

УДК 537.632

© А. В. Прокофьев, Я. А. Фофанов, И. В. Плешаков, Е. Е. Бибик

## ЛАЗЕРНОЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

В работе описано применение лазерного метода количественного поляризационно-оптического анализа к изучению структур, формирующихся в магнитной жидкости с избытком поверхностно-активного вещества. Показано, что добавление определенных количеств олеиновой кислоты к коллоидному раствору магнетита в керосине заметно меняет характеристики наблюдаемых поляризационных магнитооптических откликов уже при относительно слабых, порядка нескольких десятков эрстед полях. Данный эффект связан с возникновением коагулятов, изменяющих форму под действием внешнего магнитного поля. Развитые методические подходы и полученные результаты могут быть использованы для исследований процессов агломерации и структурообразования в магнитных жидкостях разных типов.

*Кл. сл.:* лазер, поляризационно-оптический анализ, магнитооптика, магнитные жидкости

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение структур, образуемых наночастицами магнитных жидкостей (феррожидкостей) под воздействием внешнего поля, проводится в связи с решением ряда практических задач, среди которых в настоящее время наибольшее внимание привлекают, по-видимому, перспективы их использования в медицине [1, 2]. Существуют и другие применения этих материалов (см., например, [3]). Исследование условий, при которых в феррожидкостях возникают структуры того или иного типа, представляет собой актуальную задачу.

В простейшем случае, когда жидкость является коллоидным раствором с однородно распределенными магнитными частицами твердой фазы без каких-либо дополнительных примесей, при наложении внешнего магнитного поля  $H$  происходит объединение этих частиц в кластеры, а также возникает ориентационная упорядоченность кластеров и отдельных частиц. Анизотропия формы данных структурных элементов определяет многие характерные особенности среды, в том числе ее двулучепреломление (эффект Коттона—Мутона [4–7]).

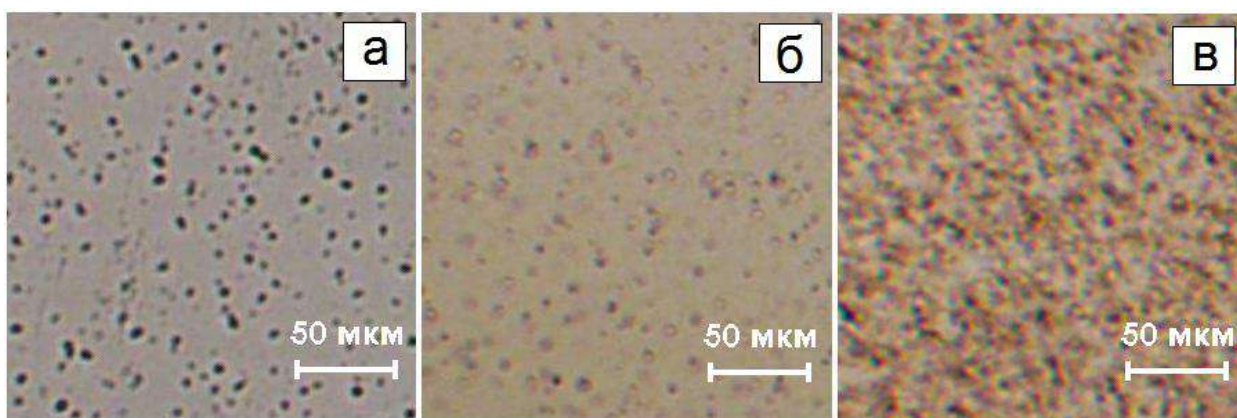
Дополнительное внесение жидких добавок может стимулировать дальнейшую агрегацию, а также появление более крупных ассоциаций наночастиц в виде капель, существующих и без поля. Очевидно, что индуцированное магнитным полем нарушение сферичности капель должно давать определенный дополнительный вклад в магнитооптический отклик. При увеличении

концентрации добавок формируется эмульсия [8], интересная как некоторая модельная система.

Ранее для изучения магнитных жидкостей нами было использовано их лазерное поляризационно-оптическое зондирование [9]. Цель настоящей работы заключается в изучении возможности распространения методов количественного поляризационно-оптического анализа на исследование магнитооптических свойств феррожидкостей с коагулирующими добавками.

### ОБРАЗЦЫ, МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Взятая в качестве образца магнитная жидкость представляла собой коллоид, образованный частицами магнетита  $Fe_3O_4$  в керосине. Средний диаметр частиц составлял приблизительно 10 нм. В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ), предотвращающего слипание наночастиц, использовалась олеиновая кислота [10]. В процессе исследований исходная жидкость разбавлялась дополнительным (избыточным) количеством олеиновой кислоты с получением ряда проб с концентрациями  $N$ , изменяющимися до 35 % (здесь  $N = V_{O1} / V_{In}$ ,  $V_{O1}$  — объем добавленной олеиновой кислоты,  $V_{In}$  — исходный объем пробы). Выше указанного значения  $N$  модифицированная таким образом магнитная жидкость образовывала неустойчивый (оседающий) раствор, исследования которого затруднялись также сильным светорассеянием. Содержание твердой фазы  $n$  в исходных образцах составляло 0.04 % и 0.2 об. %.



**Рис. 1.** Микрофотографии образцов с различной концентрацией ПАВ (концентрация твердой фазы в исходной жидкости 0.2 об. %).  
а —  $N = 10\%$ , тонкий образец; б —  $N = 20\%$ , объемный образец; в —  $N = 40\%$

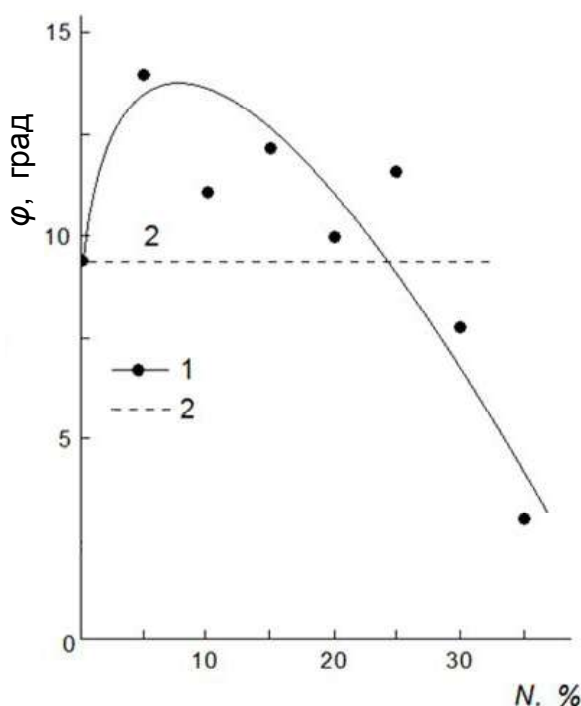
Основные измерения были выполнены на образце с  $n = 0.2\%$ . На первом этапе исследований образование структур, происходящее при добавлении коагулирующей примеси, наблюдалось в микроскоп. Используемые для этого препараты приготавливались двумя способами: в виде тонкого (около 100 мкм) слоя между предметным и покровным стеклами, либо в виде объемного материала. При  $N < 10\%$  наличие микрокапель зарегистрировано не было в обоих типах образцов, а при  $N \approx 10\%$  они зарождались в тонком образце, чему способствовали центры в виде мелких дефектов на поверхности стекол.

Объемный образец оставался визуально однородным до  $N \approx 20\%$ , а при дальнейшем увеличении  $N$  в нем возникали капли приблизительно того же размера, что и в тонком образце. Увеличение содержания ПАВ до больших значений  $N$  приводило к появлению сложной эмульсии, состоящей, по-видимому, из коагулятов, образованных как жидкостью с повышенным содержанием твердой фазы, так и с увеличенным содержанием олеиновой кислоты. Сказанное иллюстрируется рис. 1, где приведены микрофотографии исследованных образцов с характерными значениями  $N$ . Приблизительный размер коагулятов составлял 5–10 мкм.

Для изучения магнитооптических откликов полученные среды зондировались лазерным излучением с глубокой модуляцией состояния поляризации [9]. Предыдущие исследования продемонстрировали, что данный метод обладает очень высокой чувствительностью, вплоть до пороговой, определяемой естественным (фотонным) шумом зондирующего лазерного излучения [11]. В целом этот подход оказался очень эффективным применительно к изучению поляризационных откликов

(двулучепреломления) самых различных объектов и сред: оптических и лазерных материалов, элементов с повышенной оптической и структурной однородностью, прозрачных кристаллических магнетиков и магнитных жидкостей (в том числе, с очень низкой концентрацией магнитной фазы) и др. [9, 12–17]. Здесь мы показываем, что область применения развиваемых подходов может быть расширена и далее на исследования структур, формирующихся в магнитной жидкости с избытком поверхностно-активного вещества.

Измерения выполнялись на разработанном в ИАП РАН поляризационно-оптическом анализаторе, предназначенном для высокочувствительных исследований поляризационных характеристик прозрачных объектов [14]. Измерительная процедура состояла в том, что через помещенный в магнитное поле образец пропускалось лазерное излучение ( $\lambda = 0.63$  мкм) с глубокой поляризационной модуляцией. Сигнал, полученный в процессе фотодетектирования прошедшего излучения, поступал в систему аналоговой и цифровой (компьютерной) обработки [15]. Результатом являлось определение значения фазового сдвига  $\varphi$  между обыкновенным и необыкновенным лучами (двулучепреломление, поляризационный отклик, подробнее см. [13, 14, 16]). Магнитное поле создавалось двухсекционной катушкой, в разрыв которой была помещена кювета с феррожидкостью. Оно линейно развертывалось от  $-40$  до  $+40$  Э в течение 30 с. Оптический путь луча в образце составлял 1 см. Эксперимент проводился при комнатной температуре. Подробное описание процедур наблюдения и регистрации поляризационно-оптических откликов исследуемых объектов самой различной природы приведено в работах [12–17].



**Рис. 2.** Поляризационные магнитооптические отклики  $\varphi(N)$  модифицированной магнитной жидкости при  $H = 35$  Э. 1 — добавление ПАВ; 2 — добавление основной жидкой фазы. Концентрация твердой фазы исходной жидкости 0.2 об. %

Результат измерения поляризационных откликов при фиксированном поле  $H = 35$  Э показан на рис. 2, где приведена зависимость  $\varphi(N)$ , полученная при добавлении ПАВ к образцу с исходной концентрацией магнитных наночастиц 0.2 об. %. Она сравнивается с  $\varphi(N)$  от феррожидкости, в тех же пропорциях разбавляемой керосином (эти данные взяты из работы [17]). При построении графиков учтены поправки на падение объемной концентрации твердой фазы при добавлении либо олеиновой кислоты, либо керосина (соответственно в последнем случае  $\varphi(N)$  представляет собой горизонтальную прямую).

Из рис. 2 хорошо видно, что добавление ПАВ (кривая 1), ведет к росту поляризационного магнитооптического отклика относительно отклика немодифицированного образца (кривая 2) в достаточно широком интервале концентраций  $N$  (приблизительно от 0 до 20 %). Эффект увеличения отклика можно оценить в 20 %. Для  $n = 0.04$  % максимальное увеличение сигнала составляет примерно 10 %, т. е. наблюдаемый эффект приращения  $\varphi$  при добавлении ПАВ не пропорционален концентрации магнитных наночастиц в исходной

жидкости. Отметим, что зарегистрированный рост  $\varphi$  происходит в той области значений  $N$ , где микроскопия не обнаруживает капельной структуры.

Дальнейшее добавление ПАВ уменьшает отклик. При  $N \approx 25$  % он сравнивается с  $\varphi$  эталона, а при  $N \approx 35$  % становится примерно в три раза меньше. Указанное уменьшение происходит при таких значениях концентрации ПАВ, для которых наблюдаются заметные структурные изменения исследуемой магнитной жидкости (см. рис. 1).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При модификации исследуемой феррожидкости избыточным количеством ПАВ в наших экспериментах обнаружено существенное изменение характера поляризационно-оптического отклика по сравнению с тем, который регистрируется в жидкости без ПАВ. Окончательно причина наблюдаемого явления не ясна. В качестве его предположительного объяснения можно выдвинуть следующее. Избыток олеиновой кислоты стимулирует коагуляцию магнитных наночастиц, что вполне заметно на микрофотографиях для  $N > 20$  %. Однако и при меньших  $N$  возникновение коагулятов не исключается, хотя они могут присутствовать в небольшом количестве и быть меньших размеров. Рост этих структурных элементов при увеличении  $N$  приводит к возрастанию магнитооптического отклика, происходящему за счет деформации (растяжения) капель в магнитном поле и усиления в них агрегации магнитных наночастиц. При этом коагуляты, более легко зарождающиеся вблизи поверхности, не вносят, по-видимому, существенного вклада в общий сигнал, поскольку в наших опытах регистрируются преимущественно объемные эффекты. Агрегаты частиц, наблюдавшиеся в работе [7] в жидкости без избытка ПАВ, здесь также не имеют большого значения, т. к. их влияние на оптические характеристики среды становится существенным при значительно больших полях, чем в наших экспериментах.

При дальнейшем увеличении объема ПАВ структурные элементы в виде микрокапель, зарождающихся в объеме образцов, меняют условия переноса зондирующего лазерного излучения. Они являются причиной усиливающегося рассеяния пробного света, в том числе и рассеяния вперед, а также ведут к его частичной деполаризации, что должно, по-видимому, уменьшать  $\varphi$ . В итоге эти противоположно действующие тенденции приводят к существенному изменению поведения поляризационных откликов модифицированной феррожидкости.

## ВЫВОДЫ

1. Развиваемый нами лазерный метод количественного поляризационно-оптического анализа, примененный к изучению коагуляции феррожидкостей, позволяет установить важные особенности этого процесса.

2. Добавление избыточного количества ПАВ (олеиновой кислоты) к коллоидному раствору магнетита в керосине качественно меняет характеристики наблюдаемых поляризационных магнитооптических откликов уже при относительно слабых, порядка нескольких десятков эрстед полях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-02-08703 а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casula M.F., Floris P., Innocenti C. et al. Magnetic resonance imaging contrast agents based on iron oxide superparamagnetic ferrofluids // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, no. 5. P. 1739–1748.
2. Bitar A., Kaewsaneha C. et al. Ferrofluids: from preparation to biomedical applications // *Journal of Colloid Science and Biotechnology*. 2014. Vol. 3, no. 1. P. 3–18.
3. Logunov S.E., Koshkin A.Yu., Davydov V.V., Petrov A.A. Visualizer of magnetic fields // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. Vol. 741. 012092.
4. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
5. Scholten P.C. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids // *IEEE Trans. Magnetics*. 1980. Vol. MAG-16, no. 2. P. 221–225.
6. Ерин К.В. Оптическая анизотропия коллоидных растворов наноразмерных частиц магнетита в магнитном и электрическом полях // *Вестник Ставропольского государственного университета*. 2009. Т. 63. С. 96–98.
7. Ерин К.В., Куникин С.А. Рассеяние света агрегатами наночастиц магнетита при воздействии магнитного поля // *Журнал технической физики*. 2007. Т. 77, № 10, С. 85–88.
8. Zakinyan A.R., Dikansky Yu.I. Effect of microdrops deformation on electrical and rheological properties of magnetic fluid emulsion // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 431. P. 103–106.
9. Фофанов Я.А., Плешаков И.В., Прокофьев А.В., Бибики Е.Е. Наблюдение слабых поляризационных откликов магнитной наножидкости // *Сборник трудов IX Международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики"*, Санкт-Петербург, 17–21 октября 2016 г. С. 51–52.
10. Scherer C., Figueiredo Neto A.M. Ferrofluids: Properties and applications // *Brazilian Journal of Physics*. 2005. Vol. 35, no. 3A. P. 718–727.
11. Fofanov Ya.A. Threshold sensitivity in optical measurements with phase modulation // *Proceedings SPIE*. 1992. Vol. 1811. P. 413–414.
12. Sokolov I.M., Fofanov Ja.A. Investigations of the small birefringence of transparent objects by strong phase modulation of probing laser radiation // *JOSA A*. 1995. Vol. 12, no. 7. P. 1579–1588.
13. Фофанов Я.А., Афанасьев И.И., Бороздин С.Н. Структурное двупреломление в кристаллах оптического флюорита // *Оптический журнал*. 1998. Т. 9. С. 22–25.
14. Фофанов Я.А. Методы и приборы для количественного анализа структурного двулучепреломления материалов и веществ // *Научное приборостроение*. 1999. Т. 9, № 3. С. 104–110. URL: [http://213.170.69.26/mag/abst\\_90s.php?y=99&n=3#abst10](http://213.170.69.26/mag/abst_90s.php?y=99&n=3#abst10).
15. Фофанов Я.А., Бардин Б.В. О принципах и подходах к автоматизации высокочувствительных лазерных методов количественного поляризационно-оптического анализа // *Научное приборостроение*. 2002. Т. 12, № 3. С. 64–67. URL: <http://213.170.69.26/mag/2002/abst3.php#abst9>.
16. Фофанов Я.А., Плешаков И.В., Кузьмин Ю.И. Лазерное поляризационно-оптическое исследование процесса намагничивания магнитоупорядоченного кристалла // *Оптический журнал*. 2013. Т. 80, № 1. С. 88–93.
17. Фофанов Я.А., Плешаков И.В., Прокофьев А.В., Бибики Е.Е. Исследование поляризационных магнитооптических откликов слабоконцентрированной феррожидкости // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42, № 20. С. 66–72.

**Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Прокофьев А.В., Плешаков И.В.)**

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург (Прокофьев А.В., Плешаков И.В.)**

**Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург (Фофанов Я.А.)**

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Бибики Е.Е.)**

Контакты: Фофанов Яков Андреевич, [yakinvest@yandex.ru](mailto:yakinvest@yandex.ru)

Материал поступил в редакцию: 23.08.2017

## LASER POLARIZATION-OPTICAL OSERVATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES AGGLOMERATION IN A LIQUID MEDIUM

A. V. Prokofiev<sup>1,2</sup>, Ya. A. Fofanov<sup>3</sup>, I. V. Pleshakov<sup>1,2</sup>, E. E. Bibik<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia

<sup>2</sup>Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint-Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia

<sup>4</sup>St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Russia

An application of laser method of quantitative polarization-optical analysis to the study of structures formed in a magnetic fluid with excess amount of surfactant is described. It is shown, that add of oleic acid at a specified concentration to the colloidal solution of magnetite in kerosene significantly changes the characteristics of the observed polarization magneto-optical responses. This phenomenon was observed even at relatively weak, on the order of several tens of Oersted fields. This is connected with the generation of coagulates, changing their forms under the action of external magnetic field. The developed methodological approaches and the results obtained can be used to study the agglomeration and structure formation processes in magnetic fluids of various types.

**Keywords:** laser, polarization-optical analysis, magnetooptics, magnetic nanofluids

### REFERENCES

1. Casula M.F., Floris P., Innocenti C. et al. Magnetic resonance imaging contrast agents based on iron oxide superparamagnetic ferrofluids. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, no. 5, pp. 1739–1748.
2. Bitar A., Kaewsaneha C. et al. Ferrofluids: from preparation to biomedical applications. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 2014, vol. 3, no. 1, pp. 3–18.
3. Logunov S.E., Koshkin A.Yu., Davydov V.V., Petrov A.A. Visualizer of magnetic fields. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 741. 012092.
4. Taketomi S., Tikadzumi S. *Magnitnye zhidkosti* [Magnetic liquids]. Moscow, Mir Publ., 1993. 272 p. (In Russ.).
5. Scholten P.C. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids. *IEEE Trans. Magnetics*, 1980, vol. MAG-16, no. 2, pp. 221–225.
6. Erin K.V. [Optical anisotropy of the colloid solutions of nanosized particles of magnetite in magnetic and electrical fields]. *Vestnik Stavropol'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Stavropol state university], 2009, vol. 63, pp. 96–98. (In Russ.).
7. Erin K.V., Kunikin S.A. [Light dispersion by aggregates of nanoparticles of magnetite in case of influence of a magnetic field]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of technical physics], 2007, vol. 77, no. 10, pp. 85–88. (In Russ.).
8. Zakinyan A.R., Dikansky Yu.I. Effect of microdrops deformation on electrical and rheological properties of magnetic fluid emulsion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 431, pp. 103–106.
9. Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Prokofev A.V., Bibik E.E. [Observation of feeble polarizable responses of magnetic nanoliquid]. *Sbornik trudov IX Mezhdunarodnoy konferenzii "Fundamental'nye problemy optiki"* [Proc. of the IX International conference "Fundamental Problems of Optics"], Saint-Petersburg, 2016, pp. 51–52.
10. Scherer C., Figueiredo Neto A.M. Ferrofluids: Properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, 2005, vol. 35, no. 3A, pp. 718–727.
11. Fofanov Ya.A. Threshold sensitivity in optical measurements with phase modulation. *Proceedings SPIE*, 1992, vol. 1811, pp. 413–414.
12. Sokolov I.M., Fofanov Ja.A. Investigations of the small birefringence of transparent objects by strong phase modulation of probing laser radiation. *JOSA A*, 1995, vol. 12, no. 7, pp. 1579–1588.
13. Fofanov Ya.A., Afanas'ev I.I., Borozdin S.N. [Structural double refraction in crystals of optical fluorite]. *Opticheskyy zhurnal* [Optical journal], 1998, vol. 9, pp. 22–25. (In Russ.).
14. Fofanov Ja.A. [Methods and devices for quantitative analysis of structural birefringence of materials and substances]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 1999, vol. 9, no. 3, pp. 104–110. (In Russ.). URL: [http://213.170.69.26/en/mag/abst\\_90s.php?y=99&n=3#abst10](http://213.170.69.26/en/mag/abst_90s.php?y=99&n=3#abst10).
15. Fofanov Ya.A., Bardin B.V. [On the principles of automation of high sensitivity laser methods for qualitative polarization-optical analysis]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2002, vol. 12, no. 3, pp. 64–67. (In Russ.). URL: [http://213.170.69.26/jnr/pub02/abstr02\\_3/a9.htm](http://213.170.69.26/jnr/pub02/abstr02_3/a9.htm).
16. Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Kuz'min Yu.I. [Laser polarizable and optical research of process of magnetization of a magnetoordered crystal]. *Opticheskyy zhurnal* [Optical journal], 2013, vol. 80, no. 1, pp. 88–93. (In Russ.).

17. Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Prokof'ev A.V., Bibik E.E. [Research of polarizable magneto-optical responses of low-concentrated ferromagnetic fluid]. *Pis'ma v ZhTF* [Letters in ZhTF], 2016, vol. 42, no. 20, pp. 66–72. (In Russ.).

Contacts: *Fofanov Yakov Andreevich*,  
yakinvest@yandex.ru

Article received in edition: 23.08.2017