

УДК 537.63
PACS 42.25.Lc, 75.50.Mm

Магнито-оптические свойства бинарных ферроколлоидов

А. Ф. Пшеничников^a, А. В. Лебедев^a, Е. В. Лахтина^a, Г. В. Степанов^b

^a Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, Королева, 1
email: pshenichnikov@icmm.ru

^b Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, 105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38

В работе экспериментально реализован новый способ повышения оптической анизотропии ферроколлоида путем введения в него молекул полимера, находящихся в клубковом состоянии, или наноразмерных немагнитных частиц удлинённой формы. Размеры структурных элементов, входящих в такой бинарный коллоидный раствор, малы по сравнению с длиной волны, поэтому ферроколлоид остается оптически однородным. Бинарные ферроколлоиды первого типа получены путем введения в магнитную жидкость (магнетит + керосин + олеиновая кислота) молекул полибутадиена. В этом случае усиление двойного лучепреломления (ДЛП) происходит за счет деформации и вытягивания полимерных клубков вдоль магнитного поля. В слабых полях обнаружено двукратное усиление сигнала при концентрации полимерных молекул около 0,5%. Дальнейшее увеличение концентрации примесных молекул ослабляет ДЛП вследствие нарушения седиментационной устойчивости раствора и выпадения коллоидных частиц в осадок. Бинарный раствор второго типа синтезирован на основе магнитной жидкости и палочкообразных примесных наночастиц гетита (α -FeOОН). Поперечный размер примесных частиц (10-30 нм) был близок к среднему диаметру однодоменных частиц магнетита, а продольный – на порядок больше. Усиление ДЛП происходит за счет ориентации длинных осей примесных частиц вдоль магнитного поля из-за разницы в “размагничивающих” коэффициентах вдоль и поперек оси частицы. Магнитное двойное лучепреломление исследовано в зависимости от концентрации магнетитовых и примесных частиц и напряженности магнитного поля. Впервые получено экспериментальное подтверждение многократного усиления сигнала ДЛП примесными частицами. В полях (до 10 кА/м) и объемной доле примесных частиц порядка одного процента сигнал ДЛП усиливается более чем на порядок. В более сильных полях добавка к сигналу, связанная с влиянием примесных частиц, достигает насыщения и при дальнейшем увеличении поля практически не меняется, в то время как суммарная анизотропия раствора продолжает увеличиваться за счет ориентации магнетитовых частиц.

Ключевые слова: магнитная жидкость; двулучепреломление; бинарный ферроколлоид

Поступила в редакцию 20.09.2017; принята к опубликованию 08.11.2017

Magneto-optical properties of binary ferrocolloids

A.F. Pshenichnikov^a, A.V. Lebedev^a, E.V. Lakhtina^a, G.V. Stepanov^b

^a Institute of continuous media mechanics UB RAS, Korolev St. 1, 614013, Perm
email: pshenichnikov@icmm.ru

^b State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Enthusiasts highway 38, 105118, Moscow

A new method for increasing the optical anisotropy of a ferrocolloid by introducing polymer molecules in the coil state or nanosized non-magnetic particles of elongated shape is experimentally realized in this work. The dimensions of the structural elements entering into such a binary colloidal solution are small in comparison with the wavelength, so the ferrocolloid remains optically homogeneous. Binary ferrocolloids of the first type are obtained by introducing polybutadiene molecules into a magnetic fluid (magnetite + kerosene + oleic acid). In this case, the birefringence enhancement (DLB) is due to the deformation and stretching of the polymer coils along the magnetic field. In weak fields, double amplification of the signal was detected at a concentration of polymer molecules of about 0.5%. A further increase in the concentration of impurity molecules weakens DLP due to a violation of the sedimentation stability of the solution and the precipitation of colloidal particles into the precipitate. A binary solution of the second type is synthesized on the basis of a magnetic fluid and rod-shaped impurity nanoparticles of goethite (α -FeOOH). The transverse size of the impurity particles (10-30 nm) was close to the average diameter of single-domain magnetite particles, and the longitudinal one was an order of magnitude larger. The amplification of DLP occurs due to the orientation of long axes of impurity particles along the magnetic field due to the difference in the "demagnetizing" coefficients along and across the axis of the particle. Magnetic birefringence has been studied depending on the concentration of magnetite and impurity particles and the strength of the magnetic field. For the first time, experimental confirmation of multiple amplification of the DLP signal by impurity particles was obtained. In fields (up to 10 kA / m) and the volume fraction of impurity particles of the order of one percent, the DLP signal is amplified by more than an order of magnitude. In stronger fields, the additive to the signal, due to the influence of impurity particles, reaches saturation and, with a further increase in the field, remains practically unchanged, while the total anisotropy of the solution continues to increase due to the orientation of the magnetite particles.

Keywords: magnetic fluid; birefringence; binary ferrocolloid

Received 20.09.2017; accepted 08.11.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-3-54-59

1. Введение

Магнитные жидкости – устойчивые коллоидные растворы однодоменных феррочастиц с характерным размером ~ 10 нм, в отсутствие внешнего магнитного поля являются оптически однородными. Однако под действием внешнего поля они приобретают свойства одноосного кристалла с очень сильной оптической анизотропией. Аномально большое значение постоянной Коттона–Мутона является основной причиной повышенного интереса исследователей к двойному лучепреломлению (ДЛП) в магнитных жидкостях. Оно исследовалось в целом ряде теоретических и экспериментальных работ [1–12]. Несмотря на высокое значение постоянной Коттона–Мутона, интегральный эффект ДЛП в магнитных жидкостях оказывается достаточно слабым, так как из-за сильного поглощения света эксперименты проводятся либо с разбавленными растворами, либо с тонкими (десятые и сотые доли миллиметра) слоями магнитной жидкости. В [13] предложен новый способ повышения оптической анизотропии ферроколлоида путем введения в него молекул полимера, находящихся в клубковом состоянии, и приведены аналитические результаты, касающиеся бинарных растворов второго типа. Настоящая работа посвящена

экспериментальным исследованиям проблемы. Кроме того, приведены экспериментальные результаты по двойному лучепреломлению в бинарном растворе второго типа, содержащего примесные частицы в виде вытянутых немагнитных частиц. Размеры структурных элементов, входящих в такой бинарный коллоидный раствор, малы по сравнению с длиной волны, поэтому ферроколлоид остается оптически однородным. Таким образом, в работе исследуются магнитные и оптические свойства новых намагничивающихся сред – «бинарных ферроколлоидов», отличающихся от обычных магнитных жидкостей высокими значениями постоянной Коттона–Мутона.

2. Бинарные ферроколлоиды первого типа

Во всех опытах в качестве основы использовалась магнитная жидкость «магнетит + керосин + олеиновая кислота», полученная стандартным методом химического осаждения и очищенная от немагнитных частиц и свободного стабилизатора путем повторной пептизации. Бинарные ферроколлоиды первого типа были получены введением в магнитную жидкость молекул полибутилена. Усиление оптической анизотропии раствора

происходило за счет деформации и вытягивания полимерных клубков вдоль магнитного поля. Основная сложность получения бинарных коллоидов состояла в сильном влиянии молекул полимера на агрегативную устойчивость раствора.

Для получения информации об устойчивости магнитных жидкостей и бинарных растворов к агрегированию была измерена динамическая восприимчивость растворов и проведен кластерный анализ, основанный на разложении динамической восприимчивости в ряд по дебаевским функциям и известной зависимости времени релаксации магнитных моментов частиц (или кластеров) от их объема. Методика кластерного анализа подробно описана в [14–16]. Обнаружено, что в магнитной жидкости, даже не содержащей полимерных молекул, присутствует большое количество квазисферических агрегатов с характерными размерами от 40 до 80 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с данными предыдущих работ [14–16], в которых исследовались такие же магнитные жидкости. В качестве примера на рис. 1, 2 приведены типичные дисперсионные кривые для динамической восприимчивости магнитной жидкости и зависимость среднего (гидродинамического) диаметра агрегатов от температуры. Средний диаметр одиночных частиц от температуры, естественно, не зависит. То обстоятельство, что его значение практически совпадает с данными магнитогранулометрического анализа, подтверждает достоверность полученных данных. Согласно результатам [12],

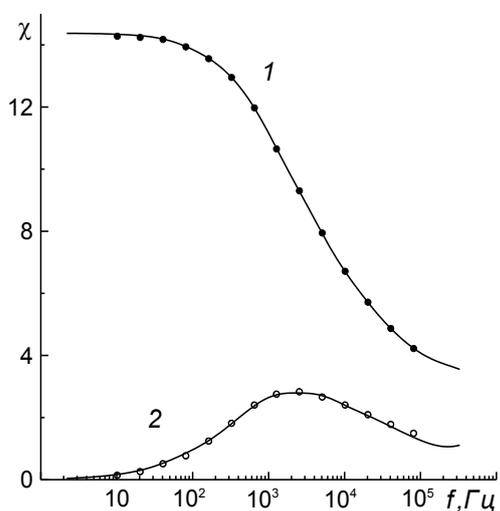


Рис. 1. Действительная (вверху) и мнимая (внизу) части динамической восприимчивости магнитной жидкости с объемной концентрацией твердой фазы 17% в зависимости от частоты зондирующего поля при температуре 340 К

наноразмерные агрегаты очень слабо влияют на оптические свойства раствора, так как магнитные ядра частиц разделены двойным слоем стабилиза-

тора, и вклады этих частиц в сигнал ДЛП не изменяются при агрегировании.

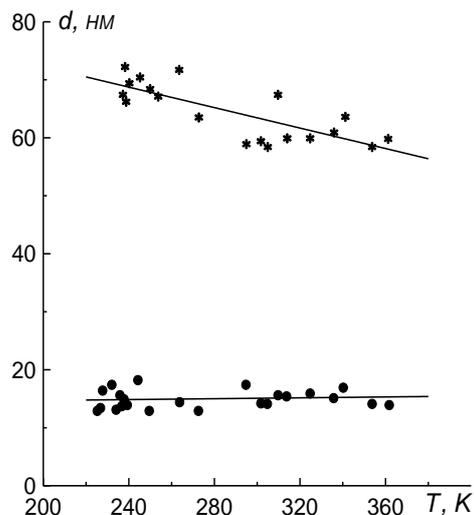


Рис. 2. Средний диаметр агрегатов (вверху) и одиночных частиц в магнитной жидкости с объемной концентрацией твердой фазы 17% в зависимости от температуры

Добавка в коллоидный раствор полимерных молекул может существенно изменить свойства раствора. При высоких концентрациях примеси она приводит к образованию крупных агрегатов, частичному выпадению в осадок коллоидных частиц и многократному уменьшению магнитной восприимчивости: с ростом концентрации примеси раствор теряет седиментационную устойчивость. Бинарные растворы агрегативно устойчивы только при малых концентрациях примеси (порядка процента). В этом случае их магнитная восприимчивость уменьшается несущественно. В опытах по ДЛП использовались только седиментационно устойчивые бинарные ферроколлоиды.

Типичная зависимость сигнала с измерительной ячейки, собранной по стандартной схеме [12], от напряженности поля и концентрации примесных молекул приведена на рис. 3. По оси ординат отложен сигнал с фотодиода, измеряющего интенсивность лазерного излучения с длиной волны 633 нм, прошедшего через тонкий слой магнитной жидкости и поляризатор. Постоянное магнитное поле ориентировано перпендикулярно лучу света. Угол между плоскостью поляризации падающего луча и вектором намагниченности составлял 45° . Как и следовало ожидать, интенсивность света, прошедшего через измерительную ячейку, растет как четвертая степень напряженности магнитного поля (разность показателей обыкновенного и необыкновенного лучей растет по квадратичному закону). В этом случае в системе координат U - H^2 кривая должна иметь вид параболы, что мы и видим.

Из рисунка следует, что введение в магнитную жидкость молекул полибутадиена способно привести к существенному усилению ДЛП. Максимальное (двукратное) усиление ДЛП наблюдается при концентрации примесных молекул около 0,5% по объему.

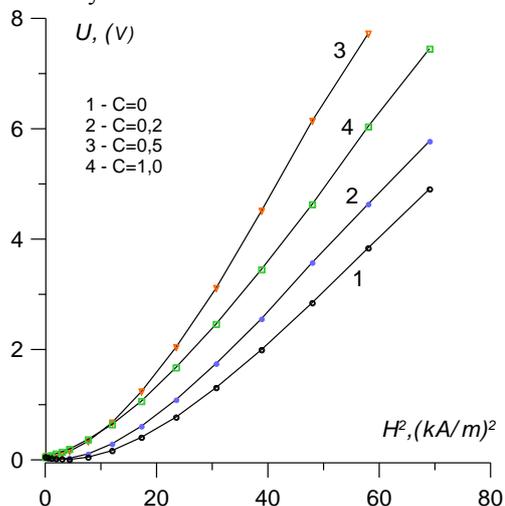


Рис. 3. Сигнал ДЛП в зависимости от напряженности магнитного поля для бинарных ферроколлоидов с различной концентрацией полимерных молекул при комнатной температуре

3. Бинарные ферроколлоиды второго типа

Бинарный раствор второго типа синтезирован на основе магнитной жидкости и примесных наночастиц гетита (α -FeOОН). Поперечный размер примесных частиц (10-30 нм) был близок к среднему диаметру однодоменных частиц магнетита, а продольный – на порядок больше. Усиление ДЛП происходило за счет ориентации длинных осей примесных частиц вдоль магнитного поля из-за разницы в “размагничивающих” коэффициентах вдоль и поперек длинной оси примесной частицы. Исследовано магнитное двойное лучепреломление в зависимости от концентрации магнитной фазы, примесных частиц и напряженности магнитного поля. Основным результатом состоит в экспериментальном подтверждении многократного усиления сигнала ДЛП примесными частицами, предсказанного расчетами [12]. На рис. 4 в качестве примера приведены полевые зависимости сигнала ДЛП для бинарного раствора и базовой магнитной жидкости. В слабых полях и объемной доле примесных частиц порядка одного процента сигнал ДЛП усиливается на один – два порядка. В полях около 10 кА/м добавка к сигналу, связанная с влиянием примесных частиц, достигает насыщения и в дальнейшем практически не меняется. Суммарная оп-

тическая анизотропия продолжает увеличиваться за счет ориентации магнетитовых частиц.

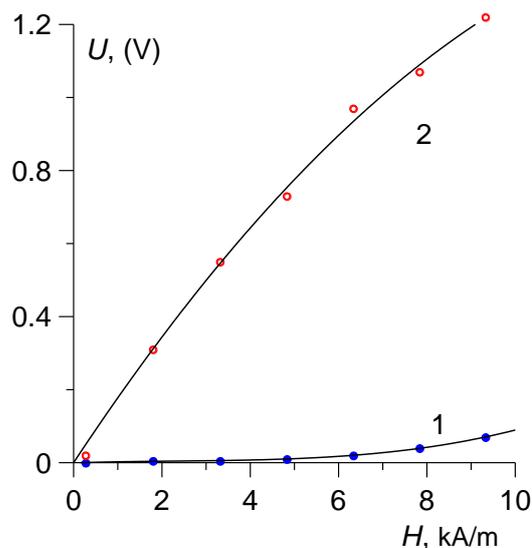


Рис. 4. Сигнал ДЛП в опытах с бинарным ферроколлоидом второго типа при комнатной температуре: 1 – магнитная жидкость, 2 – раствор с частицами α -FeOОН ($C = 0,6\%$)

На рис. 3, 4 мы не приводим концентрацию магнетита в растворах, так как она не является параметром, определяющим однозначно сигнал ДЛП даже в отсутствие примесных частиц. Причины несколько. Во-первых, в области слабых и умеренных полей (до нескольких кА/м) этот сигнал растет пропорционально восемнадцатой (!) степени диаметра частицы. Основной вклад в сигнал вносят крупнодисперсные фракции, принадлежащие длинному хвосту распределения, достоверная информация о котором просто отсутствует. Вклад основной массы частиц, определяющих концентрацию твердой фазы, не существен [12]. Во-вторых, из-за поглощения света в растворе его интенсивность на выходе измерительной ячейки экспоненциально быстро убывает с ее длиной. Длина ячейки выбиралась, поэтому, таким образом, чтобы получить достаточный по величине сигнал ДЛП, и была разной в разных опытах. В-третьих, интенсивность сигнала ДЛП пропорциональна интенсивности лазерного излучения, которое также варьировалось от опыта к опыту, чтобы избежать заметного нагрева образца. Таким образом, при анализе результатов, представленных на рис. 3 и 4, существенное значение имеет только изменение сигнала ДЛП с изменением напряженности поля или концентрации примесных частиц. В опытах с бинарными растворами использовались разные базовые жидкости, поэтому сигналы ДЛП сильно отличаются даже в отсутствие примесных частиц.

Неожиданный для нас результат состоит в том, что кривая 2 на рис. 4 (в отличие от кривой 1 для магнитной жидкости) близка к линейной зависи-

мости, и не видно даже признаков того, что в слабых полях сигнал растет как четвертая степень напряженности поля. Скорее всего, поля напряженностью в несколько кА/м, используемые в эксперименте, уже нельзя считать малыми применительно к примесным частицам. В этом случае область параметров, в которой выполняется закон $U \sim H^4$, ограничена полями порядка 100 А/м и на рис. 4 не разрешается.

Список литературы

1. Скибин Ю. Н., Чеканов В. В., Райхер Ю. Л. Двойное лучепреломление в ферромагнитной жидкости. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1977. Т. 72. Вып. 3. С. 949–955.
2. Hayes C. F., Hwang S. R. Observation of magnetically induced polarization in a ferrofluid // Journal of Colloid and Interface Science. 1977. Vol. 60. P. 443–447.
3. Sholten P. C. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids // IEEE Transactions on Magnetics. 1980. Vol. 16. P. 221–225.
4. Taketomi S. Magnetic fluids anomalous pseudo-Cotton Mouton effects about 10^7 times larger than that of nitrobenzene // Japanese Journal of Applied Physics. 1983. Vol. 22. P. 1137–1143.
5. Bacri J.-C., Perzynski R., Salin D., Servais J. Magnetic transient birefringence of ferrofluids: particle size determination // Journal de Physique. 1987. Vol. 48. P. 1385–1391.
6. Райхер Ю. Л., Скибин Ю. Н. Динамическое двулучепреломление света в магнитной жидкости // Доклады АН СССР. 1988. Т. 302. С. 1088.
7. Блум Э. Я., Майоров М. М., Цеберс А. О. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне. 1989. 386 с.
8. Taketomi S., Inaba N., Takahashi H., Miyajima Y. Field dependence of magnetic birefringence of magnetic fluid in low-magnetic-field region // Journal of the Physical Society of Japan. 1990. Vol. 59. P. 3077–3080.
9. Raikher Y. L., Stepanov V. I. Dynamic birefringence in magnetic fluids. The effect of mechanical and magnetic degrees of freedom of the particles // Europhysics Letters. 1995. Vol. 32. P. 589–594.
10. Hasmonay E., Depeyrot J., Sousa M. H., Tourinho F. A., Bacri J.-C., Perzynski R. Optical properties of nickel ferrite ferrofluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 201. P. 195–199.
11. Payet B., Donatini F., Noyel G. Longitudinal magneto-optical study of Brown relaxation in ferrofluids: dynamic and transient methods // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 201. P. 207–210.
12. Бузмаков В. М., Пшеничников А. Ф. Двойное лучепреломление в концентрированных ферро-

коллоидах // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 3. С. 305–312.

13. Пшеничников А. Ф., Алексеев А. А., Лахтина Е. В. Магнитное двойное лучепреломление в бинарном ферроколлоиде // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2006. Вып. 1. С. 35–38.
14. Лахтина Е. В., Пшеничников А. Ф. Дисперсия магнитной восприимчивости и микроструктура магнитной жидкости // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 3. С. 327–337.
15. Пшеничников А. Ф., Лебедев А. В., Радионов А. В., Ефремов Д. В. Магнитная жидкость для работы в сильных градиентных магнитных полях // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 2. С. 207–231.
16. Pshenichnikov A., Lebedev A., Lakhtina E., Kuznetsov A. Effect of centrifugation on dynamic susceptibility of magnetic fluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 432. P. 30–36. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.01.069.
17. Пшеничников А. Ф., Соснин П. А. Магнитооптические свойства ансамбля диэлектрических эллипсоидальных частиц в магнитной жидкости // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2002. Т. 122. Вып. 2. С. 320.

References

1. Skibin Y. N., Chekanov V. V., Raikher Yu. L. Birefringence in a ferromagnetic liquid. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1977, vol. 45, no. 3, pp. 496.
2. Hayes C. F., Hwang S. R. Observation of magnetically induced polarization in a ferrofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1977, vol. 60, pp. 443–447.
3. Sholten P. C. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1980, vol. 16, pp. 221–225.
4. Taketomi S. Magnetic Fluids Anomalous Pseudo-Cotton Mouton Effects about 107 times Larger than that of Nitrobenzene. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1983, vol. 22, pp. 1137–1143.
5. Bacri J.-C., Perzynski R., Salin D., Servais J. Magnetic transient birefringence of ferrofluids: particle size determination. *Journal de Physique*, 1987, vol. 48, pp. 1385–1391.
6. Raikher Yu. L., Skibin Yu. N. Dynamic birefringence of light in magnetic liquids. *Doklady physics*, 1988, vol. 33, pp. 746.
7. Blums E., Cebers A., Maiorov M. M. *Magnetic fluids*. Walter de Gruyter, 1997. 416 pp.
8. Taketomi S., Inaba N., Takahashi H., Miyajima Y. Field dependence of magnetic birefringence of magnetic fluid in low-magnetic-field region. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1990, vol. 59, pp. 3077–3080.

9. Raikher Y. L., Stepanov V. I. Dynamic Birefringence in Magnetic Fluids. The Effect of Mechanical and Magnetic Degrees of Freedom of the Particles. *Europhysics Letters*. 1995. vol. 32, pp. 589–594.
10. Hasmonay E., Depeyrot J., Sousa M. H., Tourinho F. A., Bacri J.-C., Perzynski R. Optical properties of nickel ferrite ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, vol. 201, pp. 195–199.
11. Payet B., Donatini F., Noyel G. Longitudinal magneto-optical study of Brown relaxation in ferrofluids: dynamic and transient methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, vol. 201, pp. 207–210.
12. Buzmakov V. M., Pshenichnikov A. F. Birefringence in concentrated ferrocolloids. *Colloid Journal*. 2001, vol. 63, no. 3, pp. 275–282.
13. Pshenichnikov A. F., Akekseev A. A., Lakhtina E. V. Magnetic birefringence in binary ferrocolloid. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2006, no. 1, pp. 35–38 (In Russian).
14. Lakhtina E. V., Pshenichnikov A. F. Dispersion of magnetic susceptibility and the microstructure of magnetic fluid. *Colloid Journal*. 2006, vol. 68, no. 3, pp. 294–303.
15. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V., Radionov A. V., Efremov D. V. Magnetic fluid for operation in strong gradient fields. *Colloid Journal*. 2015. vol. 77, no. 2, pp. 196–201.
16. Pshenichnikov A., Lebedev A., Lakhtina E., Kuznetsov A. Effect of centrifugation on dynamic susceptibility of magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017, vol. 432, pp. 30–36.
DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.01.069.
17. Pshenichnikov A. F., Sosnin P. A. The magneto-optical properties of an ensemble of ellipsoidal dielectric particles in a magnetic fluid. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2002, vol. 95, no. 2, pp. 275.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Пшеничников А. Ф., Лебедев А. В., Лахтина Е. В., Степанов Г. В. Магнито-оптические свойства бинарных ферроколлоидов // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 3 (37). С. 54–59.
doi: 10.17072/1994-3598-2017-3-54-59

Please cite this article in English as:

Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V., Lakhtina E. V., Stepanov G. V. Magneto-optical properties of binary ferrocolloids. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2017, no. 3 (37), pp. 54–59.
doi: 17072/1994-3598-2017-3-54-59