

03;12

Периодическая структура игольчатых магнитных кластеров в магнитной жидкости

© О.А. Антонюк, В.Ф. Коваленко, Б.Н. Молдован, М.В. Петричук

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина
e-mail: vkovalenko@univ.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 30 марта 2004 г.)

Рассматривается поведение кластеров магнитных частиц в магнитной жидкости, помещенной в круглый капилляр, в магнитном поле. При приложении однородного магнитного поля из осадка вырастают игольчатые кластеры, располагающиеся в ряд вдоль направления поля. Теоретически рассматривается взаимодействие кластеров как магнитных диполей между собой и с внешним градиентным магнитным полем. Показано, что в симметричном неоднородном магнитном поле определенного профиля с максимумом кластеры в его окрестности располагаются равномерно. Такое состояние весьма устойчиво по отношению к изменению профиля градиента магнитного поля в определенных пределах. Экспериментально получена структура с упорядоченными кластерами, а также показана возможность управления периодом такой структуры. Увеличение градиента магнитного поля выше некоторого порога приводит к перераспределению кластеров — образуется многорядная гексагональная структура.

Введение

Магнитные жидкости (МЖ) — коллоидные растворы мелких магнитных частиц в жидкости-носителе в последние годы привлекают усиленное внимание (см., например, [1]). Это связано, в частности, с исследованиями в области фотонных кристаллов [2], хотя области применения МЖ значительно шире [3].

Одной из особенностей МЖ есть сцепление частиц в ней в кластеры, что можно рассматривать как начальную стадию перехода МЖ в твердое состояние либо выпадение магнитных частиц в осадок. Явление появления кластеров (агломерация частиц), а также механизмы взаимодействия частиц в МЖ подробно исследовались [4,5]. В большинстве случаев применений МЖ появление кластеров нежелательно. Это касается, например, использования МЖ в качестве смазки, чернил для печати, охладителя, уплотнителя. Во всех этих случаях требуется сохранение стабильности гидродинамических характеристик МЖ.

Поэтому методам ликвидации явления агломерации частиц всегда уделялось большое внимание. Однако именно образование кластеров в МЖ в ряде случаев является обязательным условием и позволяет использовать ее по назначению. Например, визуализация магнитных силовых линий, магнитных неоднородностей и магнитных доменов, работа оптических затворов и ряд других применений МЖ нуждаются в таком „неидеальном“ поведении МЖ. Отметим, что в основе разработок фотонных кристаллов на основе МЖ также лежит использование кластеров — явление их пространственного упорядочения, которое возникает чаще всего под влиянием внешнего магнитного поля [6].

В основе образования кластеров лежит диполь-дипольное взаимодействие магнитных наночастиц, а противодействуют этому тепловые колебания молекул жидкости-носителя. Поэтому кластеризация сильнее

проявляется при большем размере магнитных частичек. Пороговый размер наночастиц, при котором вероятность образования кластеров становится существенной, около 10 nm [3]. При приложении внешнего магнитного поля вероятность кластеризации возрастает, причем образованный кластер представляет собой магнитный диполь, направление намагниченности которого совпадает с направлением поля.

Исследованию механизмов образования и параметров пространственно упорядоченных кластеров в тонкой пленке магнитной жидкости посвящен ряд работ [7-12]. Их авторы рассматривали преимущественно случай, когда магнитное поле прикладывалось перпендикулярно к плоскости пленки, а кластеры распределялись аналогично цилиндрическим магнитным доменам в тонких магнитных пленках, в узлах двумерной гексагональной решетки. Такое из распределение наиболее плотное.

В данной работе в отличие от вышеупомянутых исследований игольчатые кластеры, которые свободно растут в МЖ. Для обеспечения такого роста кластеров, а также для размещения их в ряд в качестве контейнера для МЖ использованы стеклянные капилляры круглого сечения.

Цель данных исследований — определение условий, при которых магнитные кластеры МЖ в капилляре распределяются в заданном порядке.

Теория

Кластеры в МЖ подвергаются воздействию сил диполь-дипольного взаимодействия, а также сил взаимодействия диполей с внешним магнитным полем. Влиянием силы тяжести, а также вязкостью жидкости пренебрегаем. Используем приближение точечных кластеров $h \ll a$, где h — высота кластера; a — расстояние между соседними кластерами.

Как отмечалось во Введении, кластеры в капилляре при умеренных полях располагаются в один ряд, поэтому рассмотрим одномерное распределение. Определим условия, при которых достигается равномерное размещение кластеров вдоль капилляра. При этом будем учитывать взаимодействие ограниченного количества кластеров между собой, как соседних, так и удаленных. Для расчета воспользуемся моделью, разработанной для описания периодической структуры цилиндрических магнитных доменов [13].

Энергия взаимодействия двух точечных магнитных диполей с магнитными моментами \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 имеет вид

$$V_{12} = \frac{\mathbf{m}_1 \mathbf{m}_2}{|\mathbf{R}_{12}|^3} - \frac{3(\mathbf{m}_1 \mathbf{R}_{12})(\mathbf{m}_2 \mathbf{R}_{21})}{|\mathbf{R}_{12}|^5}$$

где \mathbf{R}_{12} — смещение в пространстве диполя с моментом \mathbf{m}_2 относительно диполя с моментом \mathbf{m}_1 , а $\mathbf{R}_{21} = -\mathbf{R}_{12}$.

Рассмотрим систему из $2N + 1$ магнитных диполей с одинаковыми величинами магнитных моментов $|\mathbf{m}_i| = m$, размещенных на оси Ox в точках с координатами x_i , где $i = -N \dots N$. Диполи находятся в постоянном неоднородном магнитном поле $\mathbf{H}(x)$, направленном вдоль оси Oy . Предполагается, что кластеры насыщены, поэтому m не зависит от H . Полная энергия системы имеет вид

$$E = \sum_{i=-N}^N \left(\sum_{\substack{j=-N \\ j < i}}^N \left(\frac{\mathbf{m}_i \mathbf{m}_j - 3(\mathbf{m}_i \mathbf{e}_x)(\mathbf{m}_j \mathbf{e}_x)}{|x_i - x_j|^3} \right) \right) - \sum_{i=-N}^N \mathbf{m}_i \mathbf{H}(x_i), \quad (1)$$

где \mathbf{e}_x — единичный вектор вдоль оси x , первая сумма в правой части — энергия диполь-дипольного взаимодействия кластеров между собой, а вторая — энергия взаимодействия кластеров с внешним магнитным полем.

Поскольку длинные оси диполей направлены вдоль магнитного поля $\mathbf{H} = H\mathbf{e}_y \parallel Oy$, то имеет место $\mathbf{m}_i \mathbf{e}_x = 0$. Запишем систему уравнений, которой должны удовлетворять координаты диполей x_i , соответствующих равновесному состоянию системы,

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = - \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq i}}^N \left(3\mathbf{m}_i \mathbf{m}_j \frac{(x_i - x_j)}{|x_i - x_j|^5} \right) - \mathbf{m}_1 \frac{\partial H(x_i)}{\partial x_i} = 0; \quad i = -N \dots N. \quad (2)$$

В случае периодической равновесной структуры $x_i = ai$ и из (2) получим необходимые значения $(\partial H / \partial x)_{x_i}$ ($i = -N \dots N$)

$$\begin{aligned} (\partial H / \partial x)_{x_i} &= - \frac{3m}{a^4} \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq i}}^N \frac{i - j}{|i - j|^5}, \\ |\partial H / \partial x|_{x_i} &= \frac{3m}{a^4} \sum_{t=-i+1}^i \frac{1}{(N+t)^4}, \quad i > 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь отброшены симметричные члены, которые взаимно уничтожаются.

С целью определения степени разупорядочивания кластеров при неточном соответствии реального распределения поля расчетному (3) определим профиль градиента для получения неравномерного распределения кластеров. Рассчитаем распределение поля для двух случаев: 1) расстояние между кластерами уменьшается от точки $x = 0$, достигая отклонения 5 (50)% на краях; 2) расстояние увеличивается тем же путем.

Пускай $a_j \equiv x_j - x_{j-1}$, $j = -N + 1 \dots N$ (в случае периодического распределения $x_j/a = j$, $a_j \equiv a \equiv (x_N - x_{-N}) / (2N + 1)$). Для линейной зависимости a_j от номера j диполя на отрезке $[0; x_N]$ при неизменной полной длине отрезка необходимо

$$a_j/a = 1 + \left(j - \frac{N+1}{2} \right) \Delta \quad (\text{для } j > 0),$$

откуда следует

$$\begin{aligned} x_j/a &= \sum_{p=1}^j a_p = j \left(1 - \frac{N+1}{2} \Delta \right) + \frac{j(j+1)}{2} \Delta \\ &= j \left[1 + \frac{j-N}{2} \Delta \right] \quad (\text{для } j > 0) \end{aligned}$$

или

$$x_j/a = j \left[1 + \frac{|j| - N}{2} \Delta \right], \quad j = -N \dots N$$

вследствие симметрии. Здесь Δ является характеристикой неравномерности, а именно разницей соседних междипольных расстояний $\Delta = a_{|j|} - a_{|j|-1}$.

Для $N = 15$ ($2N + 1 = 31$)

$$a_j/a = 1 + (j - 8)\Delta \quad (\text{для } j > 0);$$

$$x_j/a = j \left[1 + \frac{|j| - 15}{2} \Delta \right], \quad j = -N \dots N.$$

Для $n = 5$ ($2N + 1 = 11$)

$$a_j/a = 1 + (j - 3)\Delta;$$

$$x_j/a = j \left[1 + \frac{|j| - 5}{2} \Delta \right], \quad j = -N \dots N.$$

Заметим, что при $\Delta > 0$ два центральных расстояния $a_1 = x_1 - x_0$ и $a_0 = x_0 - x_{-1}$ принимают минимальное значение

$$\left[1 - \frac{N-1}{2} \Delta \right] a,$$

а два крайних расстояния

$$a_{-N+1} = a_N = \left[1 + \frac{N-1}{2} \Delta \right] a$$

— максимальное. При $\Delta < 0$ соответственно, наоборот, междипольное расстояние максимально в центре решетки и минимально на краях. $\Delta = 0$ соответствует случаю периодического распределения

$$\delta a = a_N - a_1 = 2 \frac{N-1}{2} \Delta a = (N-1)\Delta a,$$

откуда

$$\Delta = \frac{a_N - a_1}{a(N-1)}.$$

Из (2) получаем значения компенсирующего градиента в точке с координатой i -го диполя

$$(\partial H/\partial x)_{x_i} = -3m \left[\sum_{j=-N}^{i-1} \frac{1}{(x_j - x_i)^4} - \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{(x_j - x_i)^4} \right]. \quad (4)$$

Рассчитанные, согласно (4), зависимости градиента магнитного поля в точках, соответствующих требуемым координатам диполей, приведены на рис. 1, a ($N = 5$) и b ($N = 15$).

Профиль градиента для случая неравномерного расположения кластеров отличается от профиля для случая равномерного расположения не только количественно, но и качественно. Для 5%-й неравномерности ($\delta a/a = 0.05$) требуемый градиент, кроме периферийных участков, практически неизменен (кривые 2, 3 на

рис. 1), а для 50%-й положительной неравномерности ($\Delta > 0$) даже растет по абсолютной величине к центру в отличие от равномерного случая. Кроме того, для создания ряда кластеров с отрицательной неоднородностью ($\Delta < 0$) градиент в центральной части должен быть противоположным по знаку градиента на периферии. Это значит, что равномерная структура остается равновесным состоянием системы при изменении распределения поля в достаточно широких пределах, поэтому данному явлению довольно хорошо подходит термин „самоорганизация“.

Второй результат расчета — вывод о том, что для создания заданного пространственного распределения магнитных кластеров необходимо приложить магнитное поле с соответствующим распределением его величины по координате вдоль ряда кластеров. Особенность такого распределения — наличие градиента, который резко возрастает по абсолютной величине на периферии группы кластеров. Очевидно, только в этом случае создается сила, которая противодействует силе взаимного отталкивания магнитных диполей.

Градиент поля на рис. 1 представлен в единицах $3m/a^4$, и минимум этой величины одинаков для $N = 5$ и 15. Это значит, что для получения меньшего периода (меньшего значения a) градиент на периферии рабочего участка должен быть больше. Это обстоятельство открывает путь к управлению периодом решетки кластеров.

Допущение, что кластеры точечные, слабо влияет на результат расчета, поскольку влияние соседних симметрично расположенных кластеров взаимно компенсируется, а отдаленные кластеры можно считать точечными ($(N + i)a \gg h$), где h — высота кластера.

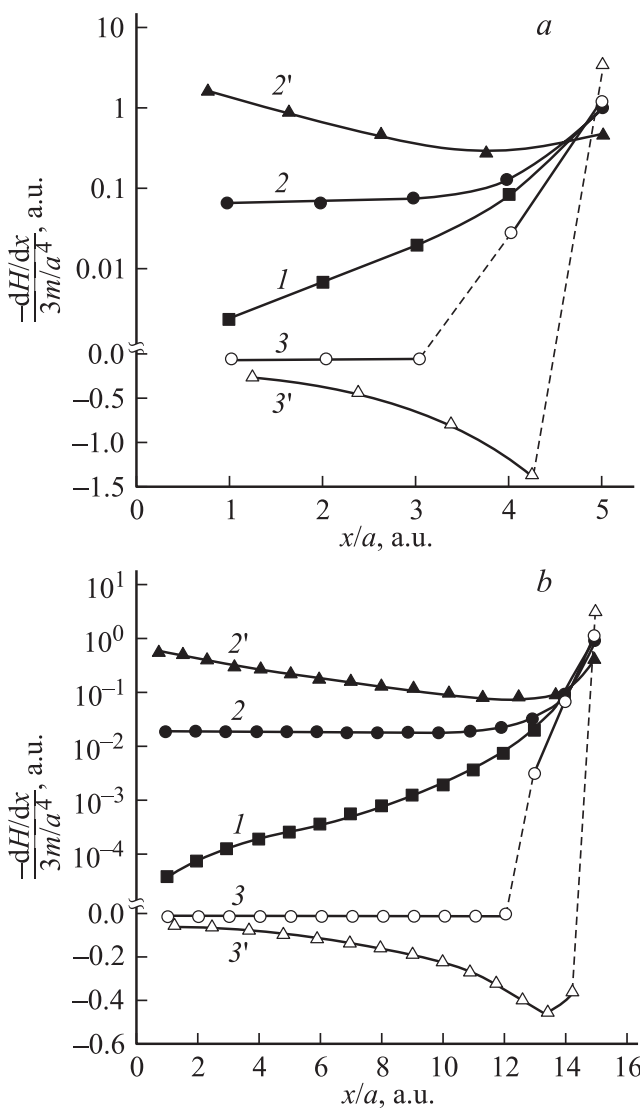


Рис. 1. Зависимость расчетных значений градиента магнитного поля от координаты расположения кластеров для $N = 11$ (a) и 31 (b). 1 — равномерное распределение кластеров по оси Ox ; 2, 3 — 5 и -5% соответственно; 2', 3' — отклонение от равномерности 50% и -50% соответственно.

Условия эксперимента

В качестве рабочего материала выбран монодисперсный порошок магнетита, входящий совместно с полимерами и черным красителем в состав тонера для лазерного принтера. Средний размер магнитных частиц $1.5 \mu\text{m}$. В качестве жидкости-носителя выбран этиловый спирт. Концентрация магнитного порошка в МЖ 100 mg/cm^3 . Антикоагуляционные вещества не применялись. В отсутствие магнитного поля порошок находится в виде осадка на дне контейнера. Контейнерами для магнитной жидкости выбраны стеклянные капилляры с внутренним диаметром 120, 200 и $370 \mu\text{m}$.

Внешнее магнитное поле создавалось либо катушкой Гельмгольца, либо постоянным магнитом. Напряженность внешнего магнитного поля изменялась от 0 до 260 Gs, а направление могло быть произвольным.

Карта распределения в плоскости капилляра индукции неоднородного магнитного поля, которое использовалось в эксперименте, измеренное тесламетром в точках через 0.5 см, представлена на рис. 2, a , а схема распределения его градиента — на рис. 2, b .

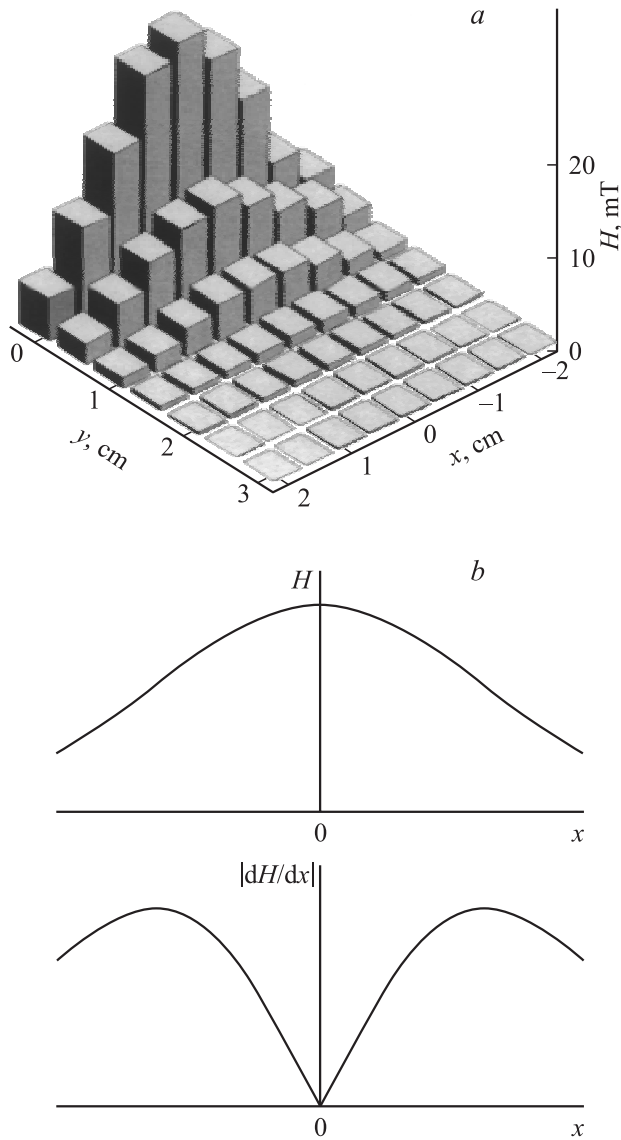


Рис. 2. Распределение индукции магнитного поля, измеренной в плоскости капилляра $y = 0$ (а), и схема профиля градиента поля вдоль капилляра (б).

Результаты эксперимента

При включении магнитного поля в капилляре из осадка магнитного порошка вырастают магнитные кластеры игольчатой формы. Высота кластеров примерно одинакова, причем при определенной высоте ($110 \mu\text{m}$) рост их прекращается даже в случае, если диаметр капилляра достаточен для дальнейшего роста. Индукция магнитного поля, при котором прекращается изменение высоты кластера — около 15 mT . В однородном магнитном поле кластеры располагаются в ряд на произвольном расстоянии относительно друг друга, но в одной плоскости, которая проходит через ось капилляра. При наличии двустороннего градиента поля кластеры располагаются в области его максимума, причем их расположение становится периодическим. Степень пе-

риодичности достаточно высокая, о чем свидетельствует малая размытость первых дифракционных максимумов в опыте по дифракции света на полученной упорядоченной структуре кластеров (рис. 3). Дифракционная эффективность полученной структуры ограничена малым отношением диаметра кластера к периоду структуры.

При увеличении градиента (при приближении капилляра к магниту (рис. 2)) период уменьшается (рис. 4). При превышении величины градиента поля выше некоторого порогового значения кластеры перестраиваются в два, а затем и больше количество рядов. В этом случае кластеры образуют структуру, близкую к гексагональной (рис. 5). В этой структуре расстояние между кластерами также остается одинаковым. По нашему мнению, как и в случае однорядного расположения кластеров, здесь определенную роль играет взаимодействие намагниченных кластеров с границей между магнитной жидкостью

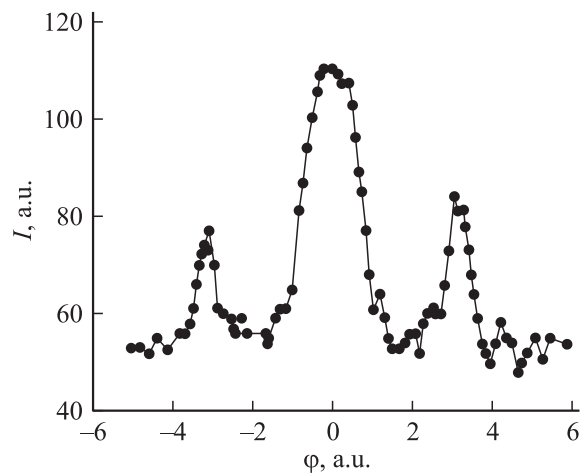


Рис. 3. Распределение интенсивности света в дифракционной картине, полученной экспериментально на структуре из упорядоченных кластеров.

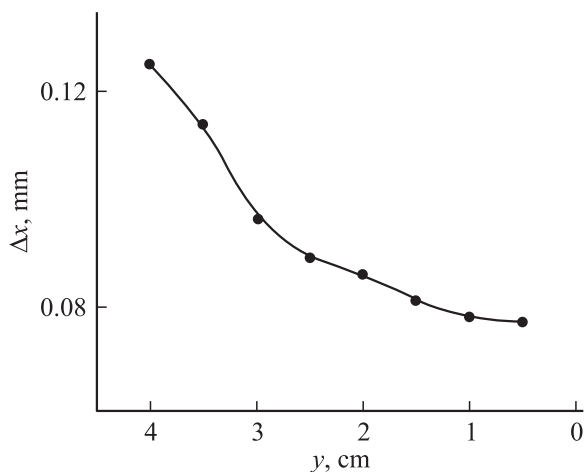


Рис. 4. Зависимость периода линейной структуры кластеров Δx от расстояния между капилляром и постоянным магнитом, измеренного вблизи точки с нулевым градиентом ($x = 0$).



Рис. 5. Игольчатые кластеры („в торец“) после разбития одномерной структуры на несколько рядов в неоднородном внешнем магнитном поле. Направление магнитного поля перпендикулярно оси капилляра и плоскости фотографии.

и немагнитным материалом — стеклом (появление сил отталкивания кластеров от границы).

Изменение направления магнитного поля вызывает соответствующий поворот оси кластеров. При этом в однородном магнитном поле поворот происходит синхронно вокруг центра кластера без смещения вдоль оси капилляра.

Сравнивая профиль градиента поля, измеренного экспериментально (рис. 2), с теоретическими кривыми (рис. 1), приходим к выводу, что профиль поля, используемый в эксперименте, качественно совпадает с профилем, необходимым для равномерного распределения (кривые 1 на рис. 1). В то же время он сильно отличается от профилей для распределения с неравномерностью даже $\pm 5\%$ (кривые 2, 3 на рис. 1). Поэтому не удивительно, что полученное распределение кластеров обладает достаточно высокой степенью периодичности (рис. 3).

Возможность управления периодом показана на рис. 4. Здесь приведена зависимость периода Δx структуры от расстояния между магнитом и контейнером с МЖ. Как следует из рис. 2, уменьшение этого расстояния означает увеличение градиента $|dH/dx|$, а больший градиент, согласно вышеприведенным результатам расчета (рис. 1), соответствует меньшему периоду одномерной структуры. Изменение периода, полученное экспериментально, достигает 60%. Дальнейшему монотонному уменьшению периода с ростом градиента поля препятствует появление дополнительных рядов кластеров. Данный результат согласуется с результатами авторов работы [11], которые наблюдали подобное явление при увеличении напряженности однородного магнитного поля.

Выводы

1. Предложенная методика применения градиентного магнитного поля определенной конфигурации к магнитной жидкости, размещенной в капилляре, позволила экспериментально создать периодические структуры из игольчатых кластеров магнитных частичек.

2. Особенности поведения магнитной жидкости, которая размещена в капилляре и к которой приложе-

но внешнее магнитное поле с градиентом на концах капилляра, заключаются в следующем: периодичность размещения кластеров возникает вдоль оси капилляра; период этой структуры можно изменять в некоторых пределах (в нашем случае до 60%), изменяя величину магнитного поля; игольчатые кластеры свободно вращаются во внешнем магнитном поле, повторяя его направление; начиная с некоторого значения магнитного поля, происходит разбиение упорядоченной в один ряд структуры на несколько рядов, вследствие чего образуется гексагональная структура из кластеров.

3. Рассчитанный профиль градиента магнитного поля, которое создает равномерное распределение (упорядочивание) магнитных кластеров в капилляре, совпадает с экспериментально измеренным профилем, что подтверждает справедливость предложенной модели.

4. Выполненный расчет профиля магнитного поля, который соответствует неравномерному распределению магнитных кластеров, характеризуется тем, что градиент поля возрастает на периферии и может в зависимости от величины параметра неравномерности быть постоянным, увеличиваться или уменьшаться в центральной части рабочей области капилляра с магнитной жидкостью.

Авторы выражают благодарность В.Н. Криворучко, И.А. Даниленко и Т.Е. Константиновой (ДонФТИ им. А.А. Галкина) за предоставление нанопорошков магнититов.

Список литературы

- [1] *Pileni Marie-Paula* // *Advanced Functional Materials*. 2001. Vol. 11. N 5. P. 323.
- [2] *Xu X, Friedman G, Humdeld K.D., Majetich S.A., Asher S.A.* // *Chem. Mater*. 2002. Vol. 14. N 3. P. 1240.
- [3] *Розенцвейг Р.* Феррогидродинамика. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
- [4] *de Gennes P.G., Pincus P.A.* // *Phys. Condens. Mat*. 1970. Vol. 11. P. 189.
- [5] *Jordan P.C.* // *Molecular Phys*. 1973. Vol. 25. N 4. P. 1412.
- [6] *Xu X, Friedman G, Humdeld K.D., Majetich S.A., Asher S.A.* // *Chem. Mater*. 2002. Vol. 14. N 3. P. 1249.
- [7] *Chin-Yin Houg* // *J. Mag. and Mat*. 1999. Vol. 201. P. 178.
- [8] *Xu X, Friedman G, Humdeld K.D., Majetich S.A., Asher S.A.* // *J. Am. Chem. Sos*. 2002. Vol. 124. P. 13864.
- [9] *Yang S.Y., Chen Y.F., Horng H.E., Chin-Yin Hong, Tse W.S., Yang H.C.* // *Appl. Phys. Lett*. 2002. Vol. 81. P. 4931.
- [10] *Horng H.E., Chin-Yin Hong, Yang S.Y., Yang H.C.* // *Appl. Phys. Lett*. 2003. Vol. 82. P. 2434.
- [11] *Yang S.Y., Horng H.E., Chin-Yin Hong, Chou M.S., Pan C.T., Chao Y.H.* // *J. Appl. Phys*. 2003. Vol. 93. P. 3457.
- [12] *Dubovik V.M., Martsenyuk M.A., Martsenyuk N.M.* // *J. Mag. and Mag. Mat*. 1995. Vol. 145. P. 211.
- [13] *Барыхтар В.Г., Горобец Ю.И.* Цилиндрические магнитные домены и их решетки. К.: Наукова думка, 1988. 168 с.