

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 42.25.Bs, 42.25.Dd, 75.50.Mm, 78.67.Bf, 81.40.Rs, 81.70.Eh, 83.60.Np

Особливості формування та трансформування кластерів наночастинок Fe_3O_4 в магнетній рідині під дією довготривалого імпульсу магнетного поля

С. І. Шулима, Б. М. Танигін, В. Ф. Коваленко, М. В. Петричук

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна*

Досліджено особливості оптичного пропускання тонким шаром магнетної рідини (МР) у зовнішньому магнетному полі. Спостережений ефект інверсії напрямку оптичної екстинкції (ІНОЕ) виникає через деякий час після вмикання магнетного поля та його вимикання. Час настання ІНОЕ залежить від величини амплітуди поля та від довжини хвилі λ зондувального оптичного випромінення. Існування ІНОЕ пов'язується з динамікою трансформування (утворення або руйнування) кластерів магнетних наночастинок у МР під дією магнетного поля: в момент часу, коли розмір D кластера, утвореного з магнетних наночастинок МР, стає співмірним із довжиною хвилі λ ($D_1 = \alpha\lambda$, де α — деякий безрозмірний коефіцієнт), сумарна дія розсіяння та поглинання оптичного випромінення стає максимальною (момент виникнення ІНОЕ), а потім починає зменшуватися. Обговорення одержаних експериментальних результатів здійснюється на основі запропонованого моделю формування та трансформування кластерів магнетних наночастинок у МР під дією зовнішнього магнетного поля, важливим елементом якої є латеральна агрегація ланцюжкових кластерів магнетних наночастинок. Проведено аналізу практичної значущості одер-

Corresponding author: Sergii Igorovych Shulyma
E-mail: ser.shulyma@gmail.com

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: S. I. Shulyma, B. M. Tanygin, V. F. Kovalenko, and M. V. Petrychuk, Features of Formation and Transformation of Fe_3O_4 -Nanoparticle Clusters in a Magnetic Fluid under the Long-Term Magnetic-Field Pulse Action, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 5: 693–708 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.05.0693.

жаних результатів, наприклад, для відшукування густини кластерів, визначених моделлю розмірів і морфології, при створенні нових типів композитних матеріалів тощо.

Ключові слова: магнетна рідина, магнетні наночастинки, кластери, оптичне пропускання, оптична екстинкція.

Исследованы особенности оптического пропускания тонким слоем магнитной жидкости (МЖ) во внешнем магнитном поле. Наблюдаемый эффект инверсии направления оптической экстинкции (ИНОЭ) возникает через некоторое время после включения магнитного поля и его выключения. Время наступления ИНОЭ зависит от величины амплитуды поля и от длины волны λ зондирующего оптического излучения. Существование ИНОЭ связывается с динамикой трансформирования (образования или разрушения) кластеров магнитных наночастиц в МЖ под действием магнитного поля: в момент времени, когда размер D кластера, образованного из магнитных наночастиц МЖ, становится соизмеримым с длиной волны λ ($D_1 = \alpha\lambda$, где α — некоторый безразмерный коэффициент), суммарное действие рассеяния и поглощения оптического излучения становится максимальным (момент возникновения ИНОЭ), а затем начинает уменьшаться. Обсуждение полученных экспериментальных результатов осуществляется на основе предложенной модели формирования и трансформирования кластеров магнитных наночастиц в МЖ под действием внешнего магнитного поля, важным элементом которой является латеральная агрегация цепочечных кластеров магнитных наночастиц. Проведён анализ практической значимости полученных результатов, например, для отыскания плотности кластеров, определённых моделью размеров и морфологии, при создании новых типов композитных материалов и т.п.

Ключевые слова: магнитная жидкость, магнитные наночастицы, кластеры, оптическое пропускание, оптическая экстинкция.

Features of the optical transmission by means of the thin ferrofluid (FF) layer in an external magnetic field are studied. The observed effect of optical-extinction trend inversion (OETI) occurs over time after the magnetic field switching on and switching off. The onset time of OETI depends on the magnitude of field amplitude and on the wavelength λ of the probing optical radiation. The OETI existence is associated with magnetic-nanoparticles' clusters' transformation (formation or destruction) dynamics in FF under the magnetic field action. At the time moment when the size of magnetic-nanoparticles' clusters formed from FF, D , becomes commensurable with the wavelength λ ($D_1 = \alpha\lambda$, where α is a dimensionless coefficient), the optical-radiation scattering and absorption effect becomes maximal (OETI occurrence moment), and then begins to decrease. The discussion of experimental results is based on the proposed model for the magnetic-nanoparticles' clusters' formation and transformation in FF under the external magnetic-field action. The magnetic-nanoparticles' chains' clusters' lateral aggregation is an important entry of this model. The practical importance of obtained results (for instance, in clusters' density determination, new-type composite materials' creation, etc.) is considered.

Key words: ferrofluid, magnetic nanoparticles, clusters, optical transmission, optical extinction.

(Отримано 24 квітня 2017 р.)

1. ВСТУП

Зростаючий інтерес до синтезу нових наноматеріалів в останні роки пов'язаний з перспективою їхнього використання в медицині та біотехнологіях [1, 2], електроніці [3, 4] та ін. [3, 5, 6]. Одним із найбільш перспективних об'єктів сучасної нанофізики є магнетні наночастинки.

Крім синтезу нових магнетних наноматеріалів, в останні роки все більшу увагу знову привертає магнетна рідина (МР) [7, 8] — суспензія магнетних монодомених наночастинок в рідині-носії, які покриті поверхнево-активною речовиною (ПАР) — сурфактантом. Такі МР називаються класичними МР і є унікальними речовинами, які поєднують в собі властивості рідин (плинність, в'язкість, поверхневий натяг тощо) та здатність сильно взаємодіяти з магнетним полем [9].

В останні роки відновлення інтересу до МР пов'язане з перспективою нових практичних застосувань: локальна гіпертермія при лікуванні ракових пухлин [10], керована доставка ліків в організмі [11, 12], створення програмованих масок в літографії [13], полірування поверхні твердих тіл [14] тощо.

Величини магнетної сприйнятливості, намагнетованості, в'язкості й інші характеристики МР можуть змінюватися, залежно від типу та концентрації дисперсної фази, типу рідини-носія тощо. Проте навіть в однакових за складом МР може спостерігатися зміна фізичних властивостей при утворенні в них кластерів магнетних наночастинок.

Розрізняють два основні типи МР: високостабілізований колоїдний розчин монодомених частинок з поодинокими «первинними» кластерами — класичну МР [15, 16] і МР з «великими» кластерами магнетних наночастинок, які можна побачити навіть в оптичний мікроскоп і які можуть існувати без зовнішнього впливу на таку МР — структуровану МР [17].

«Вторинні» кластери [15] магнетних наночастинок в класичних МР можуть утворюватися під дією певних зовнішніх чинників: в магнетному [9, 18] та електричному [19] полях, під дією оптичного випромінювання [20] та інших. Утворення таких кластерів носить оборотний характер, тобто після припинення дії зовнішнього чинника вони руйнуються. Останнім часом з'явилася ціла низка робіт [7, 21, 22] по утворенню періодичних самоорганізованих структур в МР, що може бути використано як спосіб формування мікро- і нано-

структурованих магнетиків [22]. В [23] було запропоновано методику створення композитних матеріалів із наперед заданими властивостями та здатністю змінювати ці властивості для конкретних потреб.

Процес формування та трансформування внутрішньої структури в МР можна досліджувати різними фізичними методиками: малокутовим розсіянням нейтронів [24, 25], затуханням ультразвуку [26], оптичними методами [16, 19, 20, 27] та іншими [28]. В даній роботі для дослідження внутрішньої структури МР використовувався метод вимірювання оптичної екстинкції в магнетному полі [16, 29, 30].

В останньому методі після вмикання магнетного поля в тонких шарах йонних МР [29, 30] та в МР, стабілізованих за допомогою сурфактанта [16, 23, 31], спостерігалася інверсія напрямку оптичної екстинкції (ІНОЕ): спочатку зменшення оптичної прозорості МР одразу після ввімкнення імпульсу магнетного поля протягом певного відрізка часу, а потім самовільне збільшення оптичної прозорості МР ще під час дії імпульсу магнетного поля.

Під дією довготривалого імпульсу магнетного поля ($\tau_{\text{імп}} \cong 200$ с) в тонких шарах класичної МР (товщиною $h \cong 100$ мкм) спостерігалися два види ІНОЕ: основний (ІНОЕ-1), який виникає після ввімкнення магнетного поля, і залишковий (ІНОЕ-2), який виникає після вимкнення магнетного поля [16]. Момент часу τ_1 , коли спостерігається ІНОЕ-1, відповідає моменту часу, коли характерний розмір D кластерів магнетних наночастинок в перерізі, поперечному до напрямків магнетного поля та зондувального оптичного променя, і який змінюється під час дії магнетного поля, стає порядку довжини хвилі оптичного випромінення. Спектральні дослідження [23] величини оптичної екстинкції в магнетному полі підтвердили цю гіпотезу та уможливили одержати інформацію про середню швидкість росту кластерів в МР в різні проміжки часу після ввімкнення магнетного поля.

Для пояснення причини появи ІНОЕ-2 в [16] було запропоновано модель руйнування кластера після вимкнення магнетного поля за рахунок стеричного відштовхування і броунівського руху. Однак більш детального дослідження ІНОЕ-2 до тепер проведено не було, хоча його результати могли б уможливити більш повно описати процес формування/трансформування агрегатів в класичній МР та відкрити нові перспективи для подальшого використання МР. Зокрема, не проводились дослідження спектральних залежностей ІНОЕ-2.

Метою даної роботи є продовження досліджень особливостей формування та трансформування структури кластерів магнетних наночастинок в класичній МР під дією зовнішнього довготривалого імпульсу магнетного поля. Особлива увага приділена дослідженню ефекту ІНОЕ-2, який виникає після вимкнення магнетного поля, за

різних довжин хвиль оптичного випромінення.

2. МЕТОДИКА ТА УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Початкова МР представляла собою наночастинки Fe_3O_4 , що завислі в гасі та стабілізовані олеїною кислотою, і була приготована за методом Елмора [32]. Середній діаметр частинок магнетиту був визначений із мікрофотографій, одержаних за допомогою електронного мікроскопа, і складав $\langle d \rangle \cong 11,5$ нм [16]. Середній гідродинамічний діаметр частинок магнетиту складав $\langle d_H \rangle \cong 15,5$ нм [16]. Об'ємна концентрація частинок Fe_3O_4 в МР складала $\varphi_V = 1,2\%$. Таку МР було вибрано нами у зв'язку з її високою стабільністю, що найбільш повно наближало її до властивостей класичної МР. До вмикання магнетного поля така МР представляла собою однорідний колоїдний розчин магнетних наночастинок та поодиноких первинних кластерів [15]. В роботі використовувалася методика вимірювання екстинкції оптичного випромінення, яким зондують шар МР [16], з різними довжинами хвиль. Схема експериментальної установки для дослідження оптичного пропускання представлена на рис. 1.

Оптичне випромінення від лазера (1) пропускалося через отвори в полюсах електромагнету (2). Напрямок поширення лазерного випромінення співпадав із напрямком нормалі до площини досліджуваних зразків (3) і орієнтувався паралельно до напрямку магнетного поля, створеного за допомогою електромагнету. Досліджувані зразки розміщувалися на однаковій віддалі від обох полюсів електромагнету. В роботі досліджувалися шари МР товщиною у 50 мкм, які утворювалися шляхом введення МР в прозорі скляні контейнери круглого геометричного перерізу діаметром у 13 мм. Така форма перерізу контейнеру вибиралась для зменшення впливу просторової

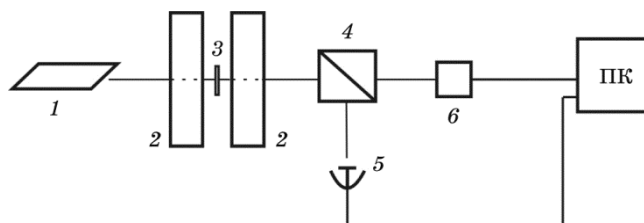


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 — лазер, 2 — електромагнет, 3 — досліджуваний зразок, 4 — світло-розділювальний елемент, 5 — фотоприймач, 6 — CMOS камера, ПК — персональний комп'ютер.

Fig. 1. Scheme of experimental setup: 1—laser, 2—electromagnet, 3—sample, 4—light beam splitter element, 5—photodetector, 6—CMOS camera, PC—personal computer.

неоднорідности магнетного поля, яка в області розміщення зразка складала величину, меншу за 1%, в площині досліджуваного зразка. Імпульсне магнетне поле вмикалося/вимикалося за допомогою електромеханічного перемикача. Для одночасної електронної реєстрації величини оптичного пропускання та візуального спостереження процесів утворення кластерів магнетних частинок, лазерний промінь, що виходив з електромагнету, розділявся на два пучки променів за допомогою світлорозділювального елемента — пластинки або призми (4). Один із таких пучків фокусувався на фотоприймачеві (5), а інший — на CMOS камері (6). За допомогою модуля реєстрації напруги Triton 3000U, що був приєднаний до фотоприймача, вдавалося проводити виміри з часовою роздільною здатністю 150 мс.

В роботі використовувалися різні джерела лазерного оптичного випромінення: гелій-неоновий лазер з довжиною хвилі оптичного випромінення $\lambda_R = 630$ нм і потужністю $P = 1,5$ мВт та твердотільні лазери з різними довжинами хвиль: $\lambda_G = 530 \pm 10$ нм і потужністю $P = 18$ мВт, $\lambda_B = 450 \pm 10$ нм і потужністю $P = 140$ мВт, $\lambda_{IR} = 1060 \pm 10$ нм і потужністю $P = 12$ мВт. Помітний розкид в величинах потужностей використаних лазерів був викликаний великими перепадами у спектральній залежності коефіцієнта пропускання МР від синього до ІЧ-кольорів.

Зауважимо, що спеціальні дослідження [23] показали відсутність помітного впливу на одержані результати нагріву МР потужним лазерним випроміненням.

Для дослідження зміни величини оптичного пропускання тонких шарів МР в магнетному полі використовувалися поодинокі довготривалі ($\tau_{\text{имп}} \cong 180$ с) імпульси магнетного поля з різними амплітудами (від 20 Е до 2600 Е). Відновлення структури МР до початкового стану після припинення дії магнетного імпульсу досягалося за рахунок тривалого (до 5 хвилин) часового проміжку між двома послідовними вимірами.

Зміна величини оптичного пропускання у магнетному полі описувалася за допомогою коефіцієнта оптичного пропускання, який визначався як $T = I_2/I_1$, де I_1 та I_2 — інтенсивності оптичного випромінення, що пройшло через робочий зразок до моменту вмикання імпульсу магнетного поля (τ_0) та у момент часу $\tau > \tau_0$ відповідно.

Відмітимо, що при проведенні експериментів зберігались однаковими початкові і крайові умови (концентрація дисперсної фази в МР, в'язкість рідини-носія, розміри досліджуваних зразків і таке інше).

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Після вмикання імпульсу магнетного поля (момент часу τ_0) в мо-

мент часу τ_1 спостерігалася ІНОЕ-1 (рис. 2). В момент часу τ'_0 , коли вимикається електричний струм, що протікає в обмотках електромагнету, відбувається зменшення відносного коефіцієнта оптичного пропускання T шарів МР до моменту часу τ_2 , коли відбувається ІНОЕ-2 (рис. 2). Для зручності, час досягнення ІНОЕ-1 (τ_1) будемо відраховувати від моменту вмикання магнетного поля, а час досягнення ІНОЕ-2 (τ_2) — від моменту його вимкнення.

В [16, 23] було показано, що мінімальне значення оптичного пропускання $T^{\min} = I_2^{\min}/I_1$, де I_2^{\min} — інтенсивність оптичного випромінювання, що відповідає мінімуму оптичного пропускання T в момент спостереження ІНОЕ-1, та час τ_1 появи ІНОЕ-1 в тонких шарах МР залежать від величини амплітуди прикладеного імпульсу магнетного поля. Зокрема, збільшення величини амплітуди імпульсу призводить до зменшення величини T^{\min} . В даній роботі показано, що ця тенденція якісно зберігається для випромінювання всіх чотирьох довжин хвиль ($\lambda_B, \lambda_G, \lambda_R, \lambda_{IR}$), але результати мають суттєво різні кількісні особливості (рис. 3).

Таку поведінку T^{\min} у випадку ІНОЕ-1 ми пов'язуємо із тим, що при збільшенні величини магнетного поля збільшується густина кластерів, розмір який характеризує дану довжину хвилі випромінювання відповідно до умови $D_1 = \alpha\lambda$ (далі — характерні кластери). Саме на кластерах таких розмірів відбувається максимальне розсіяння та пог-

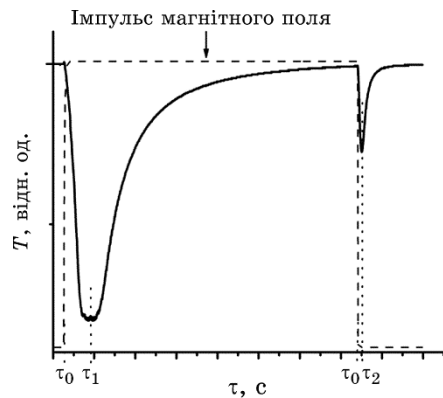


Рис. 2. Схематичне зображення залежності коефіцієнта оптичного пропускання від часу: τ_0 — момент вмикання зовнішнього магнетного поля, τ_1 — момент виникнення ІНОЕ-1, τ'_0 — момент часу, коли вимикається електричний струм, що протікає в обмотках електромагнету, τ_2 — момент виникнення ІНОЕ-2.

Fig. 2. Schematic illustration of optical transmission time dependence: τ_0 — the moment of external magnetic field switching on, τ_1 —time of OETI-1 appearance, τ'_0 —time of the electric current electromagnet windings' switching off, τ_2 —time of OETI-1 appearance.

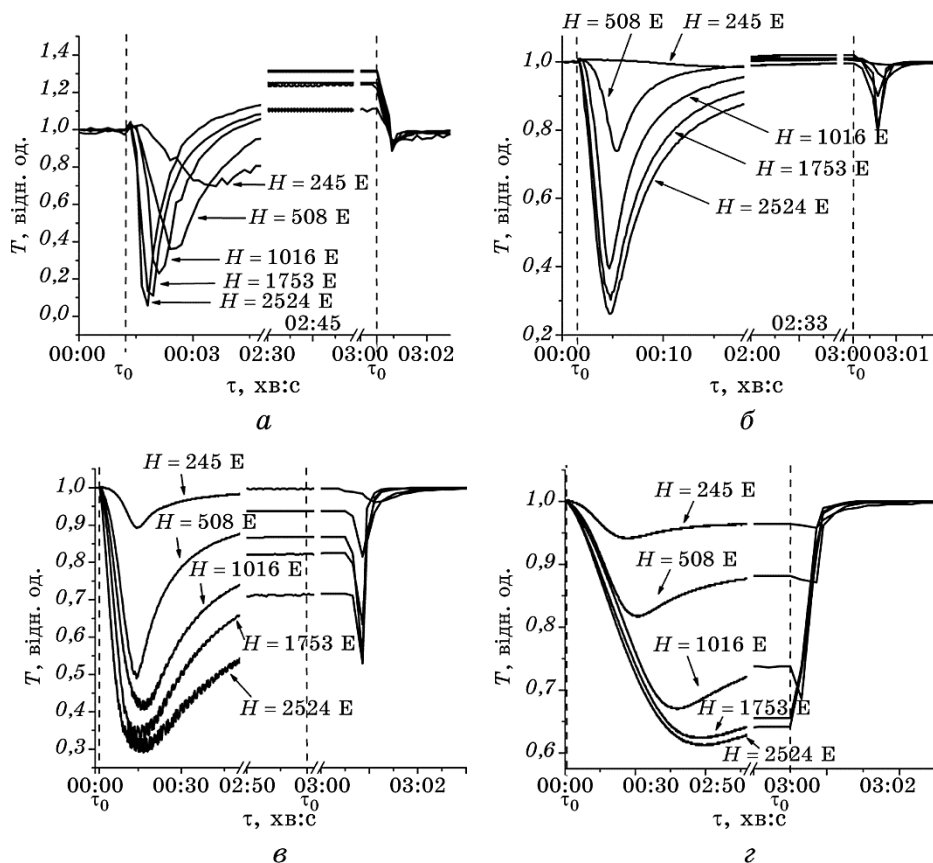


Рис. 3. Часова залежність величини оптичного пропускання T тонкого шару ($h = 50 \mu\text{м}$) МР при тривалості імпульсу магнетного поля $\tau_{\text{імп}} = 178 \text{ с}$ для різних довжин хвиль оптичного випромінення: $\lambda_B = 450 \text{ нм}$ (а), $\lambda_G = 530 \text{ нм}$ (б), $\lambda_R = 630 \text{ нм}$ (в), $\lambda_{IR} = 1060 \text{ нм}$ (г). (Звертаємо увагу на зміну масштабу на часовій осі після моменту вимкнення магнетного поля.)

Fig. 3. Time dependence of optical transmission T of thin FF layer ($h = 50 \mu\text{m}$) at magnetic field pulse duration $\tau_{\text{imp}} = 178 \text{ s}$ for different optical radiation wavelengths: $\lambda_B = 450 \text{ nm}$ (a), $\lambda_G = 530 \text{ nm}$ (б), $\lambda_R = 630 \text{ nm}$ (в), $\lambda_{IR} = 1060 \text{ nm}$ (г). (Note that time axis scale is changed after moment of magnetic field switching off.)

ливання оптичного випромінення. Як видно з рисунку 3, а–г, густина характерних кластерів різна в магнетних полях різної величини і збільшується при збільшенні величини поля. Крім того, густина характерних кластерів залежить від часу, який пройшов з моменту вмикання магнетного поля, і максимальна в момент часу, коли спостерігається ІНОЕ-1.

В [23] було показано, що при однаковій величині амплітуди ім-

пульсу магнетного поля для всіх досліджених величин амплітуди для ІНОЕ-1 завжди виконується співвідношення:

$$\tau_1^B < \tau_1^G < \tau_1^R < \tau_1^{IR}. \quad (1)$$

З одного боку, це є підтвердженням передбачуваного факту утворення і збільшення розмірів кластерів магнетних наночастинок в МР при вмиканні зовнішнього магнетного поля. Але це є і важливим свідченням того, що ріст кластерів має латеральний характер [16, 23]. Поздовжнє або латеральне збільшення розмірів кластерів має принципове значення в розумінні механізмів утворення кластерів та їх трансформування.

В даній роботі більш ретельно досліджувався ефект ІНОЕ-2 і, зокрема, було проведено дослідження спектральних залежностей цього ефекту. Це робилося для чотирьох різних довжин хвиль оптичного випромінення ($\lambda_B, \lambda_G, \lambda_R, \lambda_{IR}$) за різних величин амплітуди імпульсу магнетного поля (рис. 3, 4).

Було виявлено низку фактів, які потребують спеціального обговорення та пояснення. До їх числа можна віднести, наприклад, наступне.

Звертає на себе увагу те, що величина T в момент вимкнення магнетного поля може приймати значення, відмінні від 1 (рис. 4).

Час руйнування кластерів магнетних наночастинок товщиною $\cong 1$

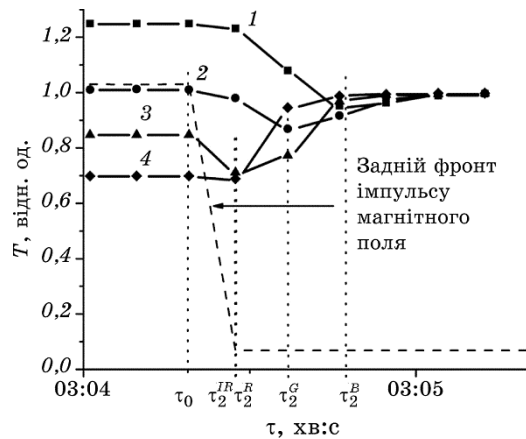


Рис. 4. Особливості зміни величини оптичного пропускання T тонкого шару ($h = 50$ мкм) МР в околі моменту часу τ_0' вимкнення імпульсу магнетного поля величиною $H = 1400$ Е для λ_B (1), λ_G (2), λ_R (3) та λ_{IR} (4).

Fig. 4. Features of optical transmission T changing in thin FF layers ($h = 50$ μm) near the time moment of magnetic field pulse (magnetic field magnitude $H = 1400$ Oe) switching off for λ_B (1), λ_G (2), λ_R (3), and λ_{IR} (4).

мкм після вимкнення магнетного поля набагато менший ($\cong 1$ с), ніж час їх формування ($\cong 100$ с) — рис. 4.

Величина часу τ_2 досягнення ІНОЕ-2 для різних довжин хвиль при однакових величинах амплітуди імпульсу магнетного поля має різні значення: відповідно τ_2^B , τ_2^G , τ_2^R , τ_2^{IR} (рис. 4). Залежності τ_2^B , τ_2^G , τ_2^R та τ_2^{IR} від величини амплітуди імпульсу магнетного поля представлено на рис. 5. Розкид точок на рис. 5 пов'язаний із обмеженістю часової роздільної здатності (150 мс) при визначенні τ_2 .

З експериментальних результатів (рис. 4, 5) видно, що при однаковій величині амплітуди імпульсу магнетного поля для всіх досліджених величин амплітуди для ІНОЕ-2 завжди виконується співвідношення:

$$\tau_2^B > \tau_2^G > \tau_2^R > \tau_2^{IR}. \quad (2)$$

Порівняння співвідношень (1) та (2) вказує на обернений характер цих нерівностей для ІНОЕ-1 та ІНОЕ-2.

Для пояснення одержаних результатів будемо користуватися модернізованим (із врахуванням одержаних в цій роботі результатів) моделем [16, 23] утворення кластерів з магнетних наночастинок в МР.

В класичній МР лише крупні магнетні наночастинок, гідродинамічний діаметер яких складає $\langle d_H^L \rangle \cong 25,6$ нм [16], формують пе-

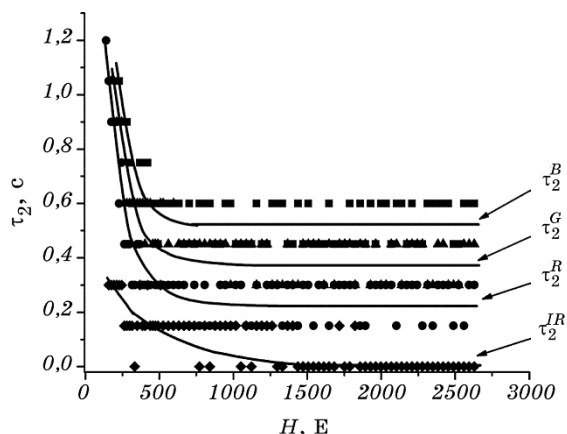


Рис. 5. Залежність часу спостереження ІНОЕ-2 τ_2^B , τ_2^G , τ_2^R та τ_2^{IR} від величини амплітуди імпульсу магнетного поля при зондуванні досліджуваних зразків лазерним випроміненням із довжинами хвиль λ_B , λ_G , λ_R та λ_{IR} відповідно.

Fig. 5. OETI-2 observation time τ_2^B , τ_2^G , τ_2^R , and τ_2^{IR} dependence on magnetic field pulse amplitude at samples monitoring by laser radiation with wavelengths λ_B , λ_G , λ_R and λ_{IR} , respectively.

рвинні кластери [16, 17, 33]. За відсутності зовнішнього магнетного поля, такі кластери являють собою окремі структури із замкненим магнетним потоком (рис. 6, *a*) [15, 34] і не спостерігаються у оптичному мікроскопі через їх невеликий розмір та незначну концентрацію крупних наночастинок (5–10% від ϕ_V [35]).

В момент вмикання магнетного поля в шарі МР починають руйнуватися первинні кластери та формуватися вторинні ланцюжково-виподібні кластери магнетних наночастинок, осі яких напрямлено вздовж напрямку магнетного поля (вісь z). Спочатку утворюються короткі ланцюжки (рис. 6, *б*), потім вони об'єднуються в довгі ланцюжки (рис. 6, *в*), довжина яких L в нашому випадку обмежена товщиною контейнера з МР. Подальше трансформування таких структур у зовнішньому полі приводить до латеральної агрегації цих ланцюжків і утворення товстіших стовпчастих кластерів [16, 31, 36] (рис. 6, *г*), товщина D яких збільшується при подальшій дії магнетного поля (рис. 6, *д*) [16].

Латеральну агрегацію можна охарактеризувати потоком крупних наночастинок $d^2N/dSdt$ (N — концентрація крупних наночастинок, S — площа зразка, t — час), як поодиноких, так і у складі первинних кластерів, які під дією магнетного поля руйнуються.

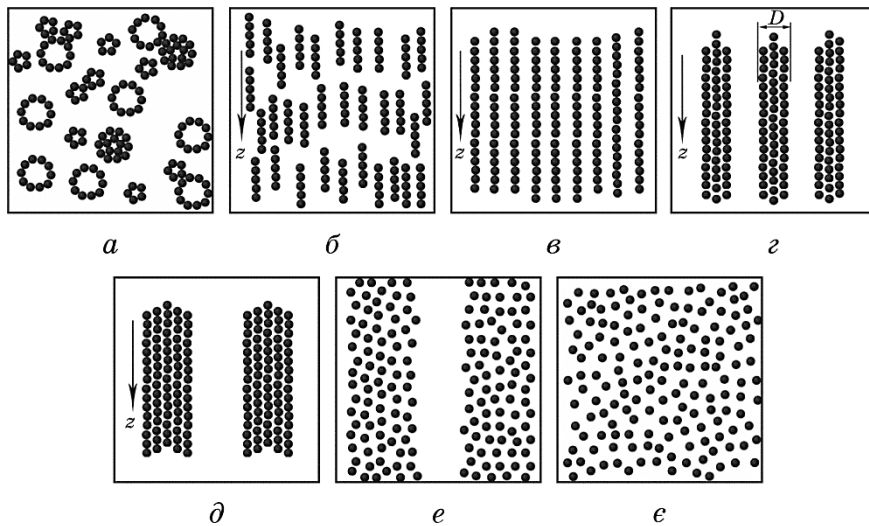


Рис. 6. Схема утворення, росту і руйнування стовпчастих кластерів крупних магнетних наночастинок в МР під дією магнетного поля. Напрямок поширення оптичного випромінення і напрямк магнетного поля збігається з напрямком осі z .

Fig. 6. Scheme of magnetic field-induced columnar clusters (which consist of large magnetic nanoparticles) formation, growth and destruction. Optical radiation and magnetic field directions coincide with the z -axis direction.

Таким чином, швидкість зростання товщини D кластера можна записати, як

$$dD/dt = \frac{\pi < d_H^L >^3}{3\kappa} \frac{d^2 N}{dSdt}, \quad (3)$$

де коефіцієнт $\kappa \cong 0,74$ у випадку щільної упаковки кубічного чи гексагонального типу [37]. Для інших типів упаковки, включаючи квазикристалічний тип, ця величина буде меншою. Для щільної випадкової упаковки її значення складає $\kappa \cong 0,634$ [38].

В момент часу τ_1 величина екстинкції оптичного випромінювання досягає максимального значення (рис. 1) і виконується умова [16, 39]. Подальше збільшення товщини стовпчастих кластерів призводить до зменшення ефективної площі поперечного перерізу об'єктів, на яких відбувається оптична екстинкція (розсіяння та поглинання оптичного випромінювання), що викликає збільшення величини T , яке починається після спостереження ІНОЕ-1 (рис. 2, 3).

Вимкнення магнетного поля призводить до руйнування стовпчастих агрегатів за рахунок броунівського руху та стеричного відштовхування між наночастинками всередині кластерів. Відразу після вимкнення магнетного поля кластер починає збільшувати свій об'єм за рахунок збільшення середньої віддалі між сусідніми частинами і структура кластеру стає нещільною («рихлою») (рис. 6, *e*). При цьому збільшується об'єм, в якому відбувається поглинання та розсіяння оптичного випромінювання [16]. Далі кластер повністю руйнується, перетворюючись у майже однорідну МР (рис. 6, *ж*), і, врешті-решт, відбувається поступове повернення структури в початковий стан МР (рис. 6, *a*).

Обговоримо деякі особливості одержаних по ІНОЕ-2 результатів.

Перед вимкненням магнетного поля величина оптичного пропускання для λ_B і λ_G , на відміну від λ_R та λ_{IR} , набуває значень, більших за одиницю (рис. 3). Ми пов'язуємо це з різними спектрами поглинання оптичного випромінювання для МР з різною концентрацією дисперсної фази (концентрованої чи розбавленої) та для гасу, який використовувався в якості рідини-носія (рис. 7): помітно більш сильним поглинанням короткохвильового (λ_B і λ_G) випромінювання більш концентрованою МР, ніж менш концентрованою МР та/або чистим гасом, та порівняно однаковим поглинанням ними довгохвильового (λ_R і λ_{IR}) випромінювання. При цьому ми виходили з того, що для випадку, коли утворюються стовпчасті кластери магнетних наночастинок, в оптичному поглинанні зростає роль рідини-носія.

Як ми пояснюємо ІНОЕ-2? В момент вимкнення магнетного поля кластери починають руйнуватися, їх щільність поступово зменшується, одночасно зменшується простір, у якому були відсутні кластери (низькоконцентрована відносно магнетних кластерів область зразка), і, відповідно, збільшується висококонцентрована область

за рахунок збільшення поперечних перерізів кластерів. При цьому формуються так звані «рихлі» кластери (рис. 6, е). Через те, що у висококонцентрованої області поглинається більша частина падаючого на зразок оптичного випромінення, величина оптичного пропускання досліджуваних зразків починає зменшуватись (рис. 4). Це зменшення продовжується до моменту часу τ_2 ІНОЕ-2. Подальше зростання величини оптичного пропускання пов'язане з тим фактором, що концентрація магнетних наночастинок в «рихлих» кластерах із часом зменшується і стає такою, що значна частина оптичного випромінення починає проходити через висококонцентровану область. Тоді величина оптичного пропускання визначається двома складовими частинами: інтенсивністю світла, що пройшло через «рихлий» кластер, та інтенсивністю світла, що пройшло через зібрану на магнетні наночастинок низькоконцентровану область. Подальше збільшення об'єму висококонцентрованої і зменшення низькоконцентрованої областей приводить до того, що сумарна величина інтенсивності оптичного випромінення, яке пройшло через досліджувані зразки, зростає.

Як бачимо, моделі, за допомогою яких пояснюються ефекти ІНОЕ-1 та ІНОЕ-2, істотно відрізняються.

Як вже відмічалось, для ІНОЕ-2 за однакових початкових і крайових умов завжди виконується співвідношення (2). Для пояснення цього факту скористаємося моделю, який було представлено вище.

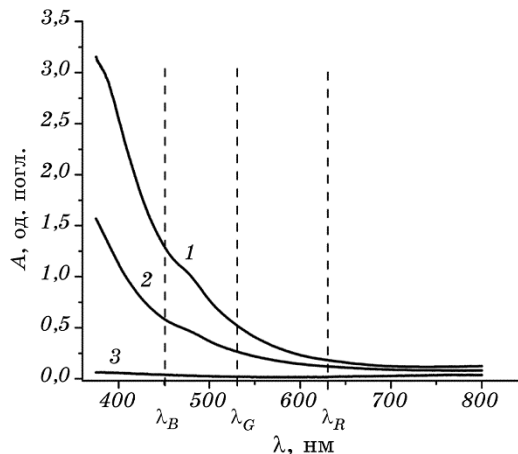


Рис. 7. Спектральна залежність величини оптичного поглинання A тонких шарів ($h = 50$ нм) класичної МР з різною концентрацією дисперсної фази: $\phi_V = 1,2\%$ (1) та $\phi_V = 0,6\%$ (2) та чисто гасу (3).

Fig. 7. Optical absorption spectral dependence of thin layers ($h = 50$ nm) of classical FF with different concentration of dispersed phase $\phi_V = 1.2\%$ (1) and $\phi_V = 0.6\%$ (2) and of pure kerosene (3).

«Рихлі» кластери для короткохвильового випромінення починають пропускати частину оптичного випромінення при меншій концентрації дисперсної фази в них, ніж для довгохвильового. Отже, ІНОЕ-2 для довгохвильового випромінення відбувається раніше ніж для короткохвильового.

Для всіх досліджуваних довжин хвиль випромінення виконується умова $\tau_2 \ll \tau_1$. Велике значення τ_1 пов'язане із малою швидкістю росту паличкоподібних кластерів, товщина яких знаходиться в околі величини D_1 [23]. Ріст таких кластерів визначається латеральною агрегацією між сусідніми кластерами, яка носить мультипольний характер, що сильно залежить від віддалі. Збільшення товщин кластерів призводить до збільшення віддалі між сусідніми кластерами (рис. 6), а швидкість їх росту при цьому сильно спадає. Саме цим ми пояснюємо достатньо великий час τ_1 .

Процес руйнування кластерів відбувається досить швидко через стеричне відштовхування та броунівський рух наночастинок. Як наслідок, маємо малий час τ_2 .

Одержані в роботі експериментальні результати не тільки збагачують наші уявлення про фундаментальні властивості формування та трансформування кластерів магнетних наночастинок, але й дозволяють прогнозувати їх практичне застосування.

Так, часу формування кластерів визначених розмірів під дією магнетного поля достатньо для того, щоб проводити необхідні технологічні дії над МР, надаючи їй коротко- або довготривалі властивості. В останньому випадку ці властивості можливо фіксувати, наприклад, методом полімеризації [40] або охолодження МР. Це може бути застосовано для створення, фактично, нового типу композитних матеріалів.

Ефект ІНОЕ може бути використаний як «маркер» концентрації кластерів визначених розмірів та морфології. Користуючись ефектом ІНОЕ-1 як «маркером», а також використовуючи зовнішнє магнетне поле, можна досліджувати проблему створення на основі магнеторідинних суспензій композитних матеріалів з наперед заданими контрольованими параметрами.

Спектральні залежності ефектів ІНОЕ можна застосовувати для вивчення розподілу кластерів наночастинок різних розмірів, морфології, типів структур по об'єму зразка, для визначення швидкості утворення кластерів та вивчення інших питань динаміки кластероутворення.

4. ВИСНОВКИ

1. При дії зовнішнього магнетного поля на МР утворення кластерів та їх трансформування відбувається протягом достатньо тривалого терміну часу (до 3 хвилин). В той же час, руйнування кластерної

структури (відновлення МР до початкового стану) є набагато швидшим процесом (до 1 с).

2. Час формування кластерної структури залежить не тільки від характеристик МР (вибору рідини носія, типу та концентрації магнетних наночастинок, в'язкості МР, температури тощо), але й від величини зовнішнього магнетного поля.

3. Густина характерних кластерів (з товщиною $D_1 = \alpha\lambda$) залежить не тільки від величини зовнішнього магнетного поля, але й від часу його дії.

4. Поява ефектів ІНОЕ в МР під дією зовнішнього магнетного поля підтверджує латеральний характер агрегації ланцюжкових кластерів магнетних наночастинок.

5. Механізми ефектів ІНОЕ-1 та ІНОЕ-2 суттєво відрізняються.

6. Запропонований модель формування та трансформування кластерів магнетних наночастинок в МР під дією зовнішнього магнетного поля достатньо коректно описує одержані в роботі експериментальні результати.

7. Ефект ІНОЕ може бути використаний як «маркер» концентрації кластерів визначених розмірів та морфології.

8. Ефект ІНОЕ має перспективи для його застосування у практиці, наприклад, при створенні нових типів композиційних матеріалів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Solanki, J. D. Kim, and K.-B Lee, *Nanomedicine*, **3**: 567 (2008).
2. D.-H. Kim, Y. Aguilar, N. Lu, R. Ghaffari, and J. A. Rogers, *NPG Asia Materials*, **4**: 15 (2012).
3. T. Chen and L. Dai, *J. Mater. Chem. A*, **2**: 10756 (2014).
4. D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, *Chem. Soc. Rev.*, **42**: 2824 (2013).
5. J. Peet, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.*, **42**: 1700 (2009).
6. D. Derkacs, W. V. Chen, P. M. Matheu, S. H. Lim, P. K. L. Yu, and E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **93**: 091107 (2008).
7. J. V. I. Timonen, M. Latikka, L. Leibler, R. H. A. Ras, and O. Ikkala, *Science*, **341**: 253 (2013).
8. R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (New York: Dover Publication, Inc.: 2013), p.368.
9. S. Taketomi, H. Takahashi, N. Inaba, and H. Miyajima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**: 1689 (1991).
10. A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, and R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.*, **201**: 413 (1999).
11. Z. Aguilar, Y. Aguilar, H. Xu, B. Jones, J. Dixon, H. Xu, and A. Wang, *ECS Transactions*, **33**, Iss.8: 69 (2010).
12. A. S. Lübbe, C. Bergemann, W. Huhnt, T. Fricke, H. Riess, J. W. Brock, and D. Huhn, *Cancer Res.*, **56**: 4694 (1996).
13. B. Yellen, G. Friedman, and K. Barbee, *IEEE Trans. Magn.*, **40**: 2994 (2004).
14. K. Shimada, S. Shuchi, H. Kanno, Y. Wu, and S. Kamiyama, *J. Magn. Magn.*

- Mater.*, **289**: 9 (2005).
15. B. M. Tanygin, V. F. Kovalenko, M. V. Petrychuk, and S. A. Dzyan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**: 4006 (2012).
 16. S. I. Shulyma, B. M. Tanygin, V. F. Kovalenko, and M. V. Petrychuk, *J. Magn. Magn. Mater.*, **416**: 141 (2016).
 17. B. M. Tanygin, S. I. Shulyma, V. F. Kovalenko, and M. V. Petrychuk, *Chinese Physics B*, **24**, No. 10: 104702 (2015).
 18. E. A. Peterson and D. A. Krueger, *J. Coll. Interf. Sci.*, **62**: 24 (1977).
 19. K. V. Erin, *Zhur. Tekh. Fiziki*, **78**, No. 4: 133 (2008) (in Russian).
 20. B. Hoffmann and W. Köhler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**: 289 (2003).
 21. S. Y. Yang, Y. P. Chiu, B. Y. Jeang, H. E. Horng, C.-Y. Hong, and H. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **79**: 2372 (2001).
 22. S. Y. Yang, H. E. Horng, Y. T. Shiao, C.-Y. Hong, and H. C. Yang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **307**: 43 (2006).
 23. S. Shulyma, B. Tanygin, V. Kovalenko, and M. Petrychuk, *J. Nanomater.*, **2017**, Article ID 7251725: 1 (2017).
 24. V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, V. M. Garamus, L. A. Bulavin, V. L. Aksenov, and L. Rosta, *Colloids Surf. A*, **369**: 160 (2010).
 25. V. I. Petrenko, V. L. Aksenov, M. V. Avdeev, L. A. Bulavin, L. Rosta, L. Vekas, V. M. Garamus, and R. Willumeit, *Phys. Solid State*, **52**: 974 (2010).
 26. V. I. Drozdova, *Physical Properties of Ferrofluid* (Sverdlovsk: UNTs AN SSSR: 1983), p. 34 (in Russian).
 27. J.-C. Bacri and D. Salin, *J. Phys. Lett.*, **43**: 771 (1982).
 28. V. V. Gogosov, S. I. Martynov, S. N. Tsurikov, and G. A. Shaposhnikova, *Magnetohydrodynamic*, **23**: 241 (1988).
 29. J. Li, X. Liu, Y. Lin, L. Bai, Q. Li, X. Chen, and A. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 253108 (2007).
 30. J. Li, X. Liu, Y. Lin, X. Qui, X. Ma, and Y. Huang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**: 3357 (2004).
 31. J. M. Laskar, J. Philip, and B. Raj, *Phys. Rev. E*, **80**: 041401 (2009).
 32. W. C. Elmore, *Phys. Rev.*, **54**: 309 (1938).
 33. A. O. Ivanov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **154**: 66 (1996).
 34. M. Yoon and D. Tománek, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, No. 45: 455105 (2010).
 35. A. O. Ivanov, *Kolloidnyy Zhurnal*, **57**, No. 3: 347 (1995) (in Russian).
 36. C. Rablau, P. Vaishnava, C. Sudakar, R. Tackett, G. Lawes, and R. Naik, *Phys. Rev. E*, **78**: 051502 (2008).
 37. T. C. Hales, *arXiv* **9811071** (2002), <https://arxiv.org/abs/math/9811071v2>
 38. C. Song, P. Wang, and H. A. Makse, *Nature Lett.*, **453**: 629 (2008).
 39. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: John Wiley & Sons: 1998), p. 544.
 40. J. D. Mayo, *Stabilized Reversible Polymer Composition*: U.S. Patent Application 2014/0353549 A1 (Published December 4, 2014).