

ЭФФЕКТЫ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДИХРОИЗМА В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

В. И. Вивчарь¹, К. В. Ерин

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

Исследованы спектры оптических эффектов дихроизма и двойного лучепреломления в магнитных жидкостях типа магнетита в керосине со средним размером частиц 6,7 и 13,7 нм. Обнаружены существенные отличия как в величине эффектов, так и в их спектральном поведении, которые связаны с образованием агрегатов в образце с более крупными частицами. Присутствие агрегатов частиц существенным образом меняет оптические свойства системы. Произведена интерпретация эффектов на основе одночастичной ориентационной модели с учетом суперпарамагнетизма наночастиц магнетита.

The spectra of the optical effects of dichroism and birefringence in kerosene-based magnetic fluids with an average size of magnetite nanoparticles of 6.7 and 13.7 nm have been studied. Significant differences were discovered both in the magnitude of the effects and in their spectral behavior, which are associated with the formation of aggregates in the sample with larger particles. The presence of particle aggregates significantly changes the optical properties of the system. The effects were interpreted based on a single-particle orientation model taking into account the superparamagnetism of magnetite nanoparticles.

PACS: 75.50.Mm

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости являются устойчивыми коллоидами магнитных наночастиц в немагнитных жидких средах. Действия магнитного, электрического и гидродинамического полей приводят к возникновению в таких системах разнообразных эффектов, связанных с ориентационным и структурным упорядочением наночастиц [1]. Магнитные жидкости получили широкое применение в уплотнениях вращающихся валов и амортизаторах, датчиках магнитного поля и системах детектирования органических и неорганических соединений [2]. Ряд применений основан на изменении оптических свойств магнитной жидкости под действием внешних полей. Наиболее изученными оптическими эффектами в магнитной жидкости являются двойное лучепреломление (ДЛП) и дихроизм [3]. Величина данных эффектов в разной степени зависит

¹E-mail: vicklyh74@gmail.com

от таких параметров, как размер частиц, распределение по размерам, химический состав, концентрация твердой фазы, температура, а также от возможности возникновения агрегативных структур под действием поля или при нарушении целостности адсорбционных оболочек. Для исследования влияния агрегатов на свойства магнитных коллоидов применяют оптические, реологические, магнитные методы, а также методы нейтронного и рентгеновского рассеяния [4–6].

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния агрегатов, возникающих под действием магнитного поля, на величину и спектральное поведение эффектов двойного лучепреломления и дихроизма.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для экспериментов выбраны две исходные магнитные жидкости: образец № 1 (производитель ОАО «НИПИГазпереработки», Краснодар) со средним радиусом частиц магнетита 6,7 нм, исходной концентрацией 15%; образец № 2 (производитель НТЦ «Магнитные жидкости», Наро-Фоминск) со средним радиусом частиц магнетита 13,7 нм, исходной концентрацией 10%. Дисперсионной средой в обоих образцах был керосин, стабилизация поверхности осуществлялась олеиновой кислотой. Из двух исходных магнитных жидкостей путем разбавления были получены образцы с объемной концентрацией 0,01%. Исследования методами динамического и статического рассеяния света на приборе PhotocorComplex показали, что образец № 1 проявлял высокую агрегативную устойчивость при воздействии магнитного поля до 20 кА/м, в образце № 2 под действием такого же поля возникали агрегаты частиц размером до 100 нм.

Для определения параметров ДЛП Δn и дихроизма Δk нами был использован спектральный эллисометрический комплекс ЭЛЛИПС-1891, который позволял измерять эллисометрические параметры Δ и ψ в диапазоне длин волн от 350 до 1050 нм. Для создания магнитного поля применялся электромагнит, в область однородного магнитного поля помещался исследуемый образец в кювете толщиной 5 мм. Связь между эллисометрическими параметрами и значениями ДЛП и дихроизма дается формулами [7]:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{\lambda}{2\pi l} \Delta, \quad \Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp} = \frac{\lambda}{2\pi l} \ln(\operatorname{tg} \psi). \quad (1)$$

На рис. 1 и 2 показаны зависимости параметров двойного лучепреломления Δn и дихроизма Δk от длины волны света при различных напряженностях магнитного поля для двух образцов. Характерной особенностью спектров двойного лучепреломления является наличие максимума в области ~ 490 нм. При увеличении напряженности магнитного поля наблюдается заметный рост параметра Δn во всем спектральном диапазоне. В поле одной и той же напряженности и при одинаковых длинах волн эффект ДЛП в образце № 2 примерно в 2,5 раза больше, чем в образце № 1.

В спектрах дихроизма обоих образцов (см. рис. 2) наблюдается ярко выраженный максимум в области 470–480 нм и минимум в области 740–750 нм. Спектры дихроизма ведут себя различным образом при воздействии магнитного поля. В образце № 1 действие поля делает более выраженным минимум в области 750 нм и увеличивает амплитуду максимума в коротковолновой области. В образце № 2 рост поля приводит

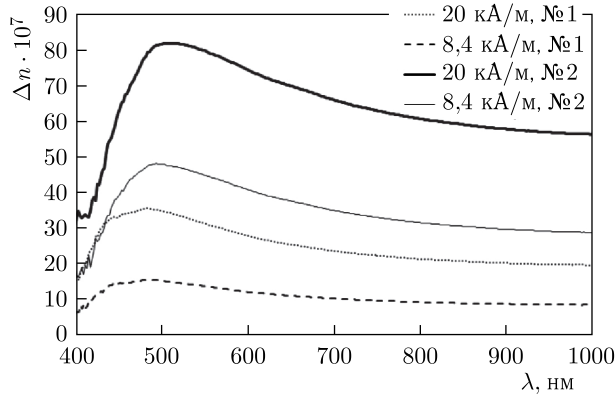


Рис. 1. Спектры эффекта ДЛП

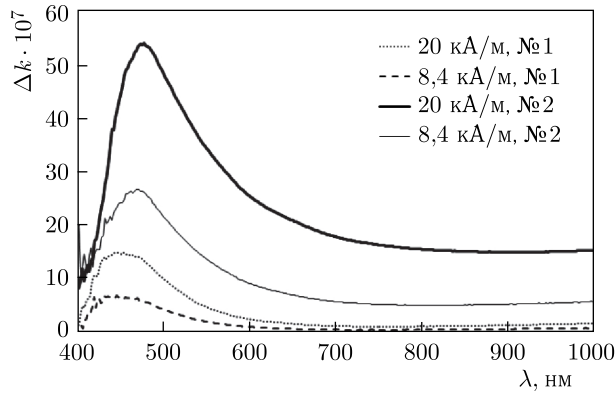


Рис. 2. Спектры эффекта дихроизма

к росту дихроизма во всей видимой области, при этом наиболее значительный рост наблюдается в области 700–1000 нм и приводит к практически полному исчезновению минимума в этой области. У образца №2 параметр дихроизма Δk в области максимума примерно в 4 раза больше, чем у образца №1, а в ближней ИК-области величины дихроизма отличаются примерно в 14 раз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретация спектров ДЛП и дихроизма в магнитных жидкостях может быть построена на основе одночастичной ориентационной модели. Согласно этой модели, при воздействии магнитного поля происходит ориентационное упорядочение длинных осей несферических магнитных наночастиц вдоль направления поля, приводящее к возникновению оптической анизотропии. В рамках данной модели параметры Δn и Δk могут быть определены по следующим формулам [7, 8]:

$$\Delta n = C_V \operatorname{Re}(\tilde{B}) \Phi(\sigma, \xi), \quad \Delta k = C_V \operatorname{Im}(\tilde{B}) \Phi(\sigma, \xi), \quad (2)$$

где C_V — объемная концентрация частиц; $\Phi(\sigma, \xi)$ — ориентационная функция; B — параметр, определяемый формой и оптическими характеристиками частиц,

$$\tilde{B} = \frac{1}{2}n_0(N_{\perp} - N_{\parallel}) \left(\frac{Q^2}{(1 + QN_{\perp})(1 + QN_{\parallel})} \right), \quad Q = m^2 - 1, \quad (3)$$

где $m = n_m/n_0$ — относительный показатель преломления, n_m — показатель преломления магнетита; n_0 — показатель преломления дисперсионной среды; N_{\parallel} и N_{\perp} — компоненты тензора деполяризации вдоль и перпендикулярно главной оси частицы соответственно. Спектр эффектов ДЛП и дихроизма в рамках одночастичной модели определяется параметром B и входящими в него показателями преломления, так как другие множители в выражениях (2) не зависят от длины волны. Таким образом, при описании спектров оптической анизотропии решающую роль играет спектральное поведение параметра Q .

Выражения для ориентационной функции приведены в [7]. В приближении слабых полей ориентационная функция квадратична полю, и эффект двойного лучепреломления в магнитной жидкости оказывается подобен хорошо известному эффекту Коттона–Мутона в молекулярных жидкостях [9]. Оценка показывает, что за счет эффекта суперпарамагнетизма в малых частицах образец № 1 должен быть более чувствительным к воздействию магнитного поля, но при этом магнитный момент частиц в нем почти на порядок меньше, т. е. степень ориентации частиц и величина эффектов должна быть меньше, чем в образце № 2 с более крупными, хотя и магнитожесткими частицами. Рис. 1 в целом подтверждает этот вывод, величина эффекта в образце № 2 больше только в 2,5 раза, несмотря на то, что магнитные моменты частиц в этом образце больше в 8 раз.

Выражения одночастичной модели (2), (3) не предсказывают зависимость спектра эффекта от размера частицы и величины внешнего магнитного поля. В эксперименте это наблюдается только в агрегативно устойчивом образце № 1. В образце № 2 действие поля меняет не только величину эффекта, но и форму его спектральной зависимости. Это может быть объяснено тем, что в образце № 2 под действием поля происходит образование агрегатов. Эффективный показатель преломления агрегативной структуры из нескольких десятков или сотен наночастиц отличается от показателя преломления отдельных частиц. Аналогичный эффект изменения спектров пропускания магнитных жидкостей в результате агрегирования описан нами в [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования спектров двойного лучепреломления и дихроизма в образцах магнитных жидкостей, содержащих агрегаты наночастиц и свободных от таких агрегатов, позволили обнаружить существенное влияние магнитного поля на форму спектров дихроизма в агрегированных системах. Влияние магнитного поля на спектры двойного лучепреломления описанных типов магнитных жидкостей может быть корректно интерпретировано в рамках одночастичной ориентационной модели с учетом полидисперсности и суперпарамагнетизма магнитных наночастиц. Таким образом, исследование спектральных особенностей дихроизма расширяет арсенал методов изучения агрегативной устойчивости магнитных коллоидных систем.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FSRN-2023-0006) с использованием оборудования ЦКП Северо-Кавказского федерального университета (проект RF-2296.61321X0029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taketomi S., Takedzumi C.* Магнитная жидкость. М.: Мир, 1993. 272 с.
2. *Zahn M.* Magnetic Fluid and Nanoparticle Applications to Nanotechnology // *J. Nanopart. Res.* 2001. V. 3. P. 73–78.
3. *Davies H. W., Llewellyn J. P.* Magneto-Optic Effects in Ferrofluids // *J. Phys. D.* 1980. V. 13. P. 2327–2336.
4. *Mehta R. V., Patel Rajesh, Upadhyay R. V.* Direct Observation of Magnetically Induced Attenuation and Enhancement of Coherent Backscattering of Light // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. 195127.
5. *Нагорный А. В., Авдеев М. В., Иванькова А. И., Шлапа Ю. Ю., Солопан С. А., Нагорная Т. В., Шуленина А. В., Забулонов Ю. Л., Белоус А. Г., Булавин Л. А.* Структурная стабильность дисперсий магнитных наночастиц в водных растворах полисорбата-80 // *Поверхность. Рентген. синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2021. № 8. С. 3–9.
6. *Авдеев М. В., Аксенов В. Л.* Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей // *УФН.* 2010. № 10. С. 1009–1034.
7. *Ерин К. В., Вивчарь В. И., Шевченко Е. И.* Спектры эффектов магнитного двойного лучепреломления и дихроизма в магнитных коллоидах с различным размером частиц // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87, № 3. С. 315–320.
8. *Ерин К. В.* Определение комплексного показателя преломления наноразмерного магнетита по данным оптической анизотропии магнитных коллоидов // *Неорг. материалы.* 2022. Т. 58, № 4. С. 421–431.
9. *Taketomi S.* Magnetic Fluid's Anomalous Pseudo Cotton–Mouton Effects about 10^7 Times Larger than That of Nitrobenzene // *Jap. J. Appl. Phys.* 1983. V. 22, No. 7. P. 1137–1143.
10. *Yerin C. V., Vivchar V. I.* Effect of a Magnetic Field on the Transmission Spectra of Magnetic Fluids with Different Sizes of Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. 171437; doi:10.1016/j.jmmm.

Получено 1 февраля 2024 г.