

УДК 535.33:537.622.6:544.77.03

СПЕКТРЫ ЭФФЕКТОВ МАГНИТНОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДИХРОИЗМА В МАГНИТНЫХ КОЛЛОИДАХ С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ

© 2023 г. К. В. Ерин¹, *, В. И. Вивчарь¹, Е. И. Шевченко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Кавказский федеральный университет”, Ставрополь, Россия

*E-mail: exiton@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Экспериментально исследованы спектральные зависимости эффектов двойного лучепреломления и дихроизма в магнитных коллоидах с наночастицами магнетита со средним размером 5.5 и 8 нм. Показано, что величины эффектов в образце с более крупными частицами больше примерно в два раза при одинаковой объемной концентрации. Проанализированы возможные причины такого отличия с учетом полидисперсности образцов, а также возможности наличия в них магнитожестных и суперпарамагнитных частиц. Расчеты спектров эффектов двойного лучепреломления и дихроизма показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0367676522700557, EDN: HEUGWG

ВВЕДЕНИЕ

В магнитных жидкостях можно наблюдать разнообразные эффекты, связанные с особенностями взаимодействия магнитных наночастиц с электрическим, магнитным или гидродинамическим полями и возникновением сложных упорядоченных структур [1]. Среди оптических эффектов в магнитных жидкостях наиболее известны двойное лучепреломление [2–4], дихроизм [5], вращение Фарадея [6], изменение интенсивности рассеянного и отраженного света [7]. При возникновении под действием магнитного поля в магнитных жидкостях упорядоченных структур различного вида можно наблюдать эффекты анизотропного дифракционного рассеяния света [8, 9]. Оптические эффекты в магнитных жидкостях имеют некоторые применения в различных устройствах: оптических переключателях и перестраиваемых фильтрах, сенсорах для определения метанола и ионов металлов в жидкостях, датчиках магнитного поля, управляемых дифракционных решетках, биосенсорах для исследования клеточной токсичности и систем лечения онкологических заболеваний методом гипертермии [10–16].

Оптические эффекты в магнитных жидкостях изучаются в течение нескольких десятилетий, в литературе предложено несколько физических моделей таких эффектов, учитывающих особенности магнетизма наночастиц [2, 3, 17], наличие

агрегатов наночастиц [18–20] и анизотропное пространственное расположение частиц под действием поля [21]. Вместе с тем, исследованиям особенностей спектральных зависимостей эффектов оптической анизотропии посвящены буквально единичные работы, например [4]. Для оптических эффектов в коллоидных растворах определяющими характеристиками являются размеры частиц и показатель преломления материала частиц. Именно эти параметры влияют на зависимости магнитооптических эффектов от напряженности внешнего поля и длины волны света. Спектральные зависимости оптических эффектов определяются в основном оптическими характеристиками материала частиц, т.е. комплексным показателем преломления. В работах [22, 23] нами были проведены измерения спектров действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления для магнитных жидкостей различных концентраций. Было проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетами по моделям эффективной среды Максвелл–Гарнета и Бруггемана. В [24] показано, что известные спектры показателя преломления массивного магнетита существенно отличаются от спектров наноразмерных частиц этого же материала. Таким образом, это обстоятельство необходимо учитывать при сопоставлении экспериментальных данных спектров эффектов опти-

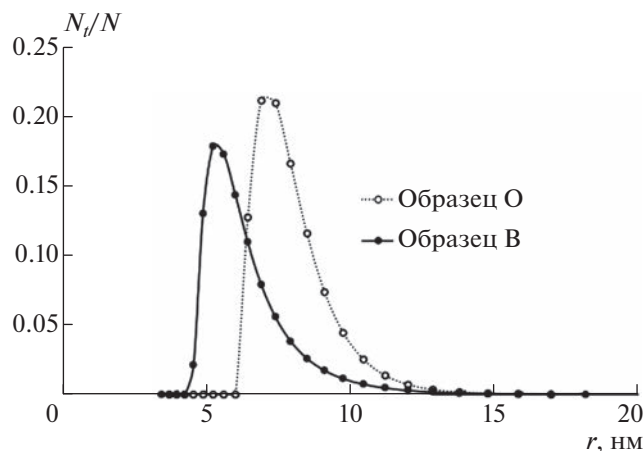


Рис. 1. Распределение частиц по размерам в двух образцах магнитной жидкости.

ческой анизотропии магнитных коллоидов с результатами расчетов по различным моделям.

Как известно, наноразмерные частицы магнитных жидкостей размером около 10 нм являются однодоменными (критический размер однодоменности для магнетита составляет около 128 нм), но и могут проявлять суперпарамагнитные свойства [19]. С уменьшением размера частицы суперпарамагнетизм становится более выраженным. Так как наличие суперпарамагнитных свойств существенно влияет на интенсивность взаимодействия частиц с магнитным полем, то следует ожидать значительного различия в величине оптических эффектов для наночастиц различного размера, т.е. с различными механизмами релаксации магнитного момента.

Целью настоящей работы является изучение особенностей зависимостей оптических эффектов двойного лучепреломления (ДЛП) и дихроизма от длины волны света и напряженности магнитного поля в магнитных жидкостях с заведомо различным размером частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для измерения оптических эффектов в магнитных жидкостях использовалась установка на базе спектрального эллипсометрического комплекса “Эллипс-1891”. Установка позволяла измерять прозрачность и эллипсометрические параметры прошедшего света в диапазоне длин волн 350–1050 нм. Были проведены измерения двух образцов магнитной жидкости типа магнетит в керосине с объемными концентрациями твердой фазы около 0.01%. Образцы для исследований были получены путем разбавления двух исходных магнитных жидкостей с концентрацией около 10%. Образцы отличались средним размером частиц дисперсной фазы (образец “О” — 8 нм

и образец “В” — 5.5 нм соответственно). На рис. 1 представлены распределения частиц по размерам в образцах, полученные методом динамического рассеяния света.

Для создания магнитного поля использовался электромагнит, установленный на столике для образца в эллипсометре. Для исследований образцы помещались в прямоугольные стеклянные кюветы толщиной от 1 до 5 мм. Измерялись эллипсометрические параметры Ψ и Δ , определяющие состояние эллипса поляризации прошедшего или отраженного света. Определение параметров двойного лучепреломления $n_{\parallel} - n_{\perp}$ и дихроизма $k_{\parallel} - k_{\perp}$ осуществлялось следующим образом. По измеренным эллипсометрическим углам Ψ и Δ определяются параметры ДЛП и дихроизма:

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

На рис. 2 и 3 показаны зависимости параметров ДЛП $n_{\parallel} - n_{\perp}$ и дихроизма $k_{\parallel} - k_{\perp}$ как функции длины волны при различных напряженностях полей для образцов с различным размером частиц. Характерными особенностями спектров являются наличие максимума эффекта ДЛП на длине волны 490 нм и минимума дихроизма для длины волны 740 нм, которые становятся более выраженными при повышении напряженности магнитного поля.

На рис. 4 показаны полевые зависимости эффектов двойного лучепреломления и дихроизма в образцах с различным размером частиц. В целом вид таких зависимостей типичен для ориентационных оптических эффектов в коллоидах [25]. В области слабых магнитных полей величина эффектов пропорциональна квадрату напряженности поля, а в очень сильных полях достигает насыщения. Из графиков видно, что эффекты в образце с более крупными частицами примерно в двое выше, чем в образце с мелкими.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания эффектов оптической анизотропии в агрегативно устойчивых слабоконцентрированных магнитных коллоидах широко используется, так называемая, ориентационная одночастичная модель [2, 3, 17, 26]. Оптические эффекты в магнитных жидкостях, согласно этой модели, имеют много общего с известными теориями намагничивания таких систем, например, такими как теория Ланжевена. При воздействии магнитного поля в системе возникает одноосная оптическая анизотропия, связанная с упорядочением осей частиц вдоль направления поля, при этом комплексные показатели преломления для

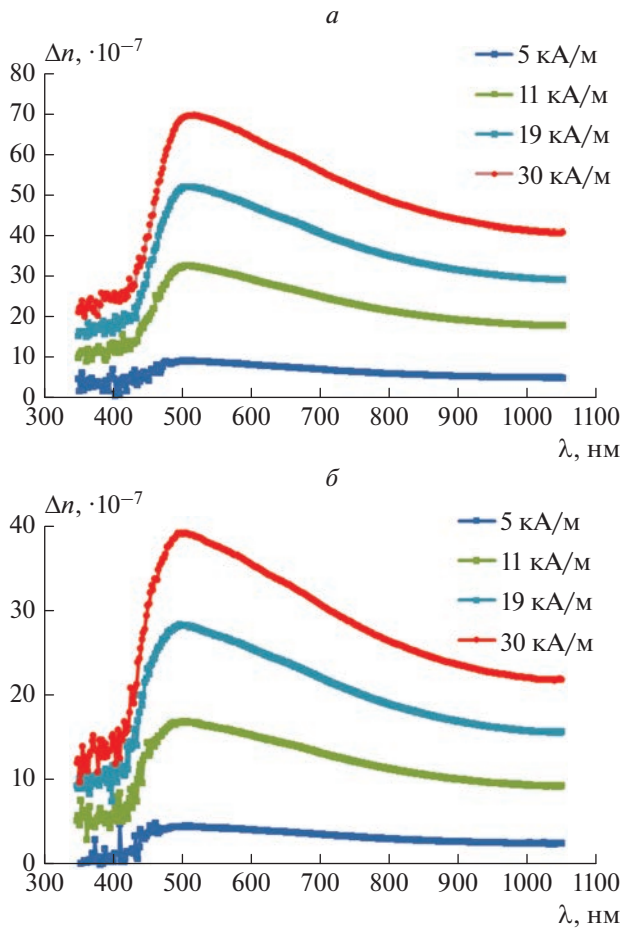


Рис. 2. Спектры эффекта ДЛП в образцах "О" (а) и "В" (б).

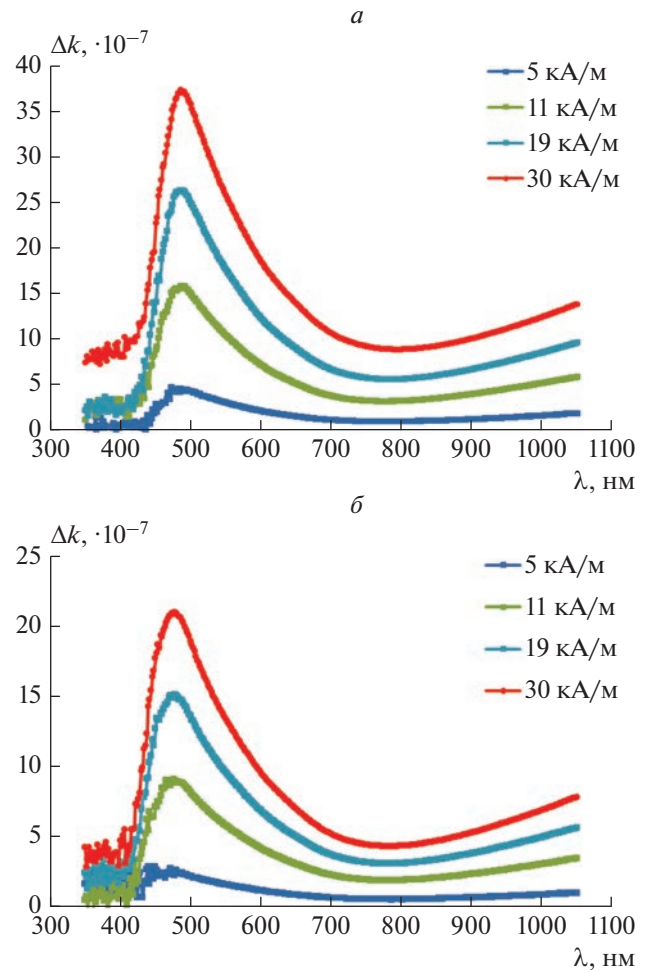


Рис. 3. Спектры эффекта дихроизма в образцах "О" (а) и "В" (б).

света, поляризованного вдоль и поперек поля, будут иметь два различных значения $\tilde{n}_{\parallel} \neq \tilde{n}_{\perp}$, т.е. в коллоиде возникает ДЛП и дихроизм.

В рамках одночастичной модели [26] эффекты ДЛП и дихроизма в коллоиде однодоменных суперпарамагнитных частиц можно представить в виде:

$$\Delta \tilde{n} = C_V \tilde{B} \Phi(\sigma, \xi). \quad (2)$$

Здесь C_V – объемная концентрация частиц, $\Phi(\sigma, \xi)$ – ориентационная функция, $\tilde{B}$ – комплексный параметр, определяемый формой и оптическими характеристиками частиц. Ориентационная функция для магнитных частиц с магнитным моментом $m_0 = M_S V$ и с произвольным значением магнитной анизотропии σ дается выражением [26]:

$$\Phi(\sigma, \xi) = \left[1 - \frac{3L(\xi)}{\xi} \right] \left(\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} \right), \quad (3)$$

где $\xi = \mu_0 (M_S V)^2 H / kT$, $\sigma = KV / kT$ – отношения энергии частицы в магнитном поле и энергии

магнитной анизотропии к тепловой энергии, M_S – намагниченность насыщения материала частицы. Первый множитель в (3) для слабых магнитных полей ($\xi \ll 1$) существенно упрощается:

$$1 - \frac{3L(\xi)}{\xi} = \frac{\xi^2}{15}. \quad (4)$$

В очень сильном магнитном поле реализуется полная ориентация частиц и тогда $\Phi(\sigma, \xi) = 1$. Второй множитель в (3) определяет поправку в ориентационной функции для суперпарамагнитных $\sigma \ll 1$ и магнито жестких $\sigma \gg 1$ однодоменных частиц:

$$\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} = \begin{cases} \frac{4\sigma}{45}, & \sigma \ll 1 \\ \frac{2}{3} - \frac{1}{\sigma}, & \sigma \gg 1 \end{cases}, \quad (5)$$

$$R(\sigma) = \int_0^1 \exp(\sigma x^2) dx.$$

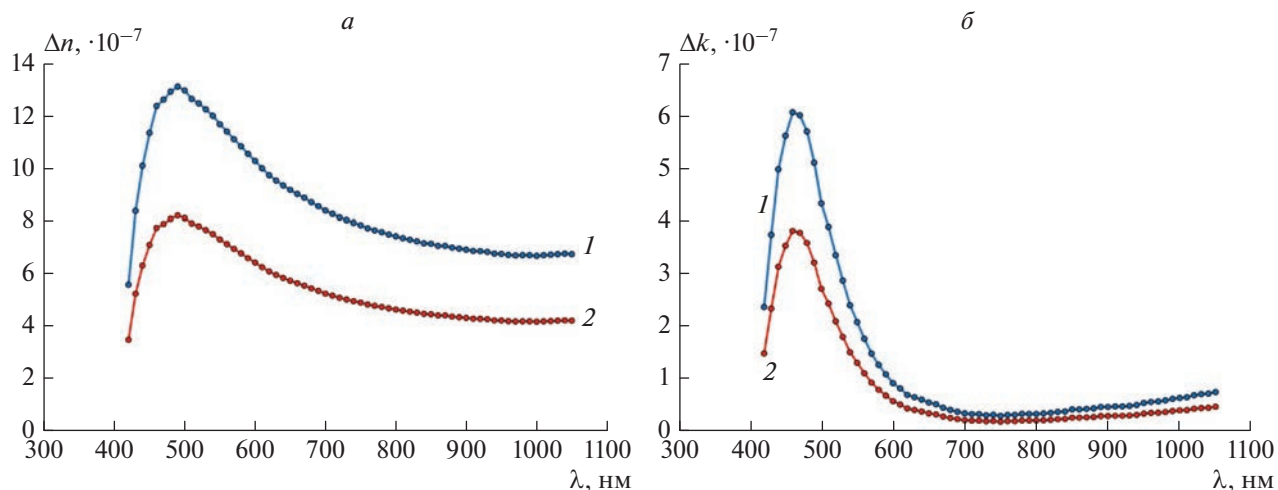


Рис. 4. Расчет спектров ДЛП (а) и дихроизма (б) с учетом полидисперсности образцов: 1 – “О”, 2 – “В”.

Спектральные зависимости обоих эффектов определяются параметром $\tilde{B}$, зависящим от отношения показателей преломления материала наночастицы и жидкой дисперсионной среды ($\tilde{m} = \tilde{n}_m/n_0$):

$$\tilde{B} = \frac{1}{2} n_0 (N_{\perp} - N_{\parallel}) \left(\frac{\tilde{Q}^2}{(1 + \tilde{Q} N_{\perp})(1 + \tilde{Q} N_{\parallel})} \right), \quad (6)$$

$$\tilde{Q} = \tilde{m}^2 - 1.$$

Здесь $N_{\parallel}$ и $N_{\perp}$ размагничивающие коэффициенты вдоль и перпендикулярно главной оси частицы соответственно.

Из (4) следует, что в слабых полях эффекты двойного лучепреломления и дихроизма пропорциональны квадрату напряженности поля

$$\Delta n \sim H^2 \quad \text{и} \quad \Delta k \sim H^2. \quad (7)$$

При этом угловой коэффициент зависимости $\Delta n = f(H^2)$ определяется размерами магнитных частиц и их оптическими характеристиками:

$$\Delta n = C_V B \left(\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} \right) \frac{\mu_0^2 (M_S V)^2}{kT} H^2. \quad (8)$$

В самом грубом приближении можно считать, что для суперпарамагнитных наночастиц (при $\sigma \ll 1$):

$$\Delta n_1 = C_V B \frac{4KV}{45} \frac{\mu_0^2 (M_S V)^2}{15(kT)^2} H^2, \quad \text{т.е.} \quad \Delta n \sim V^3 \sim r^9, \quad (9)$$

а для магнито жестких однодоменных частиц (при $\sigma \gg 1$):

$$\Delta n_2 = C_V B \frac{2}{45} \frac{\mu_0^2 (M_S V)^2}{kT} H^2, \quad \text{т.е.} \quad \Delta n \sim V^2 \sim r^6. \quad (10)$$

Таким образом, для частиц с принципиально разным механизмом магнитной релаксации различие заключается в различной зависимости эффекта двойного лучепреломления от размера частицы. Для суперпарамагнитных частиц зависимость более сильная, пропорциональная 9-й степени размера (кубу объема), а для магнито жестких частиц только 6-й степени размера (квадрату объема частицы). Таким образом, при одном и том же механизме релаксации магнитного момента должно наблюдаться очень значительное различие в величине эффектов ДЛП и дихроизма для наших образцов со средним размером 5.5 и 8 нм (примерно в 10 раз для магнито жестких и 30–40 раз для суперпарамагнитных частиц). Как было показано выше различие в величине эффектов для двух образцов составляет приблизительно два раза. Такое различие можно, с одной стороны, объяснить тем, что образце с меньшим средним диаметром частиц реализуется преимущественно суперпарамагнитный механизм релаксации, характеризующийся более сильной зависимостью эффекта ДЛП от размера частицы, а в образце с большим средним размером, напротив, частицы преимущественно магнито жесткие, и у них зависимость оптического эффекта от размера более слабая. Более точного согласия с экспериментальными данными можно добиться, если учесть полидисперсность каждого и из образцов. В этом случае в составе одного образца могут оказаться частицы в различными механизмами ре-

лаксации магнитного момента. Для учета полидисперсности в расчетах спектров оптических эффектов можно использовать формулу:

$$\Delta\tilde{n}(\lambda) = \frac{C_V \tilde{B}(\lambda)}{\sum_i r_i^3 \frac{N_i}{N}} \sum_i r_i^3 \frac{N_i}{N} \left(\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma_i) - \frac{1}{3} \right) \left[1 - \frac{3L(\xi_i)}{\xi_i} \right]. \quad (11)$$

Исходя из (2), (6), спектры эффектов ДЛП и дихроизма определяются зависимостью комплексного показателя преломления магнетита от длины волны света $\tilde{n}_m(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$. В [24] показано, что спектры показателя массивного магнетита имеют ограниченное применение для описания оптических свойств наночастиц. Для проведения расчетов спектров нами использованы полученные в [24] спектры комплексного показателя преломления нанодисперсного магнетита. На рис. 4 показаны расчеты спектров ДЛП и дихроизма по формуле (11) для поля с напряженностью 12 кА/м с учетом полидисперсности каждого из образцов. Из рис. 4 видно, что вид спектральных зависимостей хорошо соответствует экспериментальным (см. рис. 2 и 3), кроме того, различие между величинами оптических эффектов в образцах со средним размером частиц 5.5 и 8 нм составляет менее чем два раза, что очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектральные зависимости эффектов магнитного двойного лучепреломления и дихроизма в магнитных коллоидах на основе магнетита в керосине с различным размером наночастиц. В спектрах обоих оптических эффектов обнаружены максимумы в области около 500 нм. В спектре дихроизма также присутствует минимум в области около 740–750 нм. Выраженность максимумов и минимумов увеличивается с ростом напряженности магнитного поля. Для коллоида со средним размером наночастиц около 8 нм величина эффектов примерно в 2 раза выше, чем в образце со средним размером 5.5 нм. Показано, что сравнительно небольшое отличие в величине эффектов может быть связано как с полидисперсностью частиц образцов, так и с различным механизмом релаксации магнитного момента, определяющим зависимость величины оптических эффектов от размера частицы.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки России на выполнение научно-исследовательских работ (проект № FSRN-2023-0006) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки России,

уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zahn M. // J. Nanopart. Res. 2001. V. 3. P. 73.
2. Davies H.W., Llewellyn J.P. // J. Phys. D. 1980. V. 13. P. 2327.
3. Скибин Ю.Н., Чеканов В.В., Райхер Ю.Л. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 3. С. 949; Skibin Yu.N., Chekanov V.V., Raiker Yu.L. // JETP. 1977. V. 45. No. 3. P. 496.
4. Llewellyn J.P. // J. Phys. D. 1983. V. 16. P. 95.
5. Jennings B.R., Xu M., Ridler P.J. // Proc. Royal Soc. A. 2000. V. 456. P. 891.
6. Donatini F., Neveu S., Monin J. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 162. P. 69.
7. Mehta R.V., Patel Rajesh, Upadhyay R.V. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. No. 19. Art. No. 195127.
8. Radha S., Mohan S., Pai C. // Physica B. 2014. V. 448. P. 341.
9. Philip J., Laskar J.M. // J. Nanofluids. 2012. V. 1. P. 3.
10. Horng H.E., Chen C.S., Fang K.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 5592.
11. Philip J., Mahendran V., Felicia L.J. // J. Nanofluids. 2013. V. 2. P. 112.
12. Mahendran V., Philip J. // Sens. Actuators. 2013. V. B 185. P. 488.
13. Du T, Yuan S, Luo W. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 1844.
14. Horng H.E., Hong C.Y., Lee S.L. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 88. P. 5904.
15. Pu S., Chen X., Chen L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. Art. No. 021901.
16. Das P., Colombo M., Prosperi D. // Colloids Surf. B. 2019. V. 174. P. 42.
17. Scholten P.C. // IEEE Trans. Magn. 1980. V. MAG-16. No. 2. P. 221.
18. Reed W., Fendler J.H. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. No. 8. P. 2914.
19. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитная жидкость. М.: Мир, 1993. 272 с.
20. Ерин К.В. // Опт. и спектроск. 2016. Т. 120. № 2. С. 333; Erin K.V. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. No. 2. P. 320.
21. Socoliuc V., Popescu L.B. // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 113.
22. Yerin C.V., Lykhmanova V.I., Yerina M.V. // MHD. 2018. V. 54. No. 1–2. P. 155.
23. Yerin C., Lykhmanova V., Erina M. // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. Art. No. 09007.
24. Ерин К.В. // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 4. С. 421; Yerin K.V. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. No. 4. P. 403.
25. Spartakov A.A., Trusov A.A., Vojtylov V.V., Rudakova E.V. // Colloids Surf. A. 1999. V. 148. P. 9.
26. Hasmonay E., Dubois E., Bacri J.-C. et al. // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 5. P. 859.

Spectra of the effects of magnetic birefringence and dichroism in magnetic colloids with different particle sizes

C. V. Yerin^{a, *}, V. I. Vivchar^a, E. I. Shevchenko^a

^a North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

**e-mail: exiton@inbox.ru*

Experimental studies of the spectral dependences of the effects of birefringence and dichroism in magnetic colloids with magnetite nanoparticles with an average size of 5.5 and 8 nm have been carried out. It is shown that the magnitude of the effects in a sample with larger particles is approximately two times greater at the same volume concentration. Possible reasons for this difference are analyzed, considering the polydispersity of the samples, as well as the possibility of the presence of magnetically hard and superparamagnetic particles in them. The calculations of the spectra of the effects of birefringence and dichroism showed good agreement with the experimental data.