля и в его отсутствие [6]. Эксперимент показал, что в зависимости от ориентации магнитного

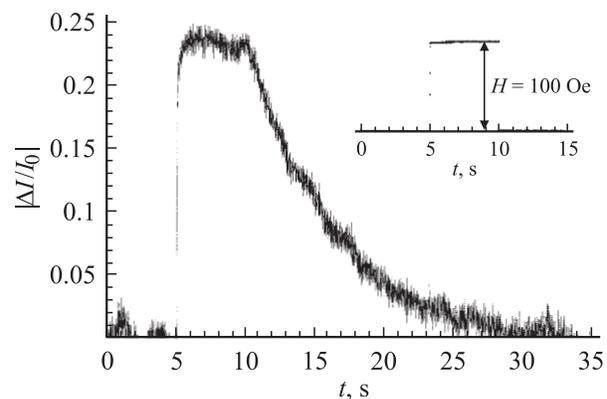
поля относительно лазерного луча интенсивность света при включении магнитного поля может как увеличиваться, так и уменьшаться, т. е. величина  $\Delta I/I_0$  может иметь разный знак. На рис. 3 представлен график зависимости относительного изменения интенсивности рассеяния света в магнитном поле напряженностью 120 Oe от угла  $\phi$  между направлениями поля и падающего света.

Длительное воздействие магнитного поля на структурированную магнитную жидкость приводит к объединению агрегатов в рыхлые облакоподобные образования, вытянутые вдоль направления поля, которые очень быстро оседают под действием силы тяжести. Для предотвращения быстрой седиментации использовалось импульсное магнитное поле с длительностью не более 20 s. Включение и выключение тока в катушках осуществлялось при помощи электромеханического реле. Время нарастания магнитного поля (от 10 до 90%) было равно 0.015 s, а время выключения менее 0.005 s.

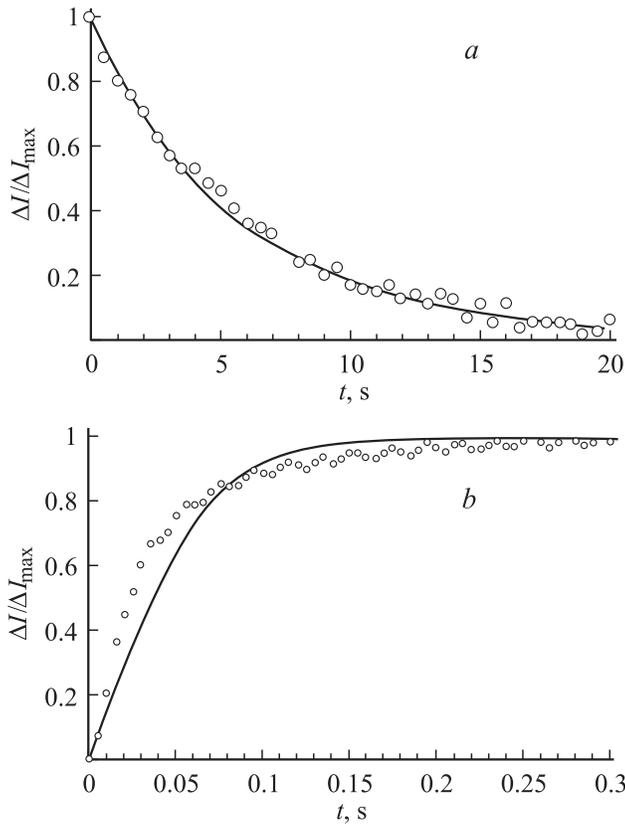
На рис. 4 представлен вид оптического сигнала при воздействии импульса магнитного поля напряженностью 100 Oe и длительностью 5 s (угол между направ-



**Рис. 3.** Зависимость величины относительного изменения интенсивности рассеянного света от угла между направлениями магнитного поля и падающего света (напряженность магнитного поля 120 Oe).



**Рис. 4.** Изменение интенсивности рассеянного света при воздействии импульса магнитного поля длительностью 5 s.



**Рис. 5.** Нарастание (b) и спад (a) интенсивности рассеянного света при воздействии импульсов магнитного поля.

лениями поля и лазерного луча  $\varphi = 90^\circ$ ). Как видно из оптического отклика коллоидной системы на импульс магнитного поля, времена нарастания и спада магнитооптического эффекта отличаются очень значительно (примерно на 2 порядка). На рис. 5 показаны экспериментальные зависимости спада и нарастания эффекта изменения интенсивности рассеяния света. Изменение направления магнитного поля на противоположное за время порядка 0.02 s не приводит в пределах ошибок эксперимента к изменению интенсивности рассеянного света, что подтверждает высказанное выше предположение об отсутствии у агрегатов спонтанной намагниченности.

### Обсуждение результатов

Изменение интенсивности рассеянного дисперсной системой света при воздействии внешнего поля в рамках модели ориентации дисперсных частиц полем можно описать при помощи формулы [6]:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \left( \frac{\Delta I}{I_0} \right)_\infty \int_\omega f(\theta) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} d\omega, \quad (1)$$

где  $(\Delta I/I_0)_\infty$  — величина эффекта при полной ориентации частиц,  $\theta$  — угол между направлением поля и осью частицы;  $f(\theta)$  — ориентационная функция,

определяемая соотношением энергии частицы в поле к ее тепловой энергии. Функция распределения частиц по ориентации может быть записана с использованием статистики Максвелла–Больцмана [6,7]:

$$f(\theta) = \frac{\exp(-U/kT)}{\int_\omega \exp(-U/kT) d\omega}. \quad (2)$$

Ориентационно-зависимая часть потенциальной энергии взаимодействия дисперсной частицы, не обладающей постоянным магнитным моментом, с магнитным полем имеет вид [8]:

$$U = -\frac{(\chi_2 - \chi_1)}{2} H^2 \cos^2(\theta), \quad (3)$$

где  $(\chi_2 - \chi_1)$  — разность магнитных восприимчивостей частицы вдоль длинной и короткой осей соответственно. В предположении, что материал частиц не обладает магнитной анизотропией, величина  $(\chi_2 - \chi_1)$  будет определяться только формой частицы [9]:

$$\chi_2 - \chi_1 = \frac{(\mu - 1)V}{4\pi} \left[ \frac{1}{1 + (\mu - 1)N_2} - \frac{1}{1 + (\mu - 1)N_1} \right]. \quad (4)$$

Здесь  $\mu$  — магнитная проницаемость материала частицы,  $V$  — ее объем,  $N_{1,2}$  — размагничивающие коэффициенты вдоль короткой и длинной осей.

Спад магнитооптического эффекта после выключения поля следует простой экспоненциальной зависимости

$$\Delta I(t) = \Delta I_\infty \exp(-6Dt), \quad (5)$$

$D$  — коэффициент вращательной броуновской диффузии. Аппроксимация экспериментальной зависимости (рис. 5, a) уравнением (5) позволила определить величину  $D = 0.026 \text{ s}^{-1}$  и по соотношению Эйнштейна–Дебая — средний гидродинамический диаметр частиц, который оказался равным  $4.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$ , что очень хорошо согласуется с данными микроскопических наблюдений (рис. 2). Это позволяет говорить о том, что влияние вторичного агрегатирования на изменение интенсивности рассеянного света незначительно и для описания эффекта в структурированной магнитной жидкости можно применять хорошо известную ориентационную модель [6,10].

В рамках этой модели различие времен релаксации при нарастании и спаде эффекта можно объяснить тем, что для крупных агрегатов в магнитном поле  $U/kT \gg 1$ . В этом случае необходимо применять выражения, описывающие переходный процесс нарастания электрооптических явлений в насыщающем поле. В частности, функция распределения частиц по ориентациям будет иметь вид [10]:

$$g(\theta, t) = \frac{\exp(-2\gamma Dt)}{4\pi \sqrt{(\exp(-4\gamma Dt) \cos^2(\theta) + \sin^2(\theta))^3}}, \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{\chi_2 - \chi_1}{2kT} H^2.$$

Подставив (6) в (1), можно получить выражение, описывающее кривую нарастания магнитооптического эффекта со временем. На рис. 5, *b* представлено сравнение экспериментальной зависимости нарастания эффекта с расчетом по формулам (6) и (1). Из сопоставления расчета с экспериментом было определено отношение энергии агрегата в магнитном поле к его тепловой энергии  $U/kT \approx 600$ . С учетом этого анизотропия магнитной восприимчивости агрегата будет равна

$$\chi_2 - \chi_1 = \frac{2U}{H^2 kT} \approx 6.7 \cdot 10^{-15} \text{ ед.}$$

Анизотропия магнитной восприимчивости, приходящаяся на единицу объема агрегата, может быть вычислена с использованием определенного выше гидродинамического размера

$$\frac{\chi_2 - \chi_1}{V} \approx 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ ед. СГС/см}^3.$$

Полученное значение по порядку величины согласуется с данными магнитной анизотропии малых (50 nm) частиц ферритов кадмия и никеля, определенными в [8].

По величине анизотропии магнитной восприимчивости при условии, что она определяется формой, можно оценить по формуле (4) величину магнитной проницаемости агрегата. Для магнитного поля порядка 100 Ое магнитная проницаемость составила  $\mu = 1.1$  (агрегат при расчетах аппроксимировался сфероидом с соотношением осей  $a/b = 1/5$ ).

## Выводы

В структурированной магнитной жидкости, содержащей агрегаты наночастиц магнетита с размером порядка нескольких микрон, при воздействии внешнего поля возникает магнитооптический эффект изменения интенсивности рассеянного света. Относительная величина изменения интенсивности рассеянного света может достигать 30% в магнитном поле около 200 Ое. Результаты исследования переходных режимов магнитооптического эффекта в импульсном магнитном поле позволяют сделать вывод о том, что эффект может быть объяснен ориентацией в магнитном поле агрегатов, имеющих несферическую форму. Экспериментально определено, что энергия агрегата в магнитном поле ( $H = 100$  Ое) превышает его тепловую энергию примерно в 600 раз.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Ю.И. Диканскому за полезные обсуждения при подготовке работы.

## Список литературы

- [1] Chikazumi S., Taketomi S., Ukita M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. Vol. 65. P. 245.
- [2] Чеканов В.В. Физические свойства магнитных жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 42.
- [3] Чеканов В.В. Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в коллоидных ферромагнетиках. Дис. д-ра физ.-мат. наук. Ставрополь, 1985. 361 с.
- [4] Dikansky Yu.I., Nechaeva O.A. // Magnetohydrodynamics. 2002. Vol. 38. N 3. P. 287.
- [5] Диканский Ю.И. Эффекты взаимодействия частиц и структурно-кинетические процессы в магнитных коллоидах. Ставрополь, 1999. 35 с.
- [6] Электрооптика коллоидов / Под ред. С.С. Духина. Киев: Наукова думка, 1977. 200 с.
- [7] Kielich S. // Acta Phys. Polonica. 1970. Vol. A37. P. 447.
- [8] Desai J.N., Naik Y.G., Mehta R.V., Dave M.J. // Ind. J. Pure and Appl. Phys. 1969. Vol. 7. P. 534.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 624 с.
- [10] O'Konski C.T., Yoshioka K., Orttung W. // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1558.