

Том 88, Номер 10

ISSN 0367-6765
Октябрь 2024

ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



В журнале «Известия Российской академии наук. Серия физическая» публикуются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами научных конференций, симпозиумов и совещаний, созываемых Российской академией наук.



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 88, номер 10, 2024

Физика магнитных жидкостей и композитных материалов на их основе

Особенности магнитной восприимчивости магнитной жидкости с немагнитным наполнителем

Ю. И. Диканский, Д. В. Гладких, Д. С. Дорожко, А. В. Курнев 1508

Поглощение и рассеяние света в магнитных жидкостях с различной степенью агрегативной устойчивости

К. В. Ерин, В. И. Вивчарь 1513

Тестирование теоретических моделей на экспериментальных данных намагничивания магнитополимерных композитов

Д. И. Радушнов, А. Ю. Соловьева, Е. А. Елфимова, А. В. Чернышов, А. Р. Закинян, С. А. Куникин 1519

Влияние гиромангнитных эффектов на намагничивание магнитных жидкостей

А. Н. Тятюшкин 1525

Электропроводность силиконового эластомера с магнитожестким наполнителем

А. В. Бахтияров, Г. В. Степанов, Д. А. Лобанов, Д. А. Семеренко, П. А. Стороженко 1530

Магнитооптический эффект в магнитных эмульсиях с деформируемыми субмикронными каплями

С. С. Белых, К. В. Ерин, И. В. Алферьев 1538

Деформация магнитоактивных эластомеров в магнитном поле

Г. В. Степанов, П. А. Стороженко 1544

Управляемый контур с емкостной ячейкой на основе магнитодиэлектрической жидкости

В. М. Кожевников, И. Ю. Чуенкова, Ю. А. Ларионов 1551

Особенности намагничивания малых многогранульных частиц: теория и компьютерное моделирование

Е. В. Грохотова, А. Ю. Соловьева, Е. А. Елфимова 1557

Текстурирование легких осей магнитных наночастиц при затвердевании магнитной суспензии в присутствии внешнего поля

А. О. Иванов, А. Ю. Соловьева, И. М. Субботин, Е. А. Елфимова 1564

Влияние количества гранул на намагниченность многогранульных частиц

С. А. Сокольский, А. Ю. Соловьева, Е. А. Елфимова, А. О. Иванов 1570

Динамика намагничивания суспензии невзаимодействующих магнитных частиц в постоянном однородном магнитном поле

А. О. Иванов, И. М. Субботин 1577

Использование магнитных композитов для создания управляемых фотонных кристаллов

А. Э. Постельга, С. В. Игонин, Ю. А. Агапова 1584

Микрофлюидика и феррогидродинамика магнитных коллоидов

Особенности формирования лабиринтной структуры в тонких слоях магнитных жидкостей в постоянном электрическом поле

Е. С. Бекетова, В. Д. Мкртчян, Ю. И. Диканский 1594

Исследование электроконвекции в магнитных жидкостях методом динамического рассеяния света <i>К. В. Ерин, И. В. Еськова</i>	1602
Формирование и динамика капель в магнитной жидкости в микроканалах в неоднородном магнитном поле кольцевого магнита <i>Д. А. Калюжная, Е. А. Соколов, Г. А. Жуков, П. А. Ряполов</i>	1607
К проблеме магнитоиндуцированных циркуляций в тромбированных каналах <i>А. Ю. Мусихин, А. Ю. Зубарев</i>	1614
Теплообмен и образование пузырьков пара при кипении магнитной жидкости на одиночном центре парообразования в переменном магнитном поле <i>А. Я. Симоновский, А. Р. Закинян</i>	1621
Форма поверхности магнитной жидкости вблизи магнитных тел в постоянном и переменном магнитном поле <i>А. Я. Симоновский, А. Р. Закинян</i>	1626
Динамика всплытия пузырька воздуха в оболочке из магнитной жидкости в магнитном поле <i>А. Я. Симоновский, А. Р. Закинян</i>	1632
Динамика всплывающих капель магнитной жидкости в глицерине в плоском канале под воздействием магнитного поля <i>Е. А. Соколов, Д. А. Калюжная, А. А. Прибылов, Р. Е. Политов, П. А. Ряполов</i>	1639
Движение тонкого слоя магнитной жидкости около намагничивающегося тела в однородном магнитном поле <i>О. А. Шарова, Д. А. Пелевина, В. А. Налетова</i>	1644
Исследование динамики модельных магнитных дисперсных сред при магнитном воздействии <i>Е. В. Бондарь, Е. В. Шельдешова, И. А. Шабанова, П. А. Ряполов</i>	1651
Закономерности и механизмы влияния состава на магнитные и нелинейные электрические характеристики La-Sr манганитов с комбинированным замещением марганца <i>В. К. Карпасюк, А. Г. Баделин, И. М. Державин, С. Х. Эстемирова, Д. И. Меркулов</i>	1657
Исследование водородносвязанных комплексов в водных растворах ацетилацетона методами колебательной спектроскопии и неэмпирических расчетов <i>А. Жумабаев, Х. А. Хушвактов, А. А. Абсанов, Б. Б. Худайкулов, У. А. Холикулов, А. М. Норкулов</i>	1663

CONTENTS

Vol. 88, No. 10, 2024

Physics of magnetic fluids and composite materials based on them

Features of magnetic susceptibility of a ferrofluid with a non-magnetic filler <i>Yu. I. Dikansky, D. V. Gladkikh, D. S. Dorozhko, A. V. Kurnev</i>	1508
Light absorption and light scattering in magnetic fluids with different aggregative stability <i>C. V. Yerin, V. I. Vivchar</i>	1513
Testing theoretical models on experimental data of magnetization of magnetopolymer composites <i>D. I. Radushnov, A. Yu. Solovyova, E. A. Elfimova, A. V. Chernyshov, A. R. Zakinyan, S. A. Kunikin</i>	1519
Influence of gyromagnetic effects on magnetization of magnetic liquids <i>A. N. Tyatyushkin</i>	1525
Electroconductivity of silicone-based elastomer filled with magnetically hard particles <i>A. V. Bakhtiarov, G. V. Stepanov, D. A. Lobanov, D. A. Semerenko, P. A. Storozhenko</i>	1530
Magneto-optical effect in magnetic emulsions with deformable submicron droplets <i>S. S. Belykh, C. V. Yerin, I. V. Alferiev</i>	1538
Deformation of magnetic active elastomers in magnetic field <i>G. V. Stepanov, P. A. Storozhenko</i>	1544
Controlled circuit with a capacitive cell based on magnetodielectric fluid <i>V. M. Kozhevnikov, I. Yu. Chuenkova, Yu. A. Larionov</i>	1551
Magnetization features of small multi-core particles: theory and computer simulations <i>E. V. Grokhotova, A. Yu. Solovyova, E. A. Elfimova</i>	1557
Texturing of the magnetic nanoparticle easy axes during freezing of a magnetic suspension under the presence of an external field <i>A. O. Ivanov, A. Yu. Solovyova, I. M. Subbotin, E. A. Elfimova</i>	1564
Influence of the number of granules on the magnetization of multi-core particles <i>S. A. Sokolsky, A. Yu. Solovyova, E. A. Elfimova, A. O. Ivanov</i>	1570
Magnetization dynamics of a suspension of non-interacting magnetic particles under the presence of static uniform magnetic field <i>A. O. Ivanov, I. M. Subbotin</i>	1577
Using magnetic composites to create controlled photon crystals <i>A. E. Postelga, S. V. Igonin, J. A. Agapova</i>	1584

Microfluidics and ferrohydrodynamics of magnetic colloids

Features of the formation of a labyrinth structure in thin layers of magnetic fluids in a constant electric field <i>E. S. Beketova, V. D. Mkrtchyan, Yu. I. Dikansky</i>	1594
Study of electroconvection in magnetic fluids by dynamic light scattering <i>C. V. Yerin, I. V. Eskova</i>	1602

Formation and dynamics of droplets in a magnetic fluid in microchannels in an inhomogeneous magnetic field of ring magnet	
<i>D. A. Kalyuzhnaya, E. A. Sokolov, G. A. Zhukov, P. A. Ryapolov</i>	1607
On the problem of magneto-induced circulations in thrombosed channels	
<i>A. Yu. Musikhin, A. Yu. Zubarev</i>	1614
Heat transfer and vapor bubble formation during boiling of magnetic fluid on a single vapor formation center in an alternating magnetic field	
<i>A. Ya. Simonovsky, A. R. Zakinyan</i>	1621
Shape of magnetic fluid surface near magnetic bodies in constant and alternating magnetic field	
<i>A. Ya. Simonovsky, A. R. Zakinyan</i>	1626
Dynamics of rising of an air bubble in a magnetic fluid shell in a magnetic field	
<i>A. Ya. Simonovsky, A. R. Zakinyan</i>	1632
Dynamics of floating droplets of magnetic liquid in glycerin in a flat channel under the influence of a magnetic field	
<i>E. A. Sokolov, D. A. Kalyuzhnaya, A. A. Pribylov, R. E. Politov, P. A. Ryapolov</i>	1639
Motion of a thin layer of magnetic fluid near a magnetizing body in a homogeneous magnetic field	
<i>O. A. Sharova, D. A. Pelevina, V. A. Naletova</i>	1644
Study of the dynamics of model magnetic disperse media under magnetic influence	
<i>E. V. Bondar, E. V. Shel'deshova, I. A. Shabanova, P. A. Ryapolov</i>	1651
Regularities and mechanisms of composition influence on magnetic and nonlinear electrical characteristics of La-Sr manganites with combined substitution for manganese	
<i>V. K. Karpasyuk, A. G. Badelin, I. M. Derzhavin, S. Kh. Estemirova, D. I. Merkulov</i>	1657
Study of hydrogen-bonded complexes in aqueous solutions of acetylacetone using vibrational spectroscopy and ab initio calculations	
<i>A. A. Jumabaev, H. A. Hushvaktov, A. A. Absanov, B. B. Khudaykulov, U. A. Holikulov, A. M. Norkulov</i>	1662

Физика магнитных жидкостей и композитных материалов на их основе

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **К. В. Ерин**

УДК 537.9:532.696:544.774.4:538.955

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ С НЕМАГНИТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

© 2024 г. Ю. И. Диканский¹, Д. В. Гладких¹, *, Д. С. Дорожко¹, А. В. Курнев¹

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

*E-mail: gladkikhdy@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Экспериментально исследованы особенности магнитной восприимчивости магнитной жидкости с немагнитным наполнителем. Установлено, что зависимость магнитной восприимчивости от концентрации немагнитного наполнителя имеет особенности. Объяснение обнаруженных эффектов основано на предположении о влиянии поверхностных сил на процессы релаксации магнитного момента магнитных частиц. Также обнаружено, что зависимости магнитной восприимчивости магнитной жидкости с немагнитным наполнителем от величины внешнего магнитного поля отличаются от аналогичных зависимостей для магнитной жидкости без наполнителя.

Ключевые слова: магнитная жидкость, магнитная восприимчивость, пористая среда, процессы релаксации магнитного момента

DOI: 10.31857/S0367676524100016, **EDN:** DUCMKY

ВВЕДЕНИЕ

Насыщенная жидкостью пористая среда представляет собой материал, в котором жидкость заполняет поры твердой матрицы, и широко встречается как в природе (например, цитоплазма, внутренние органы тела человека и пищевые продукты), так и в технике (например, горные породы, полимеры, древесина, бетон и почва). Изучению физических свойств подобных систем посвящено очень большое количество экспериментальных и теоретических работ, например [1–5].

В технике и физико-химической технологии достаточно часто оказывается, что жидкости, которыми насыщены пористые среды, представляют собой коллоиды. Физические свойства таких систем зависят от содержания и свойств насыщающей пористые среды жидкости. Исследование происходящих в этом случае процессов осложняется необходимостью учета поверхностных эффектов, в результате чего свойства жидкости из-за взаимодействия с поверхностью пор отличаются от свойств объемной жидкости. Экспериментально было установлено, что наличие микро- и наноразмерных пор в пористой среде может приводить к значительному изменению физических свойств систем: например, изменению объема [6, 7], механической жесткости [8, 9], вязкости жидкости [10–13]. В последние годы было проведено несколько теоретических исследований для характеристики поверхностных эффектов насыщенных пористых сред, например [14–19].

Практически все проведенные экспериментальные и теоретические исследования были осуществлены для жидкостей и коллоидов со слабыми магнитными свойствами. Это привело к тому, что основное внимание исследователей сосредоточилось на механических и электрических свойствах таких систем. Однако большой интерес представляют исследования при использовании в качестве дисперсной среды магнитных коллоидов и их композитов, изучению физических свойств которых до сих пор уделяется много внимания, например [20–22]. Исследование особенностей намагничивания и процессов релаксации в таких средах является очень важным вопросом, так как эти данные необходимы для разработки конкретных приложений. Поверхностные эффекты являются одним из факторов, которые должны значительно влиять на кинетику намагничивания таких систем. Учет этого фактора становится особенно важным при намагничивании тонких слоев магнитного коллоида, ограниченного твердыми стенками или при заполнении им пористых матриц. Исследований, посвященных изучению этого вопроса, к настоящему времени проведено очень немного. Ранее [23–25] нами уже проводились исследования, посвященные изучению влияния хорошо развитой межфазной поверхности на процессы намагничивания магнитных коллоидов на основе керосина.

Данная работа является продолжением начатых ранее исследований: представлены результаты исследования зависимостей магнитной восприимчивости образца от объемного содержания немагнитного наполнителя без и при дополнительном воздействии внешнего постоянного магнитного поля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования была использована однородная магнитная жидкость (МЖ) типа магнетит в керосине, стабилизированная олеиновой кислотой (объемная концентрация магнетита 14 %, плотность 1403 кг/м³, намагниченность насыщения 37.1 кА/м, средний размер частиц магнетита 12.6 нм). Далее в данный образец магнитной жидкости засыпался немагнитный наполнитель. В качестве немагнитного наполнителя использовался белый электрокорунд для пескоструйных аппаратов по ТУ 23.99.15-001-64290490-2017 фракции 40—50 мкм.

Измерение магнитной восприимчивости осуществлялось мостовым методом [26] на частоте 320 Гц. Измерительная установка состояла из измерительного соленоида, двухслойная обмотка которого нанесена на кварцевую трубку, длина которой в 30 раз превышает ее диаметр. Внутри измерительного соленоида соосно ему располагался кварцевый цилиндрический контейнер для образца. Кроме того, с целью исключения влияния температурных колебаний на величину индуктивности и добротности измерительного соленоида осуществлялось его термостатирование, путем прокачивания воды через охлаждающую рубашку при температуре 293 К. Измерения индуктивности и добротности соленоида проводились с помощью прецизионного моста LCR-819 с погрешностью, не превышающей 0.1 %, амплитуда измерительного поля не превышала 20 А/м. Эффективная величина действительной части магнитной восприимчивости рассчитывалась по изменению индуктивности соленоида при внесении в него образца: $\chi'_{\text{eff}} = \frac{L - L_0}{L_0}$, где L_0 и L — индуктивность соленоида при пустой и заполненной ячейках соответственно. Абсолютные значения восприимчивости χ' определялись путем учета коэффициента заполнения A измерительного соленоида ($\chi' = A\chi'_{\text{eff}}$) [26]. Его значение определяется соотношением размеров и формы образца и катушки и их взаимным расположением

$$A = \frac{\int_{V_1} H^2 dV}{\int_{V_2} H^2 dV} = 22,$$

где H — напряженность магнитного поля соленоида, V_1 — объем образца, V_2 — объем магнитного поля соленоида.

Внешнее магнитное поле создавалось кубической катушкой с пятисекционной обмоткой [27], с отношением числа витков в секциях 19:4:10:4:19. Неоднородность создаваемого намагничивающей системой поля в месте расположения витков измерительной ячейки не превышала 0.3 %.

Изменение концентрации немагнитного наполнителя в МЖ производилось путем последовательного порционного (по 0.5 см³) добавления электрокорунда в контейнер с образцом МЖ; после каждого добавления образец тщательно перемешивался для обеспечения однородности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно теории Ланжевена [28] намагниченность магнитной жидкости в области слабых полей может быть представлена в виде:

$$M = M_s \varphi_m \frac{\xi}{3} = \frac{\mu_0 m \varphi_m M_s H}{3kT}, \quad (1)$$

где M_s — намагниченность насыщения магнетита, ξ — параметр Ланжевена, φ_m — концентрация магнитной фазы, μ_0 — магнитная постоянная, H — напряженность внешнего поля, m — магнитный момент частицы, k — постоянная Больцмана, T — температура.

В этом случае для начальной магнитной восприимчивости $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H}$ имеем:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 m \varphi_m M_s}{3kT}. \quad (2)$$

Начальная концентрация магнитной фазы определяется как $\varphi_{m0} = \frac{V_m}{V}$, где V — исходный объем магнитной жидкости, V_m — объем магнитной фазы.

Добавление в магнитную жидкость немагнитного наполнителя приводит к изменению концентрации магнитной фазы. Потому $\varphi_m = \frac{V_m}{V + V_{\text{пор}}}$, где $V_{\text{пор}}$ — объем немагнитного наполнителя.

В результате для магнитной восприимчивости получается выражение:

$$\chi = \frac{\mu_0 m M_s}{3kT} \frac{\varphi_{m0} V}{V + V_{\text{пор}}} = \frac{\mu_0 m M_s \varphi_{m0}}{3kT} (1 - \delta), \quad (3)$$

где $\delta = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V}$ — объемная концентрация немагнитного наполнителя.

Добавление в магнитную жидкость немагнитного наполнителя при небольших концентрациях последнего подобно разбавлению жидкостью носителем (керосином). В этом случае, как следует из выражения (2), зависимость магнитной восприимчивости от концентрации магнитной фазы должна носить

линейный характер, а от объема немагнитного наполнителя — в соответствии с выражением (3).

В рамках дебаевской теории поляризации [26], при условии малых величин диссипативных потерь в исследуемой МЖ, отличие действительной части комплексной магнитной восприимчивости, измеренной в переменном поле, от магнитной восприимчивости, измеренной в постоянном поле, незначительно. Это отличие определяется множителем, зависящим от частоты переменного поля и времени релаксации магнитного момента: $\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} = A_\omega \chi$.

Значение коэффициента A_ω , рассчитанное для частоты 320 Гц, с использованием оценок значений τ близко к единице. Это позволяет провести сопоставление экспериментальных результатов измерения восприимчивости магнитной жидкости при добавлении немагнитного наполнителя в теоретические зависимости, определяемые выражениями (2) и (3).

Результаты проведенных экспериментальных исследований магнитной восприимчивости образца магнитной жидкости при добавлении немагнитного наполнителя представлены на рис. 1 (кривая 1) и 2 (кривая 1). Для сравнения на этих рисунках приведены теоретические зависимости восприимчивости от объемной концентрации немагнитного наполнителя δ , согласно выражению (3), (рис. 1, кривая 2) и от концентрации магнитной фазы, согласно выражению (2), (рис. 2, кривая 2). Как видно из рисунков экспериментальные результаты качественно согласуются с теоретическими зависимостями. Однако при определенном объемном содержании немагнитного наполнителя наблюдается расхождение

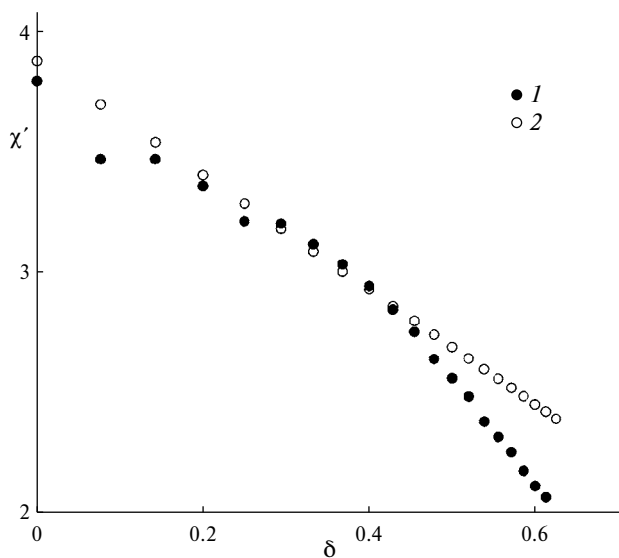


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости образца МЖ ($\varphi_{m0} = 14\%$) от объемной концентрации немагнитного наполнителя: 1 — эксперимент, 2 — теоретическая зависимость (в соответствии с формулой (3)).

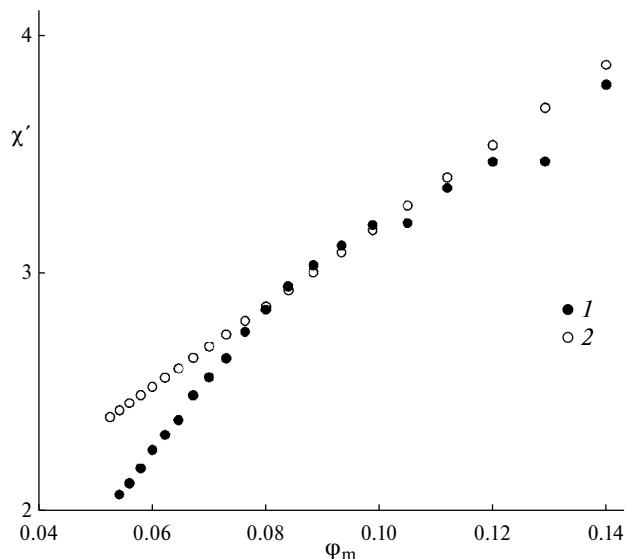


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости образца от концентрации магнитной фазы: 1 — эксперимент, 2 — теоретическая зависимость (в соответствии с формулой (2)).

экспериментальных и теоретических значений магнитной восприимчивости, которое усиливается с ростом объема добавленного наполнителя.

Хорошо известно [10, 13], что физические свойства жидкостей вблизи твердой поверхности изменяются в связи с существованием связанного состояния. При этом перестраиваются межмолекулярные связи в структуре жидкости под действием поля поверхностных сил. В результате свойства жидкости вблизи межфазной поверхности «твердое тело — жидкость» значительно отличаются от свойств жидкости в объеме. Одним из физических параметров, который изменяется в этом случае, является вязкость. Как было показано в [25], это может приводить к значительному изменению времени релаксации магнитных частиц в образце МЖ.

При последовательном увеличении объемного содержания немагнитного наполнителя, с одной стороны, площадь межфазной поверхности увеличивается, а с другой стороны, уменьшается расстояние между частицами магнетита и твердой поверхностью, и все большее количество магнитных частиц оказывается подвержено действию поверхностных сил. В результате их время релаксации увеличивается, что должно приводить к уменьшению магнитной восприимчивости. При малых объемных концентрациях немагнитного наполнителя эти эффекты практически не оказывают влияния на величину магнитной восприимчивости. Однако, начиная с определенного значения объемной концентрации наполнителя ($\delta \sim 0.5$), они становятся существенными и определяют уменьшение восприимчивости.

Также были проведены исследования зависимости магнитной восприимчивости магнитной жидкости с различным объемным содержанием немагнитного наполнителя от величины дополнительно приложенного внешнего постоянного магнитного поля, направленного вдоль контейнера с образцом и сонаправленного с измерительным полем. Как оказалось, для однородной магнитной жидкости зависимость $\chi'_{\text{eff}}(H)$ носила монотонно убывающий характер (рис. 3, кривая 1). При последовательном увеличении объемного содержания немагнитного наполнителя на данной зависимости появлялся максимум, положение которого практически не зависело от величины напряженности магнитного поля (рис. 3, кривые 2—4). Также было обнаружено, что увеличение объемной концентрации наполнителя приводит к уменьшению относительной величины максимума на зависимости восприимчивости от напряженности магнитного поля. Когда объемная концентрация немагнитного наполнителя превышала определенное значение ($\delta > 0.5$) максимум на зависимости $\chi'_{\text{eff}}(H)$ исчезал, и она снова становилась монотонно убывающей (рис. 3, кривые 5 и 6).

Появление максимума на зависимости $\chi'_{\text{eff}}(H)$ и его последующее исчезновение при последовательном

увеличении объемного содержания немагнитного наполнителя можно объяснить следующим образом. Поскольку размеры микрочастиц электрокорунда значительно превосходят размеры магнитных частиц магнитной жидкости, то магнитная жидкость может рассматриваться как сплошная намагничивающаяся среда, а помещаемые в нее частицы электрокорунда в магнитном поле ведут себя как магнитные дырки. При воздействии внешнего магнитного поля микрочастицы электрокорунда, приобретали магнитный момент, направленный противоположно приложенному магнитному полю. Благодаря этому при небольших концентрациях частиц электрокорунда происходило их объединение в цепочечные структуры, выстроенные вдоль магнитного поля. В результате размагничивающий фактор исследуемого образца в направлении измерительного поля уменьшался, что приводило к увеличению магнитной восприимчивости (рис. 3, кривые 2—4). При больших концентрациях микрочастиц электрокорунда последние из-за своего количества уже не могли формировать протяженные структуры в направлении магнитного поля. В результате магнитная восприимчивость образца снова становилась монотонно убывающей при увеличении напряженности внешнего магнитного поля (рис. 3, кривые 5 и 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что магнитная восприимчивость магнитной жидкости с немагнитным наполнителем существенно зависит от объемного содержания наполнителя. Начиная с определенного значения объемной концентрации наполнителя, необходимо учитывать влияние на процессы релаксации магнитного момента частиц магнетита в магнитной жидкости поверхностных сил, действие которых приводит к более значительному изменению магнитной восприимчивости. Кроме того, было установлено, что отличие зависимостей магнитной восприимчивости от напряженности внешнего магнитного поля для однородной магнитной жидкости и с наполнителем также определяется объемной концентрацией немагнитного наполнителя.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRN-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Darcy H.* Les Fontaines Publiques De La Ville De Dijon (The Public Fountains of the City of Dijon). Paris: Dalmont, 1856.
2. *von Terzaghi K.* // Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss. 1923. V. 132. P. 125.
3. *Biot M.A.* // J. Appl. Phys. 1941. V. 12. P. 155.
4. *Nedjar B.* // J. Mech. Phys. Solids. 2013. V. 61. P. 537.

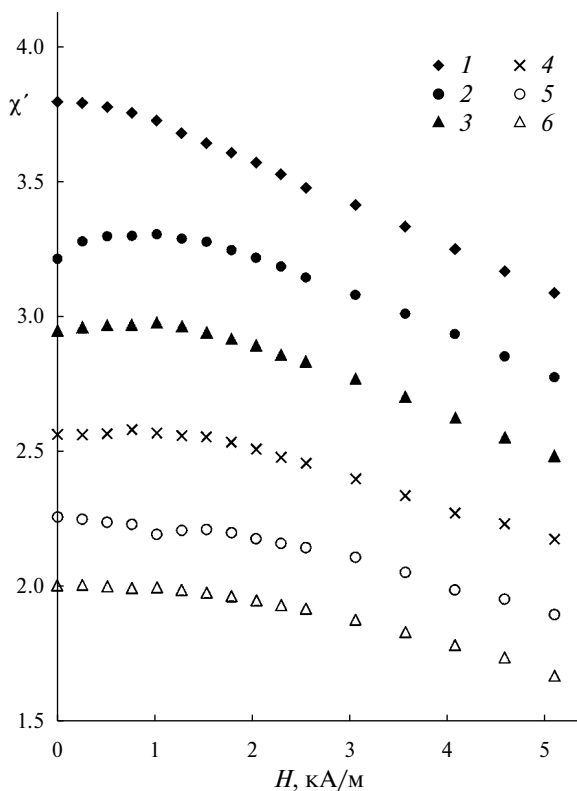


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости МЖ от напряженности внешнего поля при различной объемной концентрации немагнитного наполнителя: 1 — $\delta = 0$ (МЖ без наполнителя), 2 — $\delta = 0.25$, 3 — $\delta = 0.4$, 4 — $\delta = 0.5$, 5 — $\delta = 0.57$, 6 — $\delta = 0.625$.

5. *Cheng A.H.-D.* Poroelectricity. Springer, 2016. 878 p.
6. *Cui X., Bustin R.M.* // AAPG Bull. 2005. V. 89. P. 1181.
7. *Espinoza D.N., Vandamme M., Pereira J.-M. et al.* // Int. J. Coal Geol. 2014. V. 134. P. 80.
8. *Ducloué L., Pitois O., Goyon J. et al.* // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 5093.
9. *Style R.W., Boltyanskiy R., Allen B. et al.* // Nature Phys. 2014. V. 11. P. 82.
10. *Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M.* Surface forces. NY.: Plenum Press, 1987.
11. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др.* Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. 288 с.
12. *Муллер В.М., Сергеева И.П., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 4. С. 718.
13. *Zhengming Yang.* // Geofluids. 2018. V. 2018. Art. ID9542152.
14. *Style R.W., Wettlaufer, J.S., Dufresne E.R.* // Soft Matter. 2015. V. 11. P. 672.
15. *Mancarella F., Style R.W., Wettlaufer J.S.* // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 2744.
16. *Cai S., Suo Z.* // J. Mech. Phys. Solids. 2011. V. 59. P. 2259.
17. *Hong W., Zhao X., Zhou J., Suo Z.* // J. Mech. Phys. Solids. 2008. V. 56. P. 1779.
18. *Xin Chen, Fei Ti, Moxiao Li et al.* // J. Mech. Phys. Solids. 2021. V. 151. Art. No. 104392.
19. *Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С., Халаимов Д.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 985; *Agrafonov Yu.V., Petrushin I.S., Khalaimov D.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 820.
20. *Гареев К.Г., Непомнящая Э.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 990; *Gareev K.G., Nepomnyashchaya E.K.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 904.
21. *Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343; *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
22. *Белых С.С., Ерин К.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 962; *Belykh S.S., Yerin C.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No 7. P. 878.
23. *Dikansky Yu.I., Gladkikh D.V., Shevchenko A.Yu., Sidelnikov A.A.* // Magnetohydrodynamics. 2014. V. 50. No.1. P. 27.
24. *Gladkikh D.V., Dikansky Yu.I., Ispiryan A.G.* // Magnetohydrodynamics. 2018. V. 54. No. 1—2. P. 15.
25. *Gladkikh D.V., Dikansky Yu.I.* // Current Appl. Phys. 2019. V. 19. P. 1436.
26. *Майоров М.М.* // Магнит. гидродинамика. 1979. № 2. С. 21.
27. *Кифер И.И.* Испытания ферромагнитных материалов. М., Л.: Госэнергоиздат, 1962. 544 с.
28. *Шлиомис М.И.* // УФН. 1974. Т. 112. № 3. С. 427.

Features of magnetic susceptibility of a ferrofluid with a non-magnetic filler

Yu. I. Dikansky¹, D. V. Gladkikh^{1, *}, D. S. Dorozhko¹, A. V. Kurnev¹

¹North-Caucasus Federal University, Stavropol 355017, Russia

*e-mail: dgladkikh@ncfu.ru

We presented the results of an experimental study of the features of the magnetic susceptibility of a magnetic fluid with a non-magnetic filler. It is established that the dependence of magnetic susceptibility on the concentration of non-magnetic filler has features. The explanation of the detected effects is based on the assumption of the influence of surface forces on the relaxation processes of the magnetic moment of magnetic particles. It was also found that the dependences of the magnetic susceptibility of a magnetic fluid with a non-magnetic filler on the magnitude of the external magnetic field differ from similar dependences for a magnetic fluid without a filler.

Keywords: magnetic fluid, magnetic susceptibility, porous medium, magnetic moment relaxation processes.

УДК 535.361.1:544.77.032.12

ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

© 2024 г. К. В. Ерин¹ *, В. И. Вивчарь¹

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

*E-mail: exiton@inbox.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Исследованы оптические эффекты дихроизма, статического рассеяния и ослабления света при воздействии магнитного поля в магнитных жидкостях типа магнетит в керосине со средним размером частиц 6.7 и 13.7 нм. Обнаружены существенные отличия, как в величине эффектов, так и в их спектральном поведении, которые могут быть связаны с образованием в образце с более крупными частицами агрегатов, существенным образом меняющих оптические свойства системы. Возникновение агрегатов под действием поля подтверждено методом динамического рассеяния света.

Ключевые слова: магнитная жидкость, рассеяние света, ослабление света, магнитооптические эффекты, агрегаты частиц магнетита

DOI: 10.31857/S0367676524100025, **EDN:** DTSKOO

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования показывают, что в магнитных жидкостях могут содержаться агрегаты наночастиц различного типа [1–4]. Такие агрегаты могут возникать как спонтанно, за счет различных взаимодействий между наночастицами, так и под действием внешнего магнитного поля. Наличие агрегатов может существенно менять физические свойства системы [1,2,5,6].

Влияние агрегатов на оптические свойства магнитных жидкостей исследуется с 1970-х гг. Одной из первых стала работа [7], в которой по возникновению анизотропного рассеяния света были обнаружены агрегативные структуры в магнитной жидкости в магнитном поле. В дальнейшем помимо рассеяния света для обнаружения больших и малых агрегатов коллоидных частиц и исследования структур в магнитных жидкостях широко использовался эффект изменения прозрачности [8,9], динамическое рассеяние света [10,11], а также двойное лучепреломление и дихроизм [12,13]. Одновременно с исследованиями агрегатов был накоплен большой массив экспериментальных фактов и построены теории оптических эффектов в магнитных жидкостях, не склонных к образованию агрегатов, в том числе учитывающие наличие у магнитных наночастиц суперпарамагнитных свойств [14,15]. Разделение вкладов в оптический эффект, вызываемых отдельными наночастицами и агрегатами, вызывает известные трудности, связанные с полидисперсностью

образцов [16], а также тем, что агрегаты, как правило, не обладают спонтанной намагниченностью в отсутствие поля [17]. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей оптических эффектов, обусловленных рассеянием и ослаблением света, в близких по составу и концентрации магнитных жидкостях, но при этом отличающихся степенью агрегативной устойчивости. Комплексные исследования рассеяния света и изменения прозрачности хорошо зарекомендовали как себя для магнитных жидкостей с наночастицами магнетита [18], так и для композитных сред на их основе [19,20].

В настоящей работе мы представляем результаты экспериментальных исследований статического и динамического рассеяния света, а также спектров пропускания двух образцов магнитных жидкостей, один из которых обладает высокой устойчивостью к образованию агрегатов, а другой склонен к их возникновению в достаточно малых полях.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Были произведены измерения двух исходных магнитных жидкостей типа магнетит в керосине с дисперсным составом. Образец № 1 (производитель НИПИ «Газпереработки», г. Краснодар) исходная объемная концентрация магнетита концентрация 15 %, средний радиус частиц магнетита 6.7 нм. Образец № 2 (производитель НТЦ «Магнитные жидкости»,

г. Наро-Фоминск), исходная объемная концентрация магнетита 10 %, средний радиус частиц магнетита 13.7 нм. Объемная концентрация определялась по измерениям плотности исходных образцов. Из двух исходных магнитных жидкостей путем разбавления были получены несколько образцов с концентрациями от 0.01 до 0.5 %.

Исследовались следующие оптические параметры образцов: спектры пропускания и их изменение под действием магнитного поля, спектры параметра дихроизма Δk . Для измерения эффектов ослабления света и дихроизма использовался эллипсометрический комплекс «ЭЛЛИПС-1891» в режиме спектрофотометра. Магнитное поле создавалось электромагнитом, установленным на столике для образца в эллипсометре. Образец магнитной жидкости помещался в стеклянную прямоугольную кювету толщиной от 1 до 5 мм в зависимости от концентрации, и производились измерения падающего I_0 и прошедшего I света, далее автоматически с помощью программного обеспечения *Spectr* производился расчет светопропускания по формуле

$$T = I/I_0. \quad (1)$$

Для исследования явления дихроизма образец в кювете толщиной 5 мм помещали на предметный столик эллипсометра в область однородного магнитного поля. Свет, поляризованный под углом 45° к вертикали, проходил через слой магнитной жидкости. Магнитное поле создает в магнитном коллоиде одноосную оптическую анизотропию, в результате световой луч, прошедший перпендикулярно оптической оси становится эллиптически поляризованным. В технике эллипсометрии состояние поляризации принято описывать при помощи эллипсометрических углов Δ и ψ . За счет дихроизма коэффициенты ослабления света для состояний поляризации, параллельных и перпендикулярных направлению поля, будут отличаться, что позволяет определять основной параметр дихроизма через измерение эллипсометрического угла ψ . Расчет параметра дихроизма Δk осуществляли по формуле:

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

где $k_{\parallel}$ и $k_{\perp}$ — показатели ослабления света для лучей, поляризованных параллельно и перпендикулярно полю, λ — длина волны падающего света, l — толщина слоя магнитной жидкости.

Образцы также исследовали методом динамического и статического рассеяния света. Для измерения рассеянного света использовали спектрометр динамического и статического рассеяния света *Photocor Complex*. Проводили измерения статического и динамического рассеяния света на угол 90° . Определяли распределение частиц по вкладу в интенсивность рассеянного света $G(r)$, а также измеряли зависимость изменения интенсивности рассеянного света от напряженности внешнего магнитного поля.

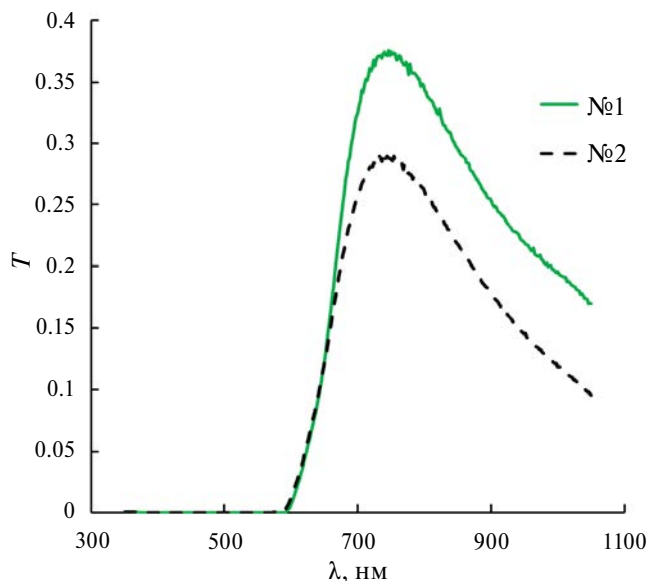


Рис. 1. Спектры пропускания образцов № 1 и № 2 одинаковой концентрации 0.5 % в кюветах одинаковой толщины.

На рис. 1 показаны спектры пропускания двух образцов магнитных жидкостей с одинаковой концентрацией твердой фазы 0.5 % без воздействия магнитного поля в кювете толщиной 1 мм. Спектры светопропускания для двух образцов одинаковой концентрации имеют схожий характер, но светопропускание в образце № 2 заметно меньше, чем в образце № 1. Характерной особенностью спектров пропускания магнитных жидкостей с магнетитовыми частицами является наличие выраженного максимума прозрачности в области 740—750 нм.

Действие магнитного поля на агрегативно неустойчивую магнитную жидкость может приводить к появлению агрегатов частиц размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Наличие таких агрегатов даже в небольшой концентрации должно кардинально изменить оптические свойства системы. Мы исследовали влияние агрегатов на ослабление и рассеяние света под действием магнитного поля в магнитных жидкостях, устойчивых и неустойчивых к агрегированию.

На рис. 2 представлены изменения спектров пропускания образцов № 1 и № 2 с концентрацией 0.1 % в кювете толщиной 2 мм при воздействии магнитного поля. В образце № 1 изменение спектров пропускания незначительное и не превышает 10 % в поле 20 кА/м. При этом в образце № 2 максимальное значение светопропускания уменьшается более чем в 2 раза при воздействии такого же поля и при этом максимум пропускания в области 740—750 нм практически исчезает.

Результаты измерения параметра дихроизма Δk как функции длины волны при различных значениях напряженности поля представлены на рис. 3.

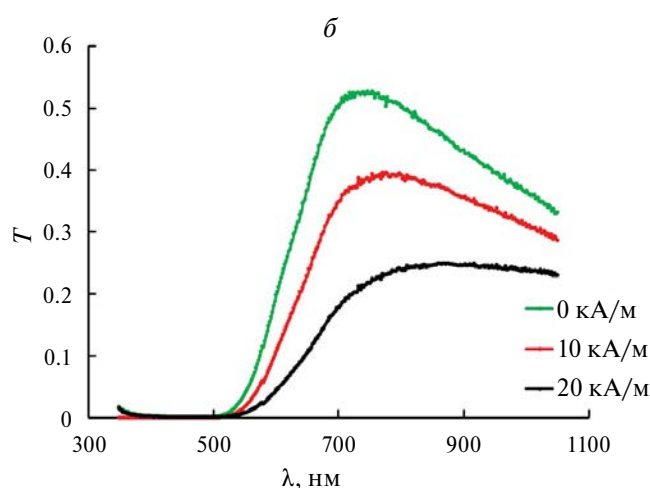
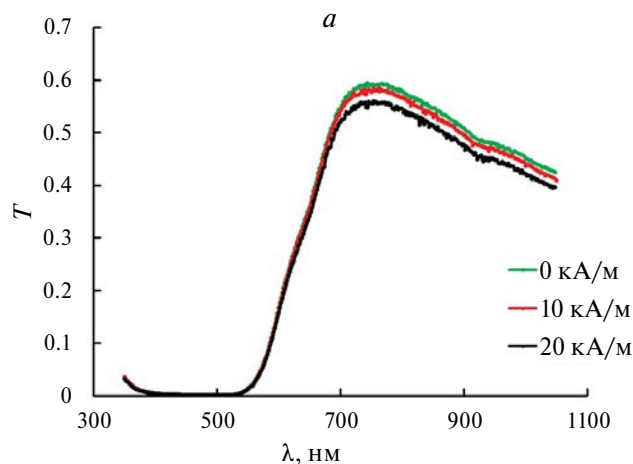


Рис. 2. Изменение спектра пропускания образца № 1 (а) и образца № 2 (б) при воздействии магнитного поля.

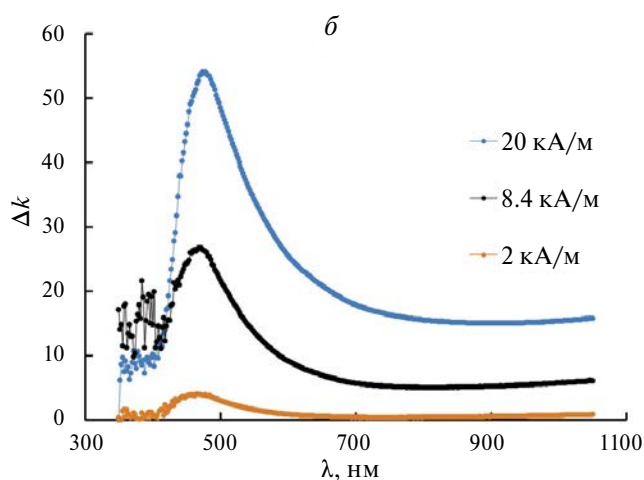
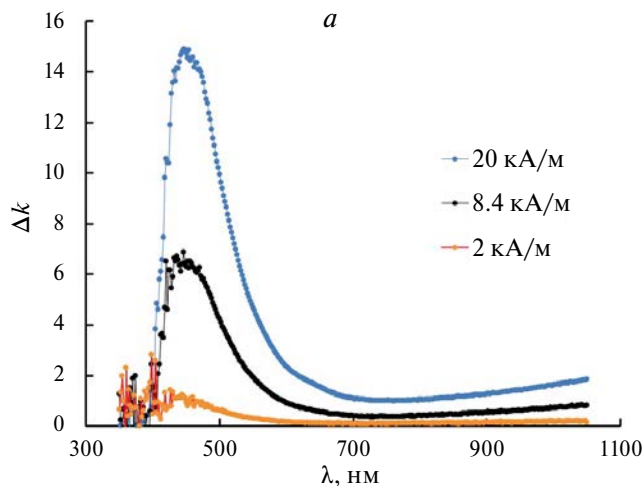


Рис. 3. Спектры эффекта дихроизма в образцах № 1 (а) и № 2 (б).

Главной особенностью данных спектров является наличие максимума в коротковолновой области спектра и минимума в области около 750 нм. Наличие минимума в спектре дихроизма хорошо коррелирует с наличием максимума в спектре пропускания магнитных коллоидов. При этом из графика видно, что в образце № 2 эффект в 3.5—4 раза больше, чем в образце № 1 при воздействии одинакового по величине поля. При воздействии поля изменения спектров дихроизма в образцах с различным размером частиц выглядят по-разному. В образце № 1 действие поля делает минимум в области 750 нм более выраженным и увеличивает амплитуду максимума в коротковолновой области, а в образце № 2 увеличение напряженности поля приводит к росту дихроизма в ближней ИК-области и практически полному исчезновению минимума в области 740—750 нм.

На рис. 4 представлены результаты измерения относительной интенсивности рассеянного света на угол 90° для образцов № 1 и № 2 с концентрацией

0.1 % в зависимости от величины магнитного поля. В образце № 1 влияние магнитного поля на интенсивность рассеянного света крайне незначительно,

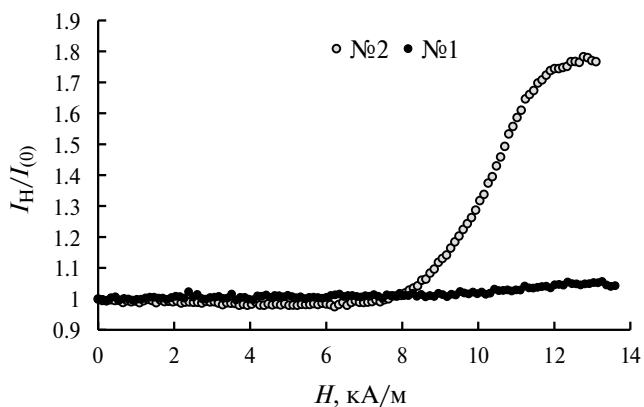


Рис. 4. Изменение интенсивности рассеянного света на угол 90° для образца № 1 и образца № 2 при воздействии магнитного поля.

в поле около 15 кА/м изменение не превышает 5 %. В образце № 2, начиная с 8 кА/м, наблюдается резкий рост интенсивности рассеянного света, в поле 15 кА/м интенсивность рассеянного света почти в два раза превышает первоначальную.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для коллоидов с малой концентрацией частиц прозрачность определяется на основе закона Бугера—Ламберта, согласно которому:

$$T = \exp(-\sigma nl). \quad (3)$$

Здесь $\sigma = \sigma_s + \sigma_a$ — сечение ослабления света отдельной частицей, складывающееся из сечения рассеяния σ_s и сечения поглощения света σ_a , n — числовая концентрация частиц. Сечение ослабления света для рэлеевских частиц $x = 2\pi r/\lambda \ll 1$ можно записать в виде [21, 22]

$$\sigma = \pi r^2 \left[4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \left(1 + \frac{x^2}{15} \left(\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right) \frac{\tilde{m}^4 + 27\tilde{m}^2 + 38}{2\tilde{m}^2 + 3} \right) \right\} + \frac{8}{3} x^4 \operatorname{Re} \left\{ \frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right\} \right], \quad (4)$$

где $\tilde{m} = \tilde{n}_2/\tilde{n}_k$ — относительный комплексный показатель преломления материала частиц и окружающей среды, n_k — показатель преломления керосина, n_2 — комплексный показатель преломления магнетита, r — радиус частиц магнетита. Первое слагаемое в формуле (4) описывает поглощение света частицей, а второе — рассеяние света. Эти вклады имеют различные зависимости от размера частицы. Сечение поглощения для рэлеевских частиц пропорционально объему частицы, а сечение рассеяния — квадрату объема. Из этого следует, что с увеличением размера частицы вклад рассеяния света растет быстрее поглощения. Необходимо учитывать, что в процессе агрегирования могут образовываться структуры, размер которых не соответствует рэлеевскому приближению. В этом случае для частиц произвольного размера сечения ослабления, рассеяния и поглощения света могут быть рассчитаны по теории Ми [21]. Результаты таких расчетов для частиц магнетита представлены на рис. 5 для длины волны 650 нм. Как видно из рисунка, для малых частиц магнетита радиусом до 25 нм преобладает поглощение света, поскольку сечение поглощения значительно превосходит сечение рассеяния. При размере частиц около 30 нм вклад рассеяния и поглощения становится сравним, а при дальнейшем возрастании размеров вклад рассеяния частиц становится определяющим в сечении ослабления света. Также необходимо отметить практически линейную зависимость сечения ослабления от размера частицы в двойном логарифмическом масштабе только до размеров около 25—30 нм. Это означает, что известная из оптики дисперсных систем зависимость $\sigma \sim \lambda^{-4}$

не выполняется для частиц магнетита размером уже в несколько десятков нанометров. Очевидно, что причиной этого является значительное поглощение света нанодисперсным магнетитом в видимой области, особенно это нужно учитывать в области 480—600 нм, в которой у магнетита выраженный максимум мнимой части комплексного показателя преломления [23]. С учетом этого различие прозрачности для образцов одинаковой объемной концентрации, но с различным размером частиц (рис. 1) выглядит вполне логичным, так как сечение ослабления света для наночастиц магнетита радиусом 6.7 и 13.7 нм отличаются почти на порядок. При этом числовая концентрация более крупных частиц будет меньшей при одинаковой объемной концентрации магнетита в образцах. Принимая во внимание закон Бугера—Ламберта, ожидаемое различие прозрачности может составлять 1.5—2.5 раза, что согласуется с результатами, представленными на рис. 1.

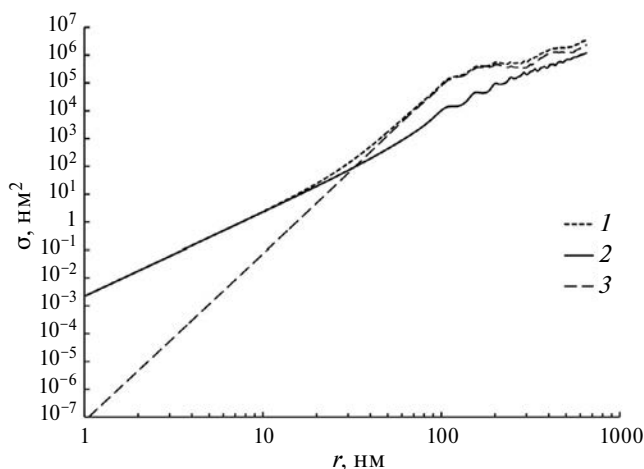


Рис. 5. Расчет сечений ослабления (1), рассеяния σ_s (2) и поглощения света σ_a (3) частицами произвольного размера по теории Ми.

Из рис. 5 видно, что сечение рассеяния очень сильно зависит от размера частиц. Для рэлеевских частиц $\sigma_s \sim r^6$, таким образом, изучение статического рассеяния света может успешно применяться для анализа агрегативной устойчивости магнитных жидкостей. С этой точки зрения отличия в характере рассеяния и ослабления света при воздействии поля, показанные на рис. 2б и 4б, могут быть объяснены агрегативной неустойчивостью образца № 2, в котором в полях свыше 8 кА/м происходит образование вытянутых вдоль поля агрегатов наночастиц и, как

следствие, рост рассеяния света и уменьшение светопропускания системы соответственно. В более устойчивом образце № 1 действие поля к значительному образованию агрегатов не приводит, поэтому изменения интенсивности рассеянного света и спектров пропускания в нем незначительны. Такие изменения могут быть интерпретированы изменением степени ориентационной упорядоченности несферических наночастиц магнетита под действием поля.

Появление в магнитном поле вытянутых вдоль направления поля агрегатов наночастиц оказывает существенное влияние и на эффекты оптической анизотропии в таких системах. Для света, поляризованного вдоль длинной оси агрегата, коэффициент ослабления света существенно увеличивается по мере вытяжения агрегата. Это приводит к значительному росту параметра дихроизма системы (см. рис. 3б). При этом в агрегативно устойчивой магнитной жидкости эффект дихроизма, как и хорошо изученный эффект двойного лучепреломления, объясняется ориентационным упорядочением несферических наночастиц магнетита под действием поля (рис. 3а). Особенно хорошо отличие в величине дихроизма в агрегативно устойчивой и неустойчивой магнитной жидкости заметно в области окна прозрачности (700—900 нм). Здесь величина эффектов в образце № 1 и № 2 отличается почти в 20 раз в поле одной и той же напряженности, при том, что в коротковолновой части видимого спектра отличие составляет примерно 4 раза.

Подтверждением возникновения агрегатов являются результаты исследования размеров частиц в образцах № 1 и № 2 методом динамического рассеяния света. В данном методе производится измерение коэффициентов поступательной диффузии и соответствующих им размеров частиц на основе анализа флуктуаций интенсивности рассеянного света [24].

На рис. 6 представлены распределения частиц по размерам в образцах № 1 и № 2 без поля и при воздействии поля напряженностью 9 кА/м, полученные методом динамического рассеяния света. В образце № 1 действие магнитного поля до 10—15 кА/м существенным образом не влияет на распределение частиц по размерам, что подтверждает его относительную агрегативную устойчивость. В образце № 2 при воздействии поля наблюдается существенное изменение распределения частиц по размерам со смещением максимума распределения в область более крупных частиц. Это является прямым доказательством наличия в образце № 2 агрегатов, возникающих при достижении некоторого критического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возникновение агрегатов в магнитной жидкости приводит к существенным изменениям комплекса оптических эффектов, связанных с рассеянием и поглощением света. Отличие возникает не только в величине эффектов или их полевых зависимостях, что было обнаружено ранее, но и в спектральных особенностях эффектов. Физический механизм влияния агрегатов на оптические эффекты в магнитных жидкостях связан с зависимостью сечения ослабления света от размера частицы. Расчеты по теории Ми показывают, что в отдельных наночастицах магнетита и малых агрегатах радиусом до 30—40 нм преобладает поглощение света. При размерах агрегатов свыше 60—70 нм ослабление света определяется в основном рассеянием света на них.

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

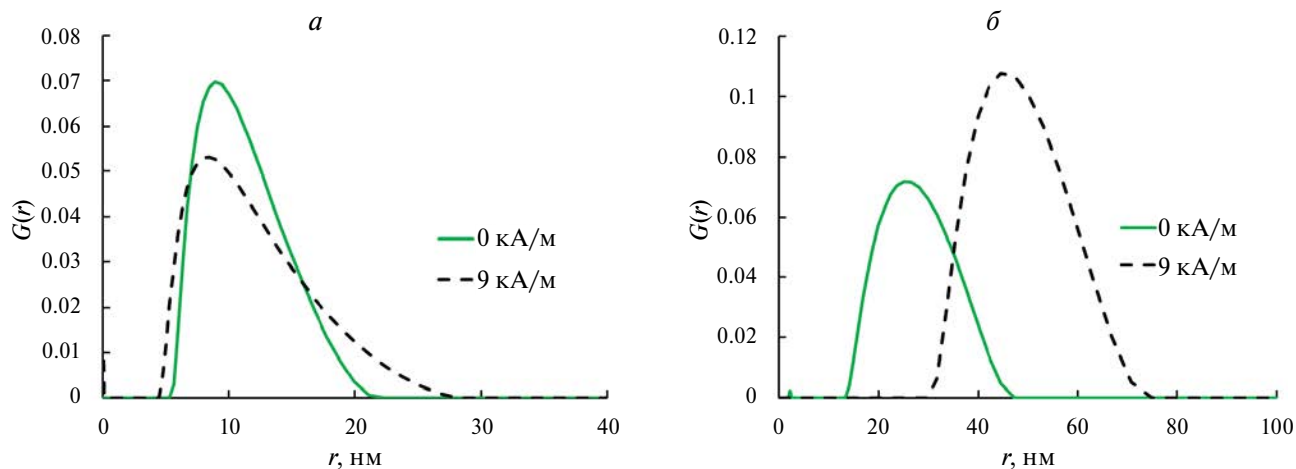


Рис. 6. Распределение частиц по размерам по вкладу в интенсивность рассеянного света в образце № 1 (а) и образце № 2 (б).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philip J. // Adv. Coll. Int. Sci. 2023. V. 311. Art. No. 102810.
2. Chikazumi S., Taketomi S., Chikazumi S. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 65. P. 245.
3. Mehta R.V., Rajesh Patel, Upadhyay R.V. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. Art. No. 195127.
4. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитная жидкость. М.: Мир, 1993. 272 с.
5. Диканский Ю.И., Гладких Д.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 8. С. 13; Dikanskij Yu.I., Gladkikh D.V. // Tech. Phys. 2006. V. 51. No. 8. P. 976.
6. Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закинян Р.Г. и др. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 2. С. 161; Dikanskij Yu.I., Vegera Zh.G., Zakinyan R.G. et al. // Colloid J. 2005. V. 67. No. 2. P. 134.
7. Hayes C.F. // J. Coll. Int. Sci. 1975. V. 52. No. 2. P. 239.
8. Mehta R.V., Upadhyay R.V., Patel R., Trivedi P. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289. P. 36.
9. Ерин К.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 9. С. 94; Erin K.V. // Tech. Phys. 2006. V. 51. No. 9. P. 1203.
10. Reed W., Fendler J.H. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. No. 8. P. 2914.
11. Ерин К.В. // Опт. и спектроск. 2016. Т. 120. № 2. С. 333; Erin K.V. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. No. 2. P. 320.
12. Jennings B.R., Xu M., Ridler P.J. // Proc. Royal Soc. A. 2000. V. 456. P. 891.
13. Di Z., Chen X., Pu S., Hu X., Xia Y. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. No. 21. Art. No. 211106.
14. Скибин Ю.Н., Чеканов В.В., Райхер Ю.Л. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 3. С. 949; Skibin Y.N., Chekanov V.V., Raikher Yu.L. // Sov. Phys. JETP. 1977. V. 45. No. 3. P. 496.
15. Hasmonay E., Dubois E., Bacri J.-C. et al. // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 5. P. 859.
16. Ерин К.В., Вивчарь В.И., Шевченко Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 315; Yerin C.V., Vivchar V.I., Shevchenko E.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 272.
17. Ерин К.В. // Опт. и спектроск. 2009. Т. 106. № 9. С. 945; Erin K.V. // Opt. Spectrosc. 2009. V. 106. No. 6. P. 858.
18. Иванова А.В., Никитин А.А., Абакумов М.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1580.
19. Белых С.С., Ерин К.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 962; Belykh S.S., Yerin C.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 878.
20. Белых С.С., Ерин К.В., Фурсова В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 333; Belykh S.S., Yerin C.V., Fursova V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 287.
21. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
22. Yerin C.V., Vivchar V.I., Belykh S.S. // Eurasian Phys. Tech. J. 2022. V. 19. No. 2. P. 86.
23. Ерин К.В. // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 4. С. 421; Yerin C.V. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. No. 4. P. 403.
24. Schärfl W. Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions. Heidelberg, Berlin: Springer, 2007. 200 p.

Light absorption and light scattering in magnetic fluids with different aggregative stability

C. V. Yerin¹*, V. I. Vivchar¹

¹North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

*e-mail: exiton@inbox.ru

The optical effects of dichroism, static scattering and light extinction of under the action of a magnetic field in magnetic fluids with an average particle size of 6.7 and 13.7 nm have been studied. Significant differences were found both in the magnitude of the effects and in their spectral behavior, which can be associated with the formation of aggregates in the sample with larger particles, which significantly change the optical properties of the system. The appearance of aggregates under the action of the field was confirmed by the method of dynamic light scattering.

Keywords: magnetic fluid, light scattering and light extinction, magneto-optical effects, aggregates of magnetite particles

УДК 537.621

ТЕСТИРОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ НАМАГНИЧИВАНИЯ МАГНИТОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2024 г. Д. И. Радушнов^{1, *}, А. Ю. Соловьева¹, Е. А. Елфимова¹, А. В. Чернышов²,
А. Р. Закинян², С. А. Куникин²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

*E-mail: dmitry.radushnov@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Исследованы магнитные свойства магнитополимерных композитных материалов. Выполнена верификация монодисперсной и бидисперсной теоретических моделей, учитывающих межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, с помощью экспериментальных данных. Установлено, что бидисперсное приближение дает возможность воспроизводить экспериментальные результаты для реальных полидисперсных композитов.

Ключевые слова: магнитополимерный композит, намагниченность, диполь-дипольное взаимодействие, ориентационное текстурирование, магнитное поле, магнитный момент, ось легкого намагничивания

DOI: 10.31857/S0367676524100036, **EDN:** DTMUJ

ВВЕДЕНИЕ

Магнитополимерные композитные материалы синтезируются искусственно, путем внедрения магнитных наночастиц в полимерную матрицу [1–3]. Одним из способов получения таких композитов является полимеризация магнитных жидкостей. Магнитные жидкости представляют собой устойчивые коллоидные суспензии магнитных наночастиц в жидком носителе [4]. Если процесс полимеризации проводить во внешнем магнитном поле, то в образующемся магнитополимерном композите формируется ориентационное текстурирование осей легкого намагничивания наночастиц, которое будет определять магнитные свойства композита. Создавая различное ориентационное текстурирование в таких материалах, можно синтезировать композиты с управляемыми, заранее заданными свойствами, что востребовано в высокотехнологичных разработках, включая биомедицинские и промышленные технологии [5–9].

В последние годы активно проводятся исследования свойств магнитополимерных композитов с различной структурой [10, 11]. Для прогнозирования поведения таких материалов, были предложены теории, моделирующие определенную ориентационную текстуру композита. Так, например, в теоретических

работах [12, 13] был рассмотрен случай параллельной взаимной ориентации осей легкого намагничивания наночастиц в композите; в статьях [14, 15] изучались свойства системы с изотропной ориентацией осей легкого намагничивания; в работах [16–19] были исследованы свойства композитов, ориентационное текстурирование осей легкого намагничивания которых формировалось под действием постоянного магнитного поля. Учет влияния межчастичных диполь-дипольных взаимодействий на формируемую ориентационную текстуру композита проведен в работе [18] для монодисперсной модели магнитного наполнителя, в работе [19] — для бидисперсной системы. В настоящей статье представлены результаты магнитных измерений образцов магнитополимерных композитов, которые были синтезированы в однородном магнитном поле различной величины; теории [18, 19] будут использованы для описания полученных экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для сопоставления с теоретическими моделями был получен композитный материал на основе полимерной эпоксидной смолы и наночастиц магнетита посредством замены жидкости носителя

классической магнитной жидкости на основе керосина на эпоксидную полимерную смолу. В эпоксидную смолу капельно вводилась керосиновая магнитная жидкость и под влиянием теплового и ультразвукового воздействия происходило их перемешивание, а также выпаривание керосина. Таким методом был получен однородный композит с одиночными наночастицами магнетита, равномерно распределенными по объему эпоксидной смолы. При воздействии внешнего магнитного поля, а также при последующей полимеризации данного композита однородность пространственного распределения частиц не нарушалась, а также не наблюдалось образование структур из частиц.

В эксперименте исследовался концентрационный ряд магнитополимерного композита с разными магнитными концентрациями. Для полимеризации в композит добавлялся отвердитель и после тщательного перемешивания состав помещался в кювету сферической формы. Полимеризация образца происходила во внешнем стационарном однородном магнитном поле, которое создавалось намагничивающей системой вибрационного магнетометра. Образец находился во внешнем магнитном поле до полной полимеризации, что составляло около 8 ч. За это время в системе устанавливалось равновесное ориентационное состояние, которое фиксировалось в результате полимеризации дисперсионной матрицы. Таким образом были получены образцы композита, полимеризованные в полях различной напряженности.

Дальнейшие измерения магнитных свойств полученных образцов были произведены при помощи вибрационного магнетометра. Так, были получены зависимости намагниченности от угла поворота образца относительно направления измерительного магнитного поля. Также были измерены кривые намагничивания образцов в двух ориентационных конфигурациях. В первом случае направление измерительного магнитного поля совпадало с направлением, которое имело магнитное поле в процессе полимеризации образца, во втором случае направления измерительного поля и поля полимеризации были перпендикулярны.

ТЕОРИЯ

Магнитный наполнитель композита моделировался системой однородно-намагниченных сферических однодоменных магнитных частиц с одноосной магнито-кристаллической структурой. В монодисперсном приближении все частицы имели одинаковый диаметр, в бидисперсном случае в системе содержались частицы двух размеров (мелкие и крупные). Предполагалось, что на первом этапе частицы могли вращаться и перемещаться, моделируя поведение дисперсии частиц в феррожидкости. Под воздействием внешнего магнитного поля h^p и вследствие межчастичных диполь-дипольных взаимодействий в системе

формировалась равновесная текстура осей легкого намагничивания, которая фиксировалась вместе с положением частиц для моделирования процесса полимеризации жидкости-носителя. Полученная текстура описывалась одночастичной функцией распределения осей легкого намагничивания в монодисперсном приближении и парной функцией распределения осей легкого намагничивания случайной крупной и мелкой частиц в бидисперсном случае. На втором этапе текстурованный образец с обездвиженными магнитными частицами помещался в постоянное магнитное поле h , направленное параллельно h^p . Намагничивание этой системы происходило за счет суперпарамагнитного неелевского механизма. При этом функция распределения, описывающая ориентационную текстуру ансамбля частиц, сформированная на первом этапе, сохранялась на втором этапе процесса. Основываясь на вириальном разложении функции распределения с точностью до первого порядка по восприимчивости Ланжевена χ_L в работах [18, 19] были выведены аналитические формулы намагниченности описанной выше системы обездвиженных частиц. Для монодисперсной системы формула намагниченности имеет вид [18]:

$$M = \frac{\rho m}{2R(\alpha^p, \sigma)} \left\{ \int_0^\pi \frac{P(\alpha^p, \sigma, \xi_1)}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \sin \xi_1 d\xi_1 \times \right. \\ \times \left[1 - \frac{\chi_L}{4R^2(\alpha^p, \sigma)} \left(\int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha^p, \sigma, \xi_2)}{\partial \alpha^p} \sin \xi_2 d\xi_2 \right)^2 \right] + \\ + \frac{\chi_L}{2} \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_2)}{\partial \alpha} \frac{\sin \xi_2}{P(\alpha, \sigma, \xi_2)} d\xi_2 \int_0^\pi \frac{P(\alpha^p, \sigma, \xi_1)}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \times \\ \times \left[\frac{\partial^2 P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha^2} - \frac{1}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \left(\frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \right)^2 \right] \sin \xi_1 d\xi_1 + \\ + \frac{\chi_L}{2R(\alpha^p, \sigma)} \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \frac{\partial P(\alpha^p, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha^p} \frac{\sin \xi_1}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} d\xi_1 \times \\ \times \left. \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha^p, \sigma, \xi_2)}{\partial \alpha^p} \sin \xi_2 d\xi_2 \right\}, \quad (1)$$

$$P(\alpha, \sigma, \xi_i) =$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp(\sigma t^2 + \alpha t \cos \xi_i) I_0(\alpha \sqrt{1-t^2} \sin \xi_i) dt, \quad (2)$$

$$R(\alpha^p, \sigma) = \frac{\sinh \alpha^p}{\alpha^p} \int_0^1 \exp(\sigma t^2) dt, \quad (3)$$

где $\chi_L = 8\lambda\phi$, $\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{\pi k_B T d^3}$ — параметр диполь-дипольного взаимодействия, μ_0 — магнитная проницаемость

вакуума, m — магнитный момент наночастицы, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, d — магнитный диаметр частицы, $\phi = \frac{\rho \pi d^3}{6}$ — объемная концентрация частиц, ρ — числовая концентрация частиц в образце, $\sigma = \frac{K \pi d^3}{6 k_B T}$ — параметр магнитной анизотропии частиц, K — константа магнитной анизотропии, $\alpha = \frac{\mu_0 m h}{k_B T}$ — параметр Ланжевена, характеризующий интенсивность магнитного поля; верхний индекс в α^p означает, что параметр Ланжевена рассчитан для магнитного поля h^p , в котором проходила полимеризация жидкости-носителя.

Для бидисперсной системы, состоящей из крупных (l) и мелких (s) частиц, намагниченность складывается из парциальной намагниченности M_{sl} мелких частиц в системе с учетом влияния на них крупных частиц и намагниченности M_{ls} крупных частиц в системе с учетом влияния на них мелких [19]:

$$M = M_{sl} + M_{ls} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} M_{ab} = & \frac{\rho_a m_a}{2R(\alpha_a^p, \sigma_a)} \left\{ \int_0^\pi P(\alpha_a^p, \sigma_a, \xi_a) \frac{\partial \ln P(\alpha_a, \sigma_a, \xi_a)}{\partial \alpha_a} \sin \xi_a d\xi_a \times \right. \\ & \times \left[1 - \frac{\chi_L^{aa} G^2(\alpha_a^p, \sigma_a)}{2R^2(\alpha_a^p, \sigma_a)} - \frac{\chi_L^{ab} G(\alpha_a^p, \sigma_a) G(\alpha_b^p, \sigma_b)}{2R(\alpha_a^p, \sigma_a) R(\alpha_b^p, \sigma_b)} \right] + \\ & + \left[\frac{\chi_L^{aa} G(\alpha_a^p, \sigma_a)}{2R(\alpha_a^p, \sigma_a)} + \frac{\chi_L^{ab} G(\alpha_b^p, \sigma_b)}{2R(\alpha_b^p, \sigma_b)} \right] \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha_a^p, \sigma_a, \xi_a)}{\partial \alpha_a^p} \frac{\partial \ln P(\alpha_a, \sigma_a, \xi_a)}{\partial \alpha_a} \sin \xi_a d\xi_a + \\ & + \frac{1}{4} \left[\frac{\chi_L^{ab}}{R(\alpha_b^p, \sigma_b)} \int_0^\pi P(\alpha_b^p, \sigma_b, \xi_b) \frac{\partial \ln P(\alpha_b, \sigma_b, \xi_b)}{\partial \alpha_b} \sin \xi_b d\xi_b + \chi_L^{aa} \frac{\partial \ln P(\alpha_a, \sigma_a, \xi_a)}{\partial \alpha_a} \right] \times \\ & \times \left[\int_0^\pi \frac{P(\alpha_a^p, \sigma_a, \xi_a)}{P(\alpha_a, \sigma_a, \xi_a)} \frac{\partial^2 P(\alpha_a, \sigma_a, \xi_a)}{\partial (\alpha_a)^2} \sin \xi_a d\xi_a - \int_0^\pi P(\alpha_a^p, \sigma_a, \xi_a) \left(\frac{\partial \ln P(\alpha_a, \sigma_a, \xi_a)}{\partial \alpha_a} \right)^2 \sin \xi_a d\xi_a \right], \end{aligned} \quad (5)$$

$$G(\alpha_b^p, \sigma_b) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha_a^p, \sigma_a, \xi_a)}{\partial \alpha_a^p} \sin \xi_a d\xi_a, \quad (6)$$

где $\chi_L^{ss} = \frac{\mu_0 \rho_s m_s^2}{3k_B T}$ — восприимчивость Ланжевена для мелких частиц, $\chi_L^{ll} = \frac{\mu_0 \rho_l m_l^2}{3k_B T}$ — восприимчивость Ланжевена для крупных частиц, $\chi_L^{sl} = \frac{\mu_0 (\rho_s + \rho_l) m_s m_l}{3k_B T}$ — восприимчивость Ланжевена для мелких и крупных частиц, m_s — магнитный момент мелких наночастиц, m_l — магнитный момент крупных наночастиц, $\rho_s = \rho v_s$ — числовая концентрация мелких частиц в образце, $\rho_l = \rho v_l$ — числовая концентрация крупных

частиц в образце, v_s — доля мелких частиц в системе, v_l — доля крупных частиц в системе. Стоит отметить, что намагниченность бидисперсной системы (4), (5) совпадает с намагниченностью монодисперсной системы (1) в случае, когда $d_s = d_l$, $v_s = 1$, $v_l = 0$ или $d_s = d_l$, $v_s = 0$, $v_l = 1$.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В теории предполагается, что образец имеет форму цилиндрической трубки, вытянутой вдоль направления магнитного поля. Такая конфигурация позволяет пренебречь размагничивающими полями, и считать внешнее поле h_{ext} равным магнитному полю внутри образца h_{in} . В эксперименте образец имел сферическую форму, поэтому в системе присутствовали эффекты размагничивания. При сопоставлении теории и эксперимента размагничивающий фактор учитывался следующим образом:

$$h_{ext} = h_{in} + \frac{1}{3} M(h_{in}) \quad (7)$$

где $1/3$ — коэффициент размагничивания для сферы.

Основываясь на экспериментальных данных, в теоретических расчетах использовались следующие параметры системы: температура $T = 295$ К, намагниченность насыщения материала наночастиц (магнетит) $M_0 = 478$ кА · м⁻¹, константа магнитной анизотропии $K = 15$ кДж · м⁻³ [20] и средний размер магнитного ядра в образце 7.13 нм. Следовательно, для монодисперсной модели можно вычислить основные характеристики частиц: $m = 0.907183 \cdot 10^{-19}$ Ам², $\sigma = 0.69896$, $\lambda = 0.557463$, ϕ , ρ и χ_L приведены в табл. 1. На рис. 1а

Таблица 1. Параметры монодисперсной системы. Объемная доля магнитных частиц ϕ , концентрация частиц в системе ρ , восприимчивость Ланжевена χ_L .

ϕ	1.62 %	1.21 %	0.85 %	0.53 %	0.06 %
$\rho \text{ м}^{-3}$	$8.5358 \cdot 10^{22}$	$6.3755 \cdot 10^{22}$	$4.4787 \cdot 10^{22}$	$2.7926 \cdot 10^{22}$	$0.3161 \cdot 10^{22}$
χ_L	0.072247	0.053962	0.037908	0.023636	0.002698

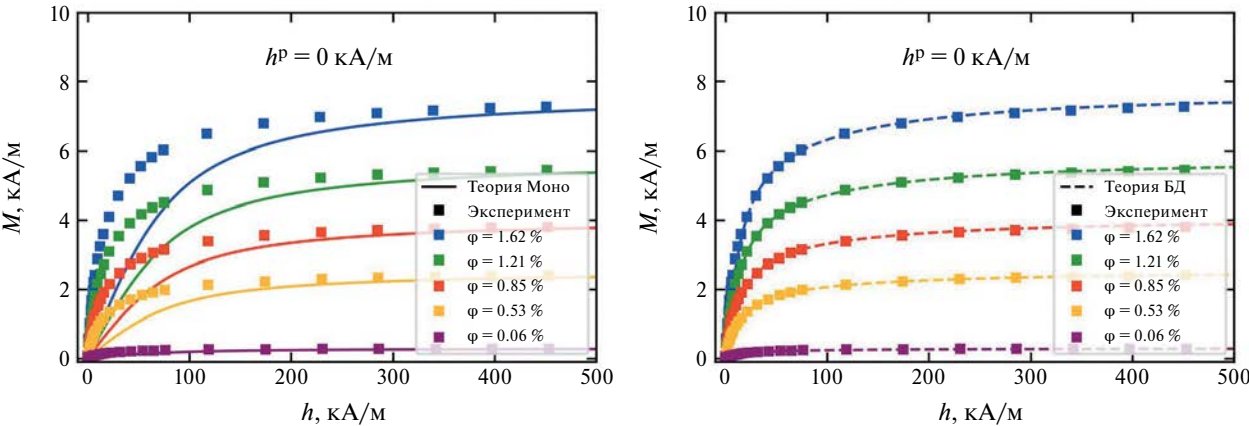


Рис. 1. Кривые намагниченности магнитополимерных образцов в зависимости от магнитного поля h_{in} для разных значений объемной доли магнитных наночастиц ϕ . Синтез образцов проводился в отсутствии магнитного поля. Символами обозначены данные из эксперимента, а) сплошная линия соответствует теоретическим результатам монодисперсной теории (1), б) пунктирная линия соответствует бидисперсной теории (4), (5).

представлено сравнение монодисперсной теории (1) с результатами экспериментальных измерений, проведенных для образцов разной концентрации, полимеризованных в отсутствие магнитного поля ($\alpha^p = 0$). Видно, что монодисперсная модель является достаточно грубым приближением, различия между монодисперсной теорией (сплошные линии) и экспериментальными данными (точки) значительные, что может быть объяснено полидисперсностью экспериментального образца.

Для сопоставления бидисперсной теории с экспериментальными данными параметры частиц крупной и мелкой фракций выбирались так, чтобы выполнялось два условия: (а) средний размер частиц бидисперсной системы соответствовал экспериментальному значению среднего диаметра частиц $d_s v_s + d_l v_l = 7.13 \text{ нм}$ и (б) теоретические кривые намагниченности для образцов, синтезируемых в отсутствие магнитного поля, наилучшим образом

соответствовали экспериментальным измерениям. Оба эти условия выполняются при следующих параметрах: $d_s = 5.23 \text{ нм}$, $v_s = 0.72$, $d_l = 12 \text{ нм}$, $v_l = 0.28$. Соответствующие параметры, характеризующие частицы в бидисперсной системе, принимают значения: $\sigma_s = 0.275861$, $\sigma_l = 3.332179$, $\lambda_s = 0.220015$, $\lambda_l = 2.657611$, $m_s = 0.35804 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, $m_l = 4.342938 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, ρ , ϕ_s , ϕ_l , χ_L^{ss} и χ_L^{ll} приведены табл. 2. Хорошее согласование бидисперсной теории (пунктирные линии) с экспериментальными данными (точки) продемонстрировано на рис. 1б.

Определенные выше параметры монодисперсной и бидисперсной систем в дальнейшем использовались для расчета намагниченности образцов с анизотропной ориентационной текстурой, полимеризация жидкости-носителя в которых проводилась во внешнем магнитном поле $h_{ext}^p = 31.831 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (рис. 2а) и $h_{ext}^p = 397.855 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (рис. 2б). Тестирование теоретических результатов было проведено

Таблица 2. Параметры бидисперсной системы. Объемная доля крупных ϕ_l и мелких ϕ_s магнитных частиц, концентрация частиц в системе ρ , восприимчивость Ланжевена крупных χ_L^{ll} и мелких χ_L^{ss} частиц.

ϕ	1.62 %	1.21 %	0.85 %	0.53 %	0.06 %
$\rho \text{ м}^{-3}$	$5.2723 \cdot 10^{22}$	$3.9379 \cdot 10^{22}$	$2.8431 \cdot 10^{22}$	$1.725 \cdot 10^{22}$	$0.1952 \cdot 10^{22}$
ϕ_l	1.3357 %	0.9976 %	0.6945 %	0.4369 %	0.0494 %
ϕ_s	0.2843 %	0.2124 %	0.1555 %	0.0931 %	0.0106 %
χ_L^{ll}	0.283974	0.212104	0.147665	0.092905	0.010518
χ_L^{ss}	0.005005	0.003738	0.002736	0.001637	0.000185

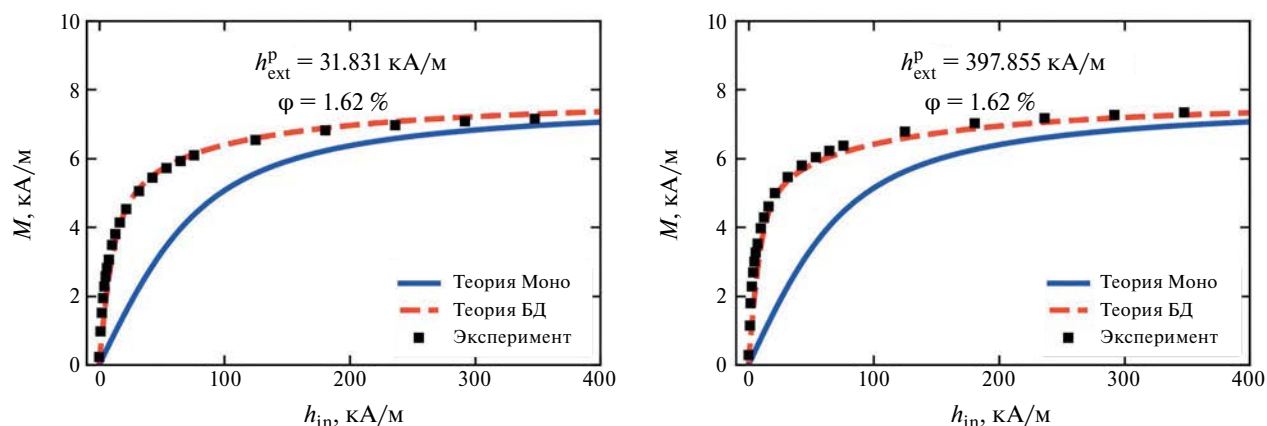


Рис. 2. График намагниченности для образцов с объемной долей магнитных наночастиц $\phi = 1.62\%$ в зависимости от магнитного поля h_{in} . Поле полимеризации $h_{ext}^p = 31.831$ (a), $397.855 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$. Сплошная линия соответствует монодисперсной теории (1), пунктирная линия — бидисперсная теория (4), (5), символами обозначены данные из эксперимента. Значения параметров Ланжевена, соответствующих полям полимеризации $h_{ext}^p = 31.831 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ и $h_{ext}^p = 397.855 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, для монодисперсной системы равны $a^p = 0.84$ и $a^p = 11.07$, для бидисперсной системы — $a_s^p = 0.33$, $a_l^p = 4.04$ и $a_s^p = 4.39$, $a_l^p = 52.98$.

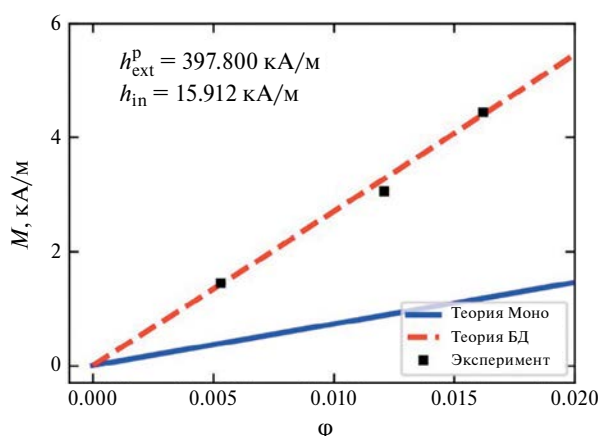


Рис. 3. График намагниченности в зависимости от объемной доли магнитных наночастиц ϕ для образцов, синтезированных в магнитном поле $h_{ext}^p = 397.800 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ и находящихся в магнитном поле $h_{in} = 15.912 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$. Сплошная линия соответствует теоретическим результатам монодисперсной теории (1); пунктирная линия соответствует бидисперсной теории (4), (5); символами обозначены данные из эксперимента. Значения параметров Ланжевена, соответствующих полям $h_{ext}^p = 397.800 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ и $h_{in} = 15.912 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ равны для монодисперсной модели $a^p = 11.06$ и $a = 0.45$, для бидисперсной модели $a_s^p = 4.39$, $a_l^p = 52.97$ и $a_s = 0.18$, $a_l = 2.13$.

на экспериментальных данных для образцов с самой высокой концентрацией магнитного наполнителя $\phi = 1.62\%$. Бидисперсная модель достаточно точно описывает экспериментальные данные для анизотропных образцов, в то время как монодисперсная теория демонстрирует гораздо меньшую намагниченность в сравнении с экспериментальными наблюдениями.

Зависимость намагниченности от концентрации образцов, синтезированных при внешнем магнитном поле $h_{ext}^p = 397.800 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ и находящихся в магнитном поле $h_{in} = 15.912 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, представлена на рис. 3. Синяя сплошная линия соответствует монодисперсной теории, красная пунктирная — бидисперсной, точки — данные эксперимента. Из графика видно, что бидисперсная теория гораздо лучше согласуется с экспериментальными данными в сравнении с монодисперсной теорией. Таким образом, магнитные свойства реальных магнитополимерных композитов могут быть хорошо описаны уже на уровне бидисперсного приближения, предложенного в [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены экспериментальные результаты измерений намагниченности образцов магнитополимерных композитов с разными концентрациями магнитного наполнителя. Полимеризация образцов выполнена при различных интенсивностях внешнего магнитного поля. Для анализа полученных данных использованы две теоретические модели: монодисперсная и бидисперсная. Параметры теоретических моделей выбирались на основе экспериментальных данных.

Наилучшее согласие между теоретическими результатами и экспериментальными измерениями было достигнуто в бидисперсном приближении. Это подтверждает эффективность использования бидисперсной теории при описании свойств реальных полидисперсных образцов. Таким образом, теория [19] может быть использована для описания и прогнозирования магнитных свойств магнитополимерных композитных материалов с анизотропной ориентационной текстурой.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu Q., Choi K., Nam J.D., Choi H.J.* // *Polymers*. 2021. No. 4. P. 512.
2. *Merazzo K.J., Lima A.C., Rincón-Iglesias M. et al.* // *Mater. Hor.* 2021. No. 8 P. 2654.
3. *Амиров А.А., Каминский А.С., Архипова Е.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 6. С. 813; *Amirov A.A., Kaminskiy A.S., Arkhipova E.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 6. P. 715.
4. *Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О.* Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989. 387 с.
5. *Rodriguez-Arco L., Rodriguez I.A., Carriel V. et al.* // *Nanoscale*. 2016. No. 15. P. 8136.
6. *Campos F., Bonhome-Espinosa A.B., Carmona R. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C*. 2021. No. 118. P. 111476.
7. *Kazantseva N.E., Smolkova I.S., Babayan V. et al.* // *Nanomaterials*. 2021. No. 12. P. 3402.
8. *Sharma A., Mangla D., Shehnaz, Chaudhry S.A.* // *J. Environ. Manage.* 2022. No. 306. P. 114483.
9. *Алехина Ю.А., Макарова Л.А., Наджарьян Т.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 7. С. 882; *Alekhina Y.A., Makarova L.A., Nadzharyan T.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. No. 7. P. 801.
10. *Петров Д.А.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 2. С. 165; *Petrov D.A.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 2. P. 115.
11. *Юрасов А.Н., Яшин М.М., Ганьшина Е.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 5. С. 716; *Yurasov A.N., Yashin M.M., Ganshina E.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 5. P. 601.
12. *Elfimova E.A., Ivanov A.O., Camp P.J.* // *Nanoscale*. 2019. No. 11. P. 21834.
13. *Ambarov A.V., Zverev V.S., Elfimova E.A.* // *Phys. Rev. E*. 2023. V. 107. Art. No. 024601.
14. *Zubarev A.* // *Phys. Rev. E*. 2018. V. 98. Art. No. 032610.
15. *Elfimova E.A., Iskakova L.Y., Solovyova A.Y., Zubarev A.Y.* // *Phys. Rev. E*. 2021. V. 104. Art. No. 054616.
16. *Raikher Y.* // *JMMM*. 1983. No. 39. P. 11.
17. *Solovyova A.Y., Elfimova E.A., Ivanov A.O.* // *Phys. Rev. E*. 2021. V. 104. Art. No. 064616.
18. *Radushnov D.I., Solovyova A.Y., Elfimova E.A.* // *Nanoscale*. 2022. No. 14. P. 10493.
19. *Radushnov D.I., Solovyova A.Y., Elfimova E.A.* // *Polymers*. 2023. No. 15. P. 2678.
20. *Odenbach S.* // In: *Magnetoviscous effects in ferrofluids*. Berlin, Heidelberg, 2002. P. 151.

Testing theoretical models on experimental data of magnetization of magnetopolymer composites

**D. I. Radushnov^{1,*}, A. Yu. Solovyova¹, E. A. Elfimova¹, A. V. Chernyshov²,
A. R. Zakinyan², S. A. Kunikin²**

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, 620000 Russia*

²*North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia*

*e-mail: dmitry.radushnov@urfu.ru

Magnetic properties of magnetopolymer composite materials were studied. Monodisperse and bidisperse theoretical models considering interparticle dipole-dipole interactions were verified using experimental data. It was obtained that the bidisperse approximation well describe the experimental results for real polydisperse composites.

Keywords: magnetopolymer composite, magnetization, dipole-dipole interaction, orientation texturing, magnetic field, magnetic moment, easy magnetization axis.

УДК 532.584:537.624

ВЛИЯНИЕ ГИРОМАГНИТНЫХ ЭФФЕКТОВ НА НАМАГНИЧИВАНИЕ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2024 г. А. Н. Тятюшкин*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

*E-mail: tan@imes.msu.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Теоретически изучено влияние гиромагнитных эффектов на намагничивание магнитной жидкости, которая считается суспензией сферических жестко намагниченных частиц, в однородном магнитном поле. Получены выражения для намагниченности суспензии. Проведены численные оценки параметра, определяющего влияние гиромагнитных эффектов.

Ключевые слова: феррогидродинамика, магнитное поле, магнитный дипольный момент, гиромагнитные эффекты, функция распределения по ориентациям, намагниченность

DOI: 10.31857/S0367676524100048, **EDN:** DTMKVA

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости привлекают внимание исследователей (см., например, [1–5]) как в связи с возможностью их применения в различных технологических процессах, в том числе в микрофлюидике, так и в связи с тем, что они дают возможность исследовать различные явления, связанные с их уникальными свойствами.

Магнитные жидкости представляют собой суспензии броуновских магнитных частиц. В таких суспензиях особенно заметно проявляются как влияние течения на процессы намагничивания, так и влияние намагничивания на течение.

Взаимное влияние процессов намагничивания и течения в суспензиях магнитных частиц проявляется в явлениях магнитовязкости и релаксации намагниченности. Магнитовязкость — это явление изменения реологических свойств под действием магнитного поля, а релаксация намагниченности — это процесс установления термодинамического равновесия, в результате которого намагниченность суспензии стремится к значению, соответствующему термодинамическому равновесию, так называемой равновесной намагниченности.

Для теоретического исследования взаимного влияния процессов намагничивания и течения в суспензиях магнитных частиц используются методы неравновесной термодинамики и физической кинетики. При использовании этих методов возникает необходимость применять различные упрощающие

предположения. При использовании методов неравновесной термодинамики физический смысл этих упрощающих предположений часто неочевиден. При использовании методов физической кинетики физический смысл упрощающих предположений обычно довольно очевиден. Однако методы физической кинетики математически гораздо сложнее методов неравновесной термодинамики.

Для того, чтобы исследовать поведение суспензий магнитных частиц при течении в магнитных полях методами физической кинетики, необходимо исследовать поведение одиночной частицы, взвешенной в текущей жидкости, в магнитном поле. Результаты такого исследования можно использовать непосредственно для вычисления параметров суспензии с достаточно малой объемной концентрацией частиц. Для вычисления параметров суспензий с большой объемной концентрацией частиц необходимо, кроме того, исследовать магнитное и гидродинамическое взаимодействие частиц между собой.

Неравновесное намагничивание суспензии магнитных диполей в гармонически колеблющихся [6] и вращающихся [7] магнитных полях теоретически исследовалось с использованием уравнения Фоккера–Планка. В рамках этого подхода учитывалось влияние вращательного броуновского движения магнитных диполей, но при этом инерционными эффектами пренебрегалось.

В работах [8–10] теоретически исследовалось влияние вращения на намагничивание суспензии сферических магнитных частиц в однородном магнитном

поле с учетом инерционных эффектов. Для суспензии броуновских магнитных частиц, вращающейся в однородном магнитном поле, получена система уравнений для функции распределения по ориентациям магнитных дипольных моментов. Полученная система уравнений учитывает как инерцию частиц, так и инерцию дисперсионной жидкости суспензии [10]. Получено решение этой системы уравнений для суспензии, вращающейся в достаточно слабом переменном магнитном поле. С использованием этого решения найден вектор намагниченности суспензии.

Влияние гиромангнитных эффектов исследовалось в работах [11–12]. В обзоре [13] (см. главу VIII п. 2.5) обсуждается роль гиромангнитных эффектов в магнитных жидкостях. Там также приведена более обширная библиография работ, посвященных гиромангнитным эффектам.

В [8–10], как и во многих других работах, посвященных процессам намагничивания в магнитных жидкостях, не учитывалось влияние гиромангнитных эффектов. Однако оценки (см., например, [12]) показывают, что гиромангнитный момент импульса броуновских магнитных частиц значительно превосходит момент импульса, связанный с их вращением.

Оценки показывают, что для того, чтобы момент, связанный с вращением сферической частицы радиуса 5 нм (типичный размер частиц магнитных жидкостей) был равен ее гиромангнитному моменту, угловая скорость вращения частицы должна быть $8.6 \cdot 10^6$ об/с. Такие угловые скорости вращения на макроскопическом уровне вряд ли достижимы. Но, с другой стороны, среднеквадратичная угловая скорость броуновского вращения частиц, типичного для магнитных жидкостей размера, при 20°C — приблизительно $6.7 \cdot 10^7$ об/с. Таким образом, такие оценки вряд ли можно считать достаточными для того, чтобы сделать вывод о том, каким из моментов частицы можно пренебречь. Наиболее надежный способ — это учесть влияние обоих моментов в конкретной задаче.

Цель данной работы — исследовать влияние установившегося течения на намагничивание в суспензиях жестко намагниченных частиц как в постоянном, так и в переменном магнитном поле с учетом гиромангнитных эффектов. При этом предполагается учитывать также и влияние инерции как частиц суспензии, так и инерции ее дисперсионной жидкости.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И РЕШЕНИЕ

Рассмотрим суспензию сферических броуновских частиц одинакового радиуса. Частицы имеют одинаковый момент инерции и одинаковый модуль вектора магнитного момента. Направление вектора магнитного момента не изменяется относительно частицы, т. е. вектор магнитного момента вращается вместе с частицей. Плотность и вязкость несущей жидкости суспензии — ρ и η , число частиц на единицу объема суспензии — n . Концентрация частиц суспензии настолько мала, что можно пренебречь их магнитным и гидродинамическим взаимодействием. Суспензия течет в однородном магнитном поле с напряженностью $\vec{H}_a \cos(\omega t)$, где $\vec{H}_a$ и ω — амплитуда и угловая частота колебаний, t — время.

Система уравнений, определяющая угловую скорость одиночной частицы и ориентацию ее магнитного дипольного момента в сдвиговом потоке (см. рис. 1)

$$\vec{v}_\infty = 2\vec{r} \cdot \vec{k} (\vec{\Omega}_s \times \vec{k}), \quad \vec{k} \perp \vec{\Omega}_s, \quad \vec{k} \cdot \vec{k} = 1, \quad (1)$$

состоит из уравнения момента импульса, описывающего вращение частицы, в котором к моменту импульса частицы, связанному с ее вращением, добавлен гиромангнитный момент импульса (см. [14], § 36),

$$J \frac{d\vec{\Omega}_p}{dt} + \frac{2m_e c}{eg} \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H} + \vec{K}_B + \vec{K}_v, \quad (2)$$

и уравнения, выражающего условие того, что магнитный момент частицы не изменяется относительно

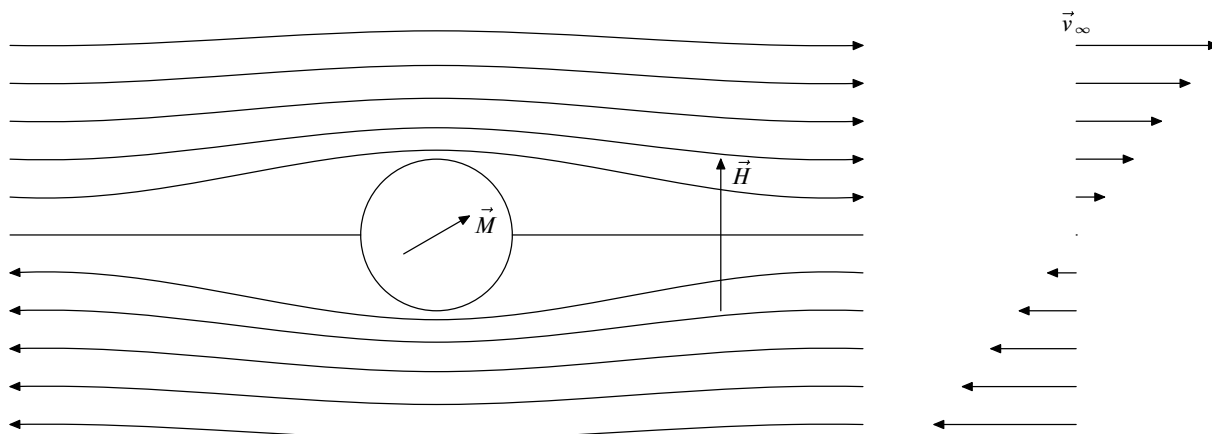


Рис. 1. Частица в сдвиговом потоке $\vec{v}_\infty = 2\vec{r} \cdot \vec{k} (\vec{\Omega}_s \times \vec{k})$, $\vec{k} \perp \vec{\Omega}_s$, $\vec{k} \cdot \vec{k} = 1$ ($\vec{r}$ — радиус-вектор с началом в центре сферической частицы).

неинерциальной системы отсчета, связанной с частицей

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\Omega}_p \times \vec{M}. \quad (3)$$

Здесь и далее формулы выписаны для гауссовой системы единиц, « $\cdot$ » и « $\times$ » обозначают скалярное и векторное произведения, $\vec{r}$ — радиус-вектор с началом в центре частицы, $\vec{\Omega}_s$ — угловая скорость в сдвиговом потоке, обтекающем частицу, $\vec{k}$ — некоторый вектор, определяющий этот сдвиговый поток, m_e и e — масса и заряд электрона, c — скорость света, a — радиус частицы, J — момент инерции частицы, $\vec{M}$ — вектор магнитного момента частицы, g — гиромагнитный коэффициент магнитного вещества частицы, $\vec{K}_B$ — момент стохастических сил, вызывающих броуновское движение частицы, $\vec{K}_v$ — момент сил, действующих со стороны окружающей частицу жидкости. Для того чтобы вектор магнитного момента не изменялся относительно частицы, необходимо, чтобы частота колебаний приложенного поля была достаточно мала. Будем считать, что для круговой частоты колебаний выполняется условие

$$\omega \ll \frac{2\eta}{\rho a^2}. \quad (4)$$

Тогда из решения задачи о вращательных колебаниях абсолютно твердой сферы в вязкой жидкости, приведенного в [15] (задача 7 к § 24), следует (см. [9]) что

$$\vec{K}_v = -8\pi\eta a^3 \vec{\Omega}_p - \frac{8\pi}{3} \rho a^5 \frac{d\vec{\Omega}_p}{dt}. \quad (5)$$

Отметим, что при этом в уравнении момента импульса учитывается как инерция частицы, так и инерция жидкости, в которой она совершает вращательное движение.

Для того, чтобы можно было пренебречь гидродинамическим и магнитным взаимодействием частиц, должны выполняться условия

$$\sqrt[3]{n} \ll \frac{1}{a}, \quad n \ll \frac{H_a}{M}. \quad (6)$$

На основании системы уравнений для угловой скорости и магнитного дипольного момента одиночной частицы (2) и (3), с использованием метода, предложенного в работе [9], и аналогичных предположений, получена система уравнений для функции распределения частиц по ориентациям магнитных моментов. Получено решение этой системы уравнений для суспензии, намагничивающейся в достаточно слабом переменном магнитном поле. С использованием этого решения получены выражения для намагниченности суспензии.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕШЕНИЯ

Вектор намагниченности $\vec{M}(t)$ суспензии броуновских частиц, текущей в однородном магнитном поле с вектором напряженности, модуль которого удовлетворяет условию

$$H_a \ll \frac{k_B T}{M}, \quad (7)$$

имеет вид

$$\begin{aligned} \vec{M}(t) = & \operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{\parallel} e^{i\omega t}) \frac{\vec{\Omega}_s \vec{\Omega}_s}{\Omega_s \Omega_s} \cdot \vec{H}_a + \\ & + \operatorname{Re}(\tilde{\chi}_{\perp} e^{i\omega t}) \left(\vec{H}_a - \frac{\vec{\Omega}_s \vec{\Omega}_s}{\Omega_s \Omega_s} \cdot \vec{H}_a \right) + \operatorname{Re}(\tilde{\tau} e^{i\omega t}) \vec{\Omega}_s \times \vec{H}_a, \end{aligned} \quad (8)$$

где продольная и поперечная компоненты комплексной магнитной восприимчивости $\tilde{\chi}_{\parallel}$ и $\tilde{\chi}_{\perp}$ и комплексный коэффициент $\tilde{\tau}$, имеющий размерность времени, определены следующими формулами

$$\tilde{\chi}_{\parallel} = \frac{\chi_0}{1 - \omega^2 \tau_i^2 (1 - \kappa_{\parallel}) + i\omega \tau_B (1 + \kappa_{\parallel})}, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\perp} = & \frac{1}{2} \frac{\chi_0}{1 + i\Omega_s \tau_B - \omega^2 \tau_i^2 (1 - \kappa_{+}) + i\omega \tau_B (1 + \kappa_{+})} + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\chi_0}{1 - i\Omega_s \tau_B - \omega^2 \tau_i^2 (1 - \kappa_{-}) + i\omega \tau_B (1 + \kappa_{-})}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\tau} = & \frac{i}{2\Omega_s} \frac{\chi_0}{1 + i\Omega_s \tau_B - \omega^2 \tau_i^2 (1 - \kappa_{+}) + i\omega \tau_B (1 + \kappa_{+})} - \\ & - \frac{i}{2\Omega_s} \frac{\chi_0}{1 - i\Omega_s \tau_B - \omega^2 \tau_i^2 (1 - \kappa_{-}) + i\omega \tau_B (1 + \kappa_{-})}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\kappa_{\parallel} = \kappa \left(1 - \frac{4 \frac{\Omega_s^2 \tau_B^2}{5 \omega^2 \tau_i^2 - i\omega \tau_B}}{3 - \omega^2 \tau_i^2 (1 - \kappa) + i\omega \tau_B (1 + \kappa)} \right), \quad (12)$$

$$\kappa_{\pm} = \kappa \left(1 - \frac{3 \frac{\Omega_s^2 \tau_B^2}{5 \omega^2 \tau_i^2 - i\omega \tau_B}}{3 \pm i\Omega_s \tau_B - \omega^2 \tau_i^2 (1 - \kappa) + i\omega \tau_B (1 + \kappa)} \right), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \chi_0 = & \frac{1}{3} \frac{M^2 n}{k_B T}, \quad \tau_B = \frac{4\pi a^3 \eta}{k_B T}, \quad \tau_i = \sqrt{\frac{J_{\text{eff}}}{2k_B T}}, \\ \tau_{\text{pl}} = & \frac{J_{\text{eff}}}{8\pi\eta a^3} = \frac{\tau_i^2}{\tau_B}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\kappa = \frac{\gamma^{*2}}{1 + (\tau_{\text{pl}} \omega)^2}, \quad \gamma^{*} = \frac{m_e c M}{4\pi a^3 e g \eta}, \quad J_{\text{eff}} = J + \frac{8\pi}{3} \rho a^5. \quad (15)$$

Здесь Re обозначает действительную часть комплексного выражения, i — мнимая единица, $e = 2.71828...$ — основание натурального логарифма, T — абсолютная температура суспензии, k_B — постоянная Больцмана.

В текущей суспензии $\vec{\Omega}_s$, вообще говоря, принимает разные значения в разных точках потока. Если суспензия течет как идеальная жидкость, то $\vec{\Omega}_s = \vec{0}$, и суспензия намагничивается так, как если бы она была неподвижной.

Для неподвижной суспензии вектор намагниченности имеет вид

$$\vec{M}(t) = \text{Re}(\tilde{\chi} e^{i\omega t}) \vec{H}_a, \quad (16)$$

где комплексная магнитная восприимчивость $\tilde{\chi}$ определена формулой

$$\tilde{\chi} = \frac{\chi_0}{1 - \omega^2 \tau_i^2 (1 - \kappa) + i\omega \tau_B (1 + \kappa)}. \quad (17)$$

В предельном случае постоянного магнитного поля $\omega \rightarrow 0$

$$\vec{M} = \chi_{\parallel} \frac{\vec{\Omega}_s \cdot \vec{\Omega}_s}{\Omega_s^2} \cdot \vec{H}_a + \chi_{\perp} \left(\vec{H}_a - \frac{\vec{\Omega}_s \cdot \vec{\Omega}_s}{\Omega_s^2} \cdot \vec{H}_a \right) + \tau \vec{\Omega}_s \times \vec{H}_a, \quad (18)$$

где продольная и поперечная компоненты магнитной восприимчивости $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ и коэффициент τ , имеющий размерность времени, определены следующими формулами

$$\chi_{\parallel} = \frac{\chi_0}{1 - \frac{4}{15} \gamma^{*2} \Omega_s^2 \tau_B^2}, \quad (19)$$

$$\chi_{\perp} = \chi_0 \frac{9 - \left(7 + \frac{9}{5} \gamma^{*2}\right) \Omega_s^2 \tau_B^2}{\left[3 - \left(1 + \frac{3}{5} \gamma^{*2}\right) \Omega_s^2 \tau_B^2\right]^2 + 16 \Omega_s^2 \tau_B^2}, \quad (20)$$

$$\tau = \chi_0 \tau_B \frac{9 + \left(1 + \frac{3}{5} \gamma^{*2}\right) \Omega_s^2 \tau_B^2}{\left[3 - \left(1 + \frac{3}{5} \gamma^{*2}\right) \Omega_s^2 \tau_B^2\right]^2 + 16 \Omega_s^2 \tau_B^2}. \quad (21)$$

Как видно из (18)–(21), для неподвижной суспензии в постоянном магнитном поле влияние гиромангнитных коэффициентов отсутствует, а введенный выше (см. (14)) параметр χ_0 является магнитной восприимчивостью неподвижной суспензии.

Влияние гиромангнитных эффектов определяется коэффициентом γ^* . Если этот коэффициент достаточно мал, то влиянием гиромангнитных эффектов можно пренебречь.

Были проведены численные оценки параметра γ^* , определяющего влияние гиромангнитных эффектов, которые показали, что для неподвижных суспензий частиц, взвешенных в жидкостях с характерными для обычных условий значениями коэффициента вязкости, этот параметр много меньше единицы. Например, для суспензии, представляющей собой частицы из магнетита, взвешенные в керосине, $\gamma^* = 0.00032$ при 20°C . Таким образом, эти оценки показывают, что для неподвижной суспензии броуновских магнитных частиц влиянием гиромангнитных эффектов на ее намагничивание можно пренебречь. Отметим, что этот вывод относится также и к суспензии, текущей как идеальная жидкость, для которой тоже $\Omega_s = 0$.

Что же касается случая $\Omega_s \neq 0$, то он требует более детального анализа. Но и для этого случая можно утверждать, что влиянием гиромангнитных эффектов для большей части интервала изменения частоты колебаний можно пренебречь, и что это влияние может заметно проявиться лишь в узких окрестностях некоторых резонансных частот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено теоретическое исследование влияния гиромангнитных эффектов на намагничивание магнитной жидкости, которая считалась суспензией сферических жестко намагниченных частиц, в однородном магнитном поле. Концентрация частиц суспензии считалась достаточно малой для того, чтобы можно было пренебречь магнитным и гидродинамическим взаимодействием частиц между собой. Рассматривались как текущие, так и неподвижные суспензии. Получена система уравнений, определяющая угловую скорость одиночной частицы и ориентацию ее магнитного дипольного момента. Система состоит из уравнения момента импульса, описывающего вращение частицы, и уравнения, выражающего условие того, что магнитный момент частицы не изменяется относительно неинерциальной системы отсчета, связанной с частицей. В уравнении момента импульса учитывается как инерция частицы, так и инерция жидкости, в которой она совершает вращательное движение. Влияние гиромангнитных эффектов в уравнении момента импульса описывается введением добавочного члена для момента импульса частицы, который пропорционален величине ее магнитного момента.

На основании системы уравнений для угловой скорости и магнитного дипольного момента одиночной частицы получена система уравнений для функции распределения частиц по ориентациям магнитных моментов. Получено решение этой системы уравнений для суспензии, намагничивающейся в достаточно слабом переменном магнитном поле. С использованием этого решения получены выражения для намагниченности суспензии. Найден безразмерный параметр, определяющий влияние гиромангнитных эффектов на намагничивание как неподвижной, так

и текущей суспензии. Проверено, что при стремлении этого параметра к нулю полученные выражения для намагниченностей стремятся к выражениям для намагниченностей неподвижной и текущей суспензии магнитных броуновских частиц, полученным ранее без учета влияния гиромагнитных эффектов. Предположено, что, если этот параметр много меньше единицы, влиянием гиромагнитных эффектов на намагничивание суспензии можно пренебречь. Установлена справедливость этого предположения для неподвижной суспензии. Проведены численные оценки параметра, определяющего влияние гиромагнитных эффектов, которые показали, что для суспензий частиц, взвешенных в жидкостях с характерными для обычных условий значениями коэффициента вязкости, этот параметр много меньше единицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерин К.В., Вивчарь В.И., Шевченко Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 315; Yerin C.V., Vivchar V.I., Shevchenko E.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 272.
2. Бельх С.С., Ерин К.В., Фурсова В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 333; Belykh S.S., Yerin C.V., Fursova V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 287.
3. Бельх С.С., Ерин К.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 962; Belykh S.S., Yerin C.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 878.
4. Гареев К.Г., Непомнящая Э.К. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 990; Gareev K.G., Nepomnyashchaya E.K. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 904.
5. Тятюшкин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 885; Tyatyushkin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 804.
6. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. // J. Magn. Magn. Matt. 2008. V. 320. P. 2692.
7. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. Art. No. 021401.
8. Tyatyushkin A.N. // Solid State Phenom. 2009. V. 152—153. P. 167.
9. Tyatyushkin A.N. // Solid State Phenom. 2012. V. 190. P. 657.
10. Tyatyushkin A.N. // Solid State Phenom. 2015. V. 233. P. 302.
11. Шлиомис М.И. // ЖЭТФ. 1968. Т. 53. № 9. С. 1125; Shliomis M.I. // JETP. 1968. V. 26. No. 3. P. 665.
12. Желнорович В.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 2. С. 289.
13. Гогосов В.В., Налетова В.А., Шапошникова Г.А. // Итоги науки и техники. Сер. Мех. жидк. и газа. 1981. Т. 16. С. 76.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.

Influence of gyromagnetic effects on magnetization of magnetic liquids

A. N. Tyatyushkin*

Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119192 Russia

**e-mail: tan@imec.msu.ru*

The influence of gyromagnetic effects on magnetization of a magnetic liquid that is regarded as a suspension of spherical rigidly magnetized particles in a uniform magnetic field is theoretically investigated. The expression for the magnetization of the suspension is obtained. The parameter that determines the influence of the gyromagnetic effects is estimated.

Keywords: ferrohydrodynamics, magnetic field, magnetic dipole moment, gyromagnetic effects, function of distribution over orientations, magnetization

УДК 53.043:537.622.4:537.624.9:537.636:678.842

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛИКОНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА С МАГНИТОЖЕСТКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

© 2024 г. А. В. Бахтияров^{1,*}, Г. В. Степанов¹, Д. А. Лобанов¹, Д. А. Семеренко²,
П. А. Стороженко¹

¹Акционерное общество «Государственный Орден Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

*E-mail: abakhtia@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Исследована способность магнитного эластомера, состоящего из силиконового каучука и частиц сплава Nd-Fe-B с небольшой долей частиц никеля, проводить переменный ток. Установлено, что присутствие последних расширяет диапазон изменения проводимости и магнетоемкости во внешнем магнитном поле. Также отмечено свойство композита сохранять информацию о направлении первичного намагничивания, что отражается на форме кривых гистерезиса при перемене направления внешнего поля на противоположное.

Ключевые слова: магнитоактивный эластомер, композит, магнитореологический эластомер, магнито жесткий наполнитель, никель, силиконовый полимер, проводимость, сопротивление, емкость, гистерезис

DOI: 10.31857/S0367676524100056, EDN: DTLVYJ

ВВЕДЕНИЕ

Работу над новыми материалами трудно представить в отрыве от попыток найти системы с нестандартными качествами. К примеру, эластичные композиты, наделенные магнитными свойствами, демонстрируют значительное варьирование ряда параметров при воздействии на них магнитных полей. Так, помимо механической деформации [1–7], они в значительном интервале изменяют механические показатели [7–12], обретают пластичность [6, 13–17], улучшают способность пропускать видимое излучение [18], изменяют способность поглощать звуковые волны [19–21], а также демонстрируют увеличение магнетоемкости [22]. Кроме того, если частицы наполнителя проводят ток, то полевая зависимость электрических свойств материала также представляется потенциально полезной [23–27].

Рассматриваемые в данной работе системы по сути представляют собой вклеенные в толщу изолятора частицы электропроводящего ферромагнетика и ожидаемо демонстрируют гигантские значения омического сопротивления. В то же самое время любая пара частиц наполнителя образует элементарную емкость, делая материал проводником переменного тока, который

характеризуется полевыми и частотными зависимостями удельного сопротивления ρ и магнетоемкости ϵ .

При этом демонстрируемые им полевые эффекты во многом обусловлены механическими свойствами эластичного полимера, в то время как частицы металла проводят ток и взаимодействуют с магнитным полем согласно общераспространенному пониманию. Способность же их сближаться [28], переворачиваться и структурироваться в ощутимой степени определяется степенью вулканизации матрицы [29–32]. Также, на данные свойства композита влияют форма частиц, их концентрация и степень хаотичности распределения в полимере [33–37].

Изучению вопросов проводимости магнитных эластомеров посвящена серия работ. Так, авторы [38] указывают, что образцы, содержащие 50 мас.% частиц железа размером 8 мкм, в диапазоне полей 0–650 мТл снижают импеданс на 2 порядка при частоте 1 Гц, причем при 1 МГц величина данного эффекта составляет лишь $\frac{1}{2}$ порядка. Работа [39] посвящена емкостным характеристикам плоского конденсатора, сделанного на основе частиц карбонильного железа диаметром 0.12–0.75 мкм и силиконовой матрицы и демонстрирующего рост емкости

на 200 % в поле $94 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ со значения 377 пФ при нулевом поле. В то же время, изучая полиуретановую губку, пропитанную силиконовым маслом с 40 об.% частиц железа размером 4.5—5.4 мкм, авторы [40] отмечают, что в частотном диапазоне 0.02—200 кГц образец с размерами $60 \times 70 \times 40 \text{ мм}^3$ показывает вариацию емкости в пределах 23—1746 пФ, а сопротивления — в диапазоне от 938 Ом вне поля и частоте 20 Гц до 1.4288 МОм при $100 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ и той же частоте.

Стоит, однако, заметить, что интерес к чувствительным к магнитному полю электропроводным эластичным композитам в целом фокусируется на железных и реже никелевых наполнителях, что с одной стороны заставляет исследователей, рассматривающих иные системы, полагаться на собственные опыт и интуицию, а с другой, увеличивает ценность их работы. Так, целью настоящего исследования было изучение полевых зависимостей удельного сопротивления и магнитоемкости магнитоактивных эластомеров (МАЭ), наполненных магнито жесткими частицами сплава Nd-Fe-B неправильной формы и их смесью с никелем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление образца

Магнитоактивный эластомер получали согласно стандартной технологии [41], включающей введение частиц наполнителя в концентрации 80 мас.% в смесь винильной и гидридной компонент силиконового полуфабриката с вакуумированием суспензии и ее полимеризацией при 120°C в виде тонкого слоя. При изготовлении анизотропных образцов прикладывалось магнитное поле порядка 100 мТл. Наполнителями служили порошки, содержащие частицы сплава Nd-Fe-B и карбонильного никеля, смешанные в массовом соотношении 4:1 (табл. 1). В предварительном опыте образец, наполненный лишь частицами Nd-Fe-B,

во всем экспериментальном диапазоне магнитных полей демонстрировал исключительно низкую чувствительность к полю, а его параметры были на пределе чувствительности прибора. Поэтому для улучшения отклика композита на полевое воздействие в состав были добавлены мелкие частицы никеля (табл. 1). Продукт полимеризации тестировали на эластичность, после чего проводили измерения электрофизических параметров. Для этого делались сборки в виде плоских конденсаторов, представляющие собой вырезанную из полимеризата пластинку квадратной формы с металлическими обкладками, приложенными к обеим сторонам. Параметры образцов представлены в табл. 2.

Измерения

Все экспериментальные работы проводились с помощью стандартной установки, включающей электромагнит с диаметром полюсов 80 мм и расстоянием между полюсами 13 мм. Образец закреплялся в центре между полюсами. При этом однородность магнитного поля в области расположения образца была не хуже 99 %. Электрические параметры образца регистрировались измерителем иммитанса E7—20 (амплитуда сигнала 1 В), связанного с персональным компьютером с помощью установленной программы. Через компьютер задавали силу тока, подаваемого на катушки электромагнита источником АКПП-1118, и записывали в файл данные, получаемые от измерителя иммитанса [42]. Посредством перемены местами клемм проводов, соединяющих катушки с источником постоянного тока, устанавливалась желаемая полярность поля, создаваемого электромагнитом. По абсолютной величине магнитная индукция варьировалась от 0 до 1170 мТл. В режиме параллельной схемы подключения образца измеритель иммитанса передавал на компьютер снимаемые при различных частотах значения емкости конденсатора

Таблица 1. Компоненты наполнителей.

Компонента	Частицы	Форма и размер
Магнито жесткие	Сплав Nd-Fe-B	Пластинчатая Фракция мелкая, $\leq 50 \text{ мкм}$
		Пластинчатая Фракция средняя, 50—70 мкм
Магнитомягкие	Никель карбонильный	Звездчатая $\leq 5 \text{ мкм}$

Таблица 2. Составы образцов магнитного эластомера.

Образец №	1	2	3
Фракция сплава Nd-Fe-B	Мелкая	Мелкая	Средняя
Структурированность	Изотропный	Анизотропный	Анизотропный
Толщина, мм	1.2	1.4	1.4
Упругость по изготовлению E_0 , кПа	40	40	50
Число предварительных циклов в антипараллельном внешнем поле	19	11	10

(C) и активного сопротивления слоя МАЭ (R). При осуществлении одного цикла измерений, увеличивая ток до установленного максимума, а затем снижая его до нуля, руководящая процессом программа позволяла задать как величину приращения и диапазон значений тока на катушках, так и длительность ожидания после очередного шага и количество точек для усреднения. В рамках описываемого эксперимента в каждом цикле данные получались при выдержке не короче 5 секунд и усреднении по трем точкам.

В работе основное внимание уделено проблеме перестроения структур магнитожестных частиц, происходящего после смены полярности поля с антипараллельной вектору изначального намагничивания на параллельную. При этом на момент тестирования все использованные образцы уже подверглись намагничиванию в поле антипараллельной ориентации в некотором количестве циклов (табл. 2), благодаря чему отправные их свойства можно считать устоявшимися. Изучения «привыкания» материала к перемещающему воздействию состоит в отслеживании изменений в конфигурациях петель гистерезиса удельного сопротивления ρ и магнитоемкости ϵ во времени. Все результаты получались при частоте проходящего через образец тока 1 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения на всех опытных образцах проходили по одной схеме (рис. 1). Перед переключением направления внешнего поля в параллельную ориентацию проводилось поверочное измерение — цикл 0. В серии последующих измерений отслеживалось изменение формы кривых $\rho(B)$ и $\epsilon(B)$ от цикла к циклу (циклы А, В, С и т. д.). На основании полученной

картины делались выводы о протекании адаптационных процессов в материале.

Выбирая поведение изотропного образца № 1 в качестве модельного, следует отметить, что интерпретация поведения МАЭ со смешанным наполнителем делается на основании знаний, полученных на более ранних этапах исследования [41, 43–48]. Свойства материала можно изменять, например, увеличивая концентрацию электропроводящего наполнителя [49], а можно, как в нашем исследовании, прикладывая магнитное поле. Так, согласно сложившемуся пониманию, матрица образца наполнена фракционированными змеевидными цепеподобными образованиями. Такая остаточная форма структурирования стабилизирована магнитным взаимодействием частиц Nd-Fe-B, на которые в предыдущих измерениях оказывалось антипараллельное поле воздействие. Ввиду того факта, что подобные материалы сохраняют информацию о наиболее интенсивном намагничивании [48], после снятия полевого воздействия, осуществленного «в обратном направлении», частицы остаются собранными в цепи, искривленными упругими силами деформированного полимера. В использованных образцах картина усложнена еще и присутствием магнитомягких частиц, также участвующих в структурировании, дополнительно деформируя матрицу.

На ветви прямого хода петли $\rho(B)$ цикла 0 наблюдается небольшая выпуклость с максимумом при 70 мТл (рис. 1а); аналогичная же область на кривой $\epsilon(B)$ демонстрирует практически горизонтальный участок с очень слабо выраженным минимумом (рис. 1б). Небольшое снижение электропроводности, сопровождаемое почти постоянным значением емкостного параметра, наводит на мысль о разрыве части цепеподобных структур вследствие вращения частиц без

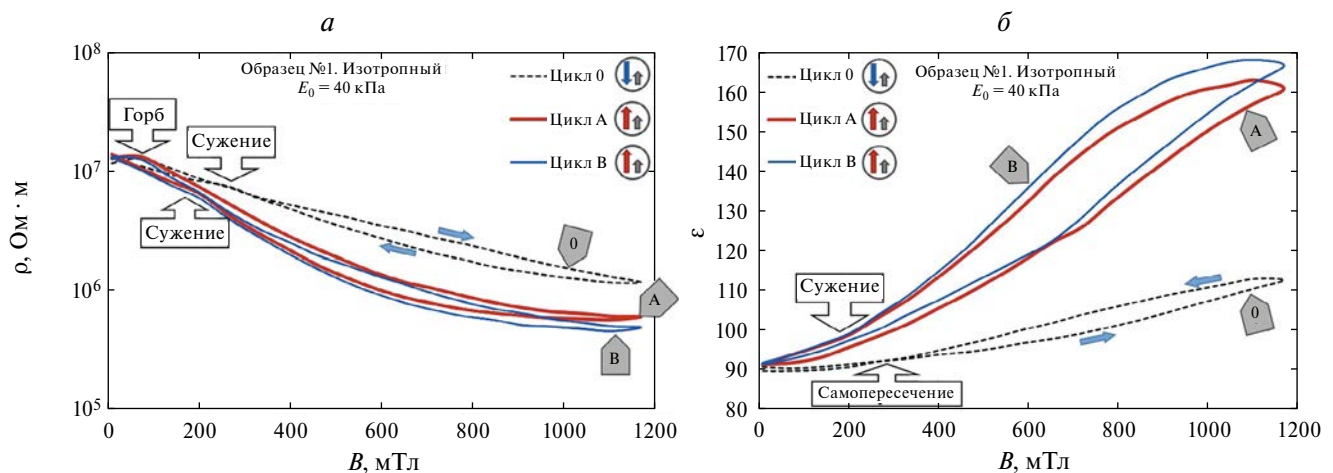


Рис. 1. Кривые полевых зависимостей удельного активного сопротивления ρ (а) и магнитоемкости ϵ (б) изотропного образца МАЭ № 1 при перемещающем по схеме «антипараллельная ориентация → параллельная ориентация». На данном и следующих рисунках круглыми значками показана ориентация внешнего поля (большая стрелка) относительно направления изначальной намагниченности образца (маленькая стрелка) при прохождении образцом очередного цикла.

существенного их смещения. При этом дальнейшее усиление внешнего поля собирает частицы в кольца, а затем — в новые цепи [43, 46, 48], что уже не может происходить без смещения и деформации полимера, что проявляется в виде монотонного убывания кривой сопротивления и возрастания кривой магнитоемкости. Интересно тем не менее заметить, что в области 250—330 мТл на ветви прямого хода присутствует небольшая выпуклость (рис. 1а). На ней нет четко сформированного экстремума, однако, вызвавшее ее появление замедление снижения сопротивления может быть связано со стерическим фактором, возникающим при сборке в новые структуры пластинчатых магнито жестких и звездчатых магнитомягких частиц, захватывающих участки матрицы и создающих «стенные» зоны [50]. Минувшая выпуклость, сопротивление уменьшается вдоль участка, вплоть до точки 1000 мТл имеющего высокую схожесть с прямой линией и лишь в конечной области ветви прямого хода демонстрирующего небольшую вогнутость для выхода в насыщение. Магнитоемкость же увеличивается с небольшим ускорением вплоть до 700 мТл, после чего до самого конца ветви возрастает вдоль прямого участка (рис. 1б), что, скорее всего, свидетельствует о достижении некоего баланса между интенсивностью магнитного взаимодействия частиц и упругими силами в матрице при имеющейся степени деформации. Начало ослабления полевого воздействия сопровождается небольшим всплеском значения магнитоемкости с максимумом при 1100 мТл (рис. 1б). Притом, что аналогичная область на ветви обратного хода удельного сопротивления представляет собой практически горизонтальный участок (рис. 1а), можно сделать предположение, что эта выпуклость отражает возможность частиц смещаться внутри уже сформированных цепеподобных структур. В любом случае, в экспериментальной работе нами уже было замечено, что подобные максимумы наблюдаются в системах, содержащих никель [45]. Далее магнитоемкость монотонно снижается, причем в интервале от 1000 до 300 мТл практически линейно. В точке же 300 мТл наблюдается самопересечение, благодаря которому петля обретает форму «восьмерки», а финальный участок ветви обратного хода пролегает несколько ниже начального участка ветви прямого хода (рис. 1б). Учитывая тот факт, что, монотонно возрастая до финальной точки, ветвь обратного хода удельного сопротивления также, как и ветвь прямого хода, имеет в области 250—330 мТл выпуклость (рис. 1а), что приводит к сужению петли на данном участке, можно сделать предположение, что в целом порядок разрушения структур внутри композита соответствует обращенному порядку их сборки, когда спрямленные цепи, разрушаясь, превращаются в кольца, а затем формируют новые змеевидные структуры. На это также указывает и общая узость наблюдаемых петель гистерезиса. Интересно заметить, что место сужения петли сопротивления соответствует области самопересечения петли магнитоемкости

(рис. 1). При этом тот факт, что финальная точка оказалась несколько ниже стартовой, скорее всего, следует отнести на счет релаксационных эффектов в деформированной матрице, сопутствующих восстановлению змеевидных цепей [46].

Воздействие на образец усиливающимся полем, сонаправленным с вектором первичного намагничивания, разрушает змеевидные агломераты, разворачивая частицы, которые перед тем, как выстроиться «правильно» также собираются в кольца. В результате уменьшения степени деформированности матрицы, дальнейшие структурные перестроения внутри образца происходят в условиях большей вольности перемещения частиц, что находит отражение в конфигурации петель гистерезиса в циклах А и В (рис. 1). Так, результатом смены полярности стало расширение диапазона вариации значений удельного сопротивления с 1 порядка в цикле 0 до 1.33 и 1.43 порядков в циклах А и В соответственно и магнитоемкости со значения 23 % до 76 % и 82 % соответственно. Также увеличилась изогнутость линий. В частности, петля гистерезиса $\rho(B)$ из клиновидной перешла в серповидную (рис. 1а), а петля $\epsilon(B)$ значительно расширилась, сохранив при этом горб на ветви обратного хода с максимумом при 1100 мТл (рис. 1б). Данный факт является дополнительным подтверждением версии о том, что существует ненулевая возможность частиц перемещаться внутри цепеподобных структур при сильных полях, что может мало влиять на проводимость, но быть существенным для вариации емкости. Также можно видеть, что сужение, вызванное выпуклостями на обеих ветвях петли $\rho(B)$ в цикле 0, сместилось в область более слабых полей 150—250 мТл таким же образом, как и соответствующая область на петле $\epsilon(B)$, в которой наблюдалось самопересечение, превратившееся в циклах А и В в сужение (рис. 1). В то же время скачок удельного сопротивления с максимумом при 70 мТл на ветви прямого хода от цикла 0 к циклу В не претерпел заметных изменений, что свидетельствует в пользу предположения, что вращательное движение совершается частицами в этой области полей при любом распределении изначальных напряжений в матрице. Также нужно заметить, что петли гистерезиса магнитоемкости циклов А и В смыкаются в точке, совпадающей со стартовой точкой петли цикла 0.

Говоря об адаптации, выражающейся в различиях между петлями циклов А и В, следует заметить, что при практическом совпадении кривых $\rho(B)$ в области 0—100 мТл, в более сильных полях петля цикла В проходит ниже, чем цикла А (рис. 1а). Схожая тенденция заметна и у петель $\epsilon(B)$, ибо за исключением точки при нулевом поле, петля цикла В всецело соответствует более высоким значениям (рис. 1б). При этом, в области 0—200 мТл ветвь прямого хода в цикле А демонстрирует вогнутость без минимума, располагаясь более близко к аналогичному участку петли цикла 0, чем петля цикла В, которая на участке 0—400 мТл заметно более узкая. Данную особенность

можно объяснить уничтожением змеевидных цепей в процессе выполнения цикла А, чего уже не происходит в следующем цикле.

При этом узость петли гистерезиса $\rho(B)$, позволяет предположить, что и после перемагничивания порядок разрушения цепеподобных образований в изотропном МАЭ в целом соответствует обращенному порядку их образования.

Анизотропный эластомер представлен образцами с более мелкими и более крупными частицами (табл. 2). Различающаяся при этом степень их подвижности, а вместе с этим и эластичности, вкупе со структурированностью расширяет число сценариев поведения (рис. 2 и 3). Так, в цикле 0, образец № 2 демонстрирует снижение сопротивления на 1.4 порядка и магнитоемкости — на 41 %, а образец № 3 — соответственно на 1 порядок и 21 %. Анализируя кривые, полученные для образца № 2 (рис. 2), следует отметить, что при всей их сложности, в них просматриваются родство с поведением изотропного аналога, находящегося под воздействием внешнего поля с антипараллельной изначально намагничиванию направленностью. В частности, как и образец № 1 в цикле 0, образец № 2 во всех циклах демонстрирует петлю $\varepsilon(B)$ с самопересечением (рис. 2б). Также, ветвь прямого хода цикла 0 при 70 мТл имеет незначительную вогнутость, которая в циклах А, В, С и D превращается в минимум, дрейфующий от 150 мТл до нулевого поля. Среди отличий от образца № 1 можно назвать появление на петлях $\varepsilon(B)$ циклов А–D ярко выраженного максимума, который дрейфует от 700 мТл до 260 мТл, причем эта выпуклость с замедлением уменьшается от цикла к циклу. Здесь следует заметить, что появление данной выпуклости выглядит как попытка образца продолжать вести себя, как и в цикле 0, несмотря на смену полярности внешнего воздействия. Тем не менее, прогрессирующее внутреннее перестроение, очевидно, нивелирует

эту тенденцию. В остальном петли циклов В, С и D практически совпадают, а обратная ветвь петли магнитоемкости цикла А хорошо к ним приближается. Среди отличий от неструктурированного образца — также и то, что петли гистерезиса $\rho(B)$ циклов 0–D стабильно самопересекаются в трех точках (рис. 2а), причем наибольшая изогнутость ветви прямого хода соответствует интервалу полей, в котором наблюдается вышеупомянутая выпуклость на петлях $\varepsilon(B)$ (рис. 2б). Вместе с тем, кривые $\rho(B)$ циклов А–D демонстрируют такую же тенденцию к совпадению, как и кривые $\varepsilon(B)$. Такому поведению может способствовать ряд причин. Во-первых, значительным фактором остается то, что в только что изготовленных анизотропных образцах структурированное состояние соответствует недеформированной матрице, а многократное перемагничивание в обратном направлении перестраивает структуры в змеевидные, деформируя полимер. Также, изначальная собранность в цепеподобные структуры снижает возможность перемещаться, что выражается в необходимости серии циклов для перестроения и, как результат, дрейфующих особых участков на кривых. В то же самое время, как следует из того, что петли в циклах А–D расположены с «неправильной» стороны петель цикла 0 (рис. 2), свидетельства о снижении характеристик, намагниченности в поле, направленном антипараллельно, очевидно обеспечивает большее высокую степень структурированности частиц, чем в поле, ориентированном параллельно.

Упомянутая ранее пониженная функциональность образца № 3 на цикле 0 в сравнении со своим аналогом, содержащим более мелкую фракцию магнитожесткой компоненты, скорее всего, есть результат стерического эффекта, проявляющегося при укрупнении частиц. Собранные в цепеподобные образования в процессе приготовления, более крупные частицы имеют сниженную подвижность,

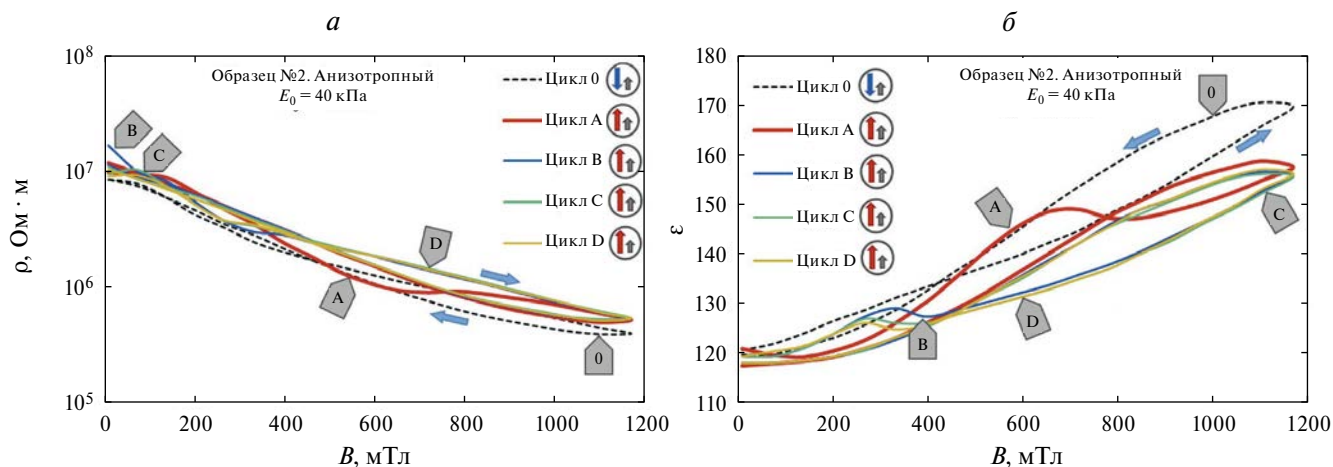


Рис. 2. Кривые полевых зависимостей удельного активного сопротивления ρ (а) и магнитоемкости ε анизотропного образца МАЭ № 2 при перемагничивании по схеме «антипараллельная ориентация → параллельная ориентация».

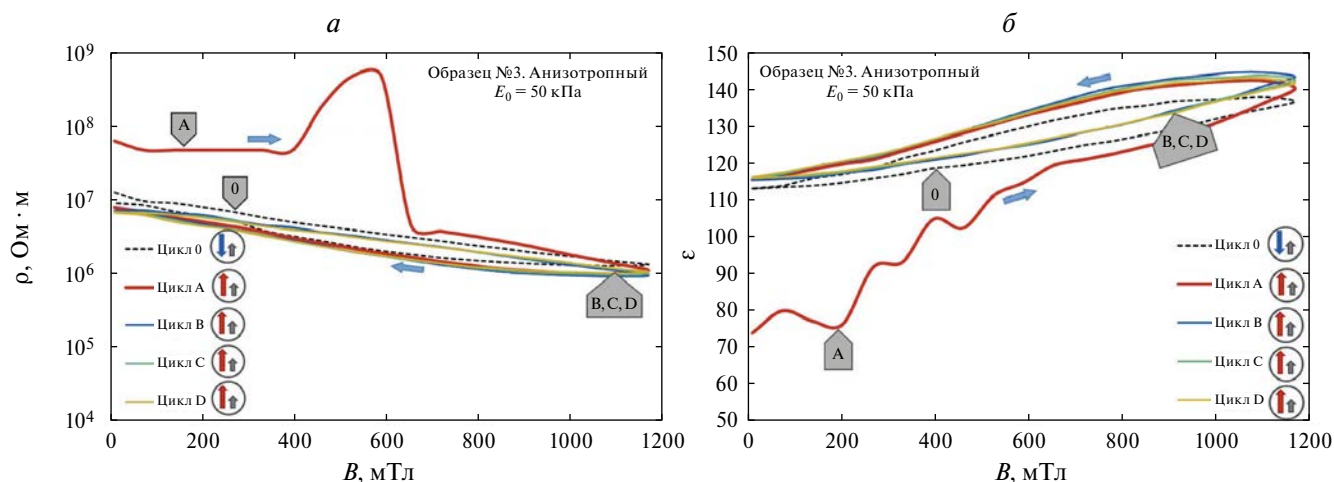


Рис. 3. Кривые полевых зависимостей удельного активного сопротивления ρ (а) и магнетности ε (б) анизотропного образца МАЭ № 3 при перемагничивании по схеме «антипараллельная ориентация → параллельная ориентация».

что выражается в консервации показателей. Как следует из графиков, приведенных на рис. 3, конфигурации петель гистерезиса как $\rho(B)$, так и $\varepsilon(B)$, вполне «классическая». Небольшое сужение петель цикла 0 в области 0—100 мТл, скорее всего, является проявлением вращательного движения, которое может подавляться упругими силами напряженной матрицы. Оказание на образец перемагничивающего действия, очевидно, вызывает некоторые перестроения, которые по причине сниженной возможности частиц двигаться происходят лишь на ветви прямого хода первого цикла А. Это выражается в резком ухудшении характеристик в полях до 700 мТл (рис. 3), после чего новые структуры, скорее всего, можно считать сформированными, на что указывает тот факт, что стабилизация характеристик происходит уже на обратной ветви цикла А. А также то, что перемагничивающее поле не приводит к каким-либо существенным вариациям размера диапазона удельного сопротивления и магнетности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучены процессы перестроения, происходящих в образцах магнитного эластомера с магнитоэластичной компонентой в условиях смены полярности внешнего магнитного поля с антипараллельной вектору изначального намагничивания на параллельную. В результате было установлено, что присутствие частиц никеля делает композит чувствительным к магнитному полю и снижает его сопротивление. Также было показано, что при концентрации смешанного наполнителя 80 мас.% более широкий диапазон вариации удельного сопротивления и магнетности обеспечивается более высокой дисперсностью частиц. И подвижность в случае изотропного материала и состояние намагниченности в поле антипараллельной ориентации в случае

анизотропного материала ведет к схожему эффекту. Также, требуется несколько перемагничивающих циклов для достижения стабильных показателей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-53-12039).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, который мог бы возникнуть при публикации данного материала, — финансового или какого-либо еще.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raikher Yu.L., Stolbov O.V. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 258—259. P. 477.
2. Crippa F., Moore T.L., Mortato M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 427. P. 212.
3. Gundermann T., Günther S., Borin D., Odenbach S. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 412. Art. No. 012027.
4. Feng J., Xuan S., Ding L., Gong X. // Composites A. 2017. V. 103. P. 25.
5. Diermeier A., Sindesberger D., Krenkel L. et al. // Open Mech. Eng. J. 2018. V. 12. P. 192.
6. Nikitin L.V., Stepanov G.V., Mironova L.S., Gorbunov A.I. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272—276. P. 2072.
7. Lee D., Lee M., Jung N. et al. // Smart Mater. Struct. 2014. V. 23. Art. No. 055017.
8. Borin D., Stepanov G., Musikhin A. et al. // Polymers. 2020. V. 12. Art. No. 2371.
9. Borin D.Yu., Stepanov G.V. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2013. V. 15. No. 3—4. P. 249.
10. Carlson J.D., Jolly M.R. // Mechatronics. 2000. V. 10. P. 555.

11. *Stepanov G., Borin D., Odenbach S.* // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 149. Art. No. 012098.
12. *Kwon S.H., Lee J.H., Choi H.J.* // Materials. 2018. V. 11. No. 6. Art. No. 1040.
13. *Böse H., Röder R.* Magnetorheological elastomers and use thereof. US Patent No. 7608197, cl. H01F1/447, F16F1/361. 2005.
14. *Stepanov G.V., Borin D. Yu., Raikher Yu.L. et al.* // J. Phys. Cond. Matter. 2008. V. 20. Art. No. 204121.
15. *Melenev P., Raikher Yu., Stepanov G. et al.* // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2011. V. 22. No. 6. P. 531.
16. *Lovšin M., Brandl D., Glavan G. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. Art. No. 4422.
17. *Urban M., Strankowski M.* // Materials. 2017. V. 10. No. 9. Art. No. 1083.
18. *Shevchenko V.G., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y.* // Polymers. 2021. V. 13. Art. No. 2002.
19. *Dirisamer F., Cakmak U., Marth E., Major Z.* // Acta Polytech. CTU Proc. 2016. V. 3. P. 7.
20. *Yu K., Fang N.X., Huang G., Wang Q.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. No. 21. Art. No. 1706348.
21. *Li Y., Li J., Li W., Samali B.* // Smart Mater. Struct. 2013. V. 22. Art. No. 035005.
22. *Semisalova A.S., Perov N.S., Stepanov G.V. et al.* // Soft Matter. 2013. V. 9. P. 11318.
23. *Kchit N., Bossis G.* // J. Phys.: Cond. Matter. 2008. V. 20. Art. No. 204136.
24. *Ghafoorianfar N., Gordaninejad F.* // Proc. SPIE. 2015. V. 9435. Art. No. 94351E.
25. *Ye W.Q., Deng Y.M., Wang W.* // Appl. Mech. Mater. 2010. V. 37–38. P. 444.
26. *Xuli Z., Yonggang M., Yu T.* // Smart Mater. Struct. 2010. V. 19. Art. No. 117001.
27. *Yu W., Shouhu X., Bo D. et al.* // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. Art. No. 025003.
28. *Gundermann Th., Odenbach S.* // Smart Mater. Struct. 2014. V. 23. Art. No. 105013.
29. *Wei Z., Xing-Long G., Jian-Feng L. et al.* // Chin. J. Chem. Phys. 2009. V. 22. No. 5. P. 535.
30. *Yanceng F., Xinglong G., Shouhu X. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. No. 2. P. 771.
31. *Narayan S., Lunt M., Kubick D.J. et al.* Electrically conductive silicones and method of manufacture thereof. US Patent 6902688, cl. H01B1/22, C08K9/02. 2001.
32. *Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю., Перов Н.С. и др.* // Вест. ПНИПУ. Механика. 2013. № 4. С. 106.
33. *Li J., Gong X., Xu Z.B., Jiang W.* // Int. J. Mat. Res. 2008. V. 99. No. 12. P. 1358.
34. *Günther D., Borin D. Yu., Günther S., Odenbach S.* // Smart Mater. Struct. 2012. V. 21. Art. No. 015005.
35. *Opie S., Yim W.* // Proc. IMECE2007 (Seattle, 2007) P. 99.
36. *Woods B.K.S., Wereley N., Hoffmaster R., Nerse-ssian N.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2007. V. 21. No. 28–29. P. 5010.
37. *Филиппова Ю.А., Папугаева А.В., Панов Д.В., и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1813; *Filippova Yu.A., Papugaeva A.V., Panov D.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1885.
38. *Wang X., Gordaninejad F., Calgar M. et al.* // J. Mech. Des. 2009. V. 131. No. 9. Art. No. 091004.
39. *Bica I.* // J. Ind. Eng. Chem. 2009. V. 15. P. 609.
40. *Bica I., Anitas E.M., Averis L.M.E.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 27. P. 334.
41. *Stepanov G.V., Borin D. Yu., Bakhtiarov A.V., Storozhenko P.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. Art. No. 166071.
42. *Stepanov G.V., Semerenko D.A., Bakhtiarov A.V., Storozhenko P.A.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2013. V. 26. P. 1055.
43. *Stepanov G.V., Borin D. Yu., Bakhtiarov A.V. et al.* // Smart Mater. Struct. 2021. V. 30. Art. No. 015023.
44. *Borin D., Stepanov G., Dohmen E.* // Arch. Appl. Mech. 2019. V. 89. P. 105.
45. *Stepanov G.V., Bakhtiarov A.V., Lobanov D.A. et al.* // SN Appl. Sci. 2022. V. 4. P. 178.
46. http://magnetolab.ru/page_nauka_elastomer.html.
47. *Stepanov G.V., Borin D. Yu., Bakhtiarov A.V. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. Art. No. 166125.
48. *Stepanov G.V., Borin D. Yu., Bakhtiarov A.V. et al.* // Phys. Sci. Rev. 2022. V. 7. No. 10. P. 1141.
49. *Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А., и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 1322; *Vyzulin S.A., Buz'ko V.Yu., Kalikintseva D.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 9. P. 1019.
50. *Tong Y., Dong X., Qi M.* // Soft Matter. 2018. V. 14. P. 3504.

Electroconductivity of silicone-based elastomer filled with magnetically hard particles**A. V. Bakhtiarov^{1, *}, G. V. Stepanov¹, D. A. Lobanov¹, D. A. Semerenko², P. A. Storozhenko¹**¹*Russian State Scientific Institute for Chemical Technologies of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia*²*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia***e-mail: abakhtia@gmail.com*

Silicone-based elastomer containing Nd-Fe-B-alloy particles garnished with a small portion of nickel grains has been studied for the capability to conduct alternating current. The observations suggest that the presence of nickel expands the variation range of the conductivity and magnetocapacitance in external magnetic fields. In addition, the composite demonstrates the memory of primary magnetizing manifesting itself as certain specific features of the hysteresis loops depending on the polarity of the external magnetic field.

Keywords: magnetoactive elastomer, composite, magnetorheological elastomer, magnetically hard filling material, nickel, silicone polymer, conductivity, resistivity, capacitance, hysteresis.

УДК 544.77.03:537.632

МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАГНИТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ С ДЕФОРМИРУЕМЫМИ СУБМИКРОННЫМИ КАПЛЯМИ

© 2024 г. С. С. Белых¹, *, К. В. Ерин¹, И. В. Алферьев¹

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

*E-mail: sergeyb.stav@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Исследован эффект изменения прозрачности магнитных эмульсий с деформируемыми каплями субмикронного размера при воздействии магнитного поля. Обнаружено влияние концентрации микрокапель, ориентации и напряженности магнитного поля на амплитуду изменения прозрачности. Выполнено сопоставление экспериментальных данных полевой зависимости магнитооптического эффекта и зависимости от угла ориентации магнитного поля с расчетами в приближении аномальной дифракции. Проанализирована возможность оценки межфазного натяжения в магнитных эмульсиях на основе исследования процессов релаксации оптических эффектов.

Ключевые слова: магнитная жидкость, магнитная эмульсия, светопропускание, аномальная дифракция, межфазное натяжение

DOI: 10.31857/S0367676524100068, **EDN:** DTLVST

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные эмульсии относятся к новому типу структурированных систем, синтезированных на основе магнитных жидкостей. Они представляют собой устойчивые эмульсии микрокапель магнитной жидкости, взвешенных в различных немагнитных жидких средах. Магниточувствительные эмульсии были синтезированы на рубеже 1970—1980 гг. [1]. С использованием магнитоувствительных эмульсий предложены методы измерения вязкости и поверхностного натяжения жидкостей [2], определения содержания метилового спирта [3] и др. Высокая чувствительность магнитных жидкостей к воздействию магнитного поля и возможность управления формой и поведением при внешнем воздействии [4] делает такие системы перспективным материалом для датчиков магнитного поля и оптических нейтральных фильтров с регулируемым полем ослабления [5], а также они могут выступать в роли дифракционных решеток [6], газовых счетчиков и дозаторов [7]. Особенностью оптических эффектов в дисперсных системах является их значительная зависимость от размера частиц. Так как размер капель магнитных эмульсий с низким межфазным натяжением, как правило, сравним или больше длины волны света, то разные размеры капель могут влиять не только на величину оптических эффектов, но и на знак изменения оптических свойств. В работе [8] нами обнаружены такие

изменения в процессе коалесценции капель магнитной эмульсии микронного размера при длительном воздействии магнитного поля. Было показано [9], что в процессе коалесценции, сопровождающейся ростом среднего размера капель, происходит изменение амплитуды и знака магнитооптического эффекта изменения прозрачности под действием поля. Было высказано предположение об определяющем влиянии характерного размера микрокапли на знак относительного изменения прозрачности эмульсии под действием поля. Однако исследования в агрегативно неустойчивых эмульсиях не позволяют установить характер зависимости магнитооптических свойств от размера с достаточной достоверностью. В настоящей работе мы приводим результаты исследования эффекта изменения прозрачности под действием магнитного поля в магнитных эмульсиях с низким межфазным натяжением, синтезированных на основе масла гидросистем АМГ-10, с существенно меньшим размером микрокапель, сравнимым с длиной волны света. Такой размер микрокапель в 3—5 раз меньше, чем в эмульсиях, исследованных в [8—10].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследований мы синтезировали магнитную эмульсию с низким межфазным натяжением, в которой в качестве дисперсионной среды использовано

авиационное масло гидросистем (АМГ-10). АМГ-10 является гидравлическим маслом красного оттенка, с плотностью 835 кг/м^3 и поверхностным натяжением $\sigma \approx 0.0245 \text{ Н/м}$. Это масло хорошо зарекомендовало себя в качестве дисперсионной среды [5, 8–11]. В качестве дисперсной фазы использовалась магнитная жидкость на керосиновой основе с частицами, имеющими размер порядка 10 нм , которая была синтезирована в ПНИЛ Прикладной феррогидродинамики (г. Иваново). Объемная концентрация наночастиц магнетита измерялась по плотности исходной жидкости и составляла около 13% , намагниченность насыщения 37.3 кА/м , начальная магнитная восприимчивость $\chi = 3.7$ и плотность $\rho = 1358 \text{ кг/м}^3$. Эмульсия с наибольшей объемной концентрацией микрокапель (3%) приготавливалась путем механического перемешивания исходной магнитной жидкости в масле АМГ-10 без применения стабилизаторов. Образцы эмульсии с меньшей объемной концентрацией микрокапель ($2, 1$ и 0.25%) получали путем разбавления 3% эмульсии чистым носителем до необходимого значения концентрации микрокапель. Это позволило нам получить достаточно устойчивую магнитную эмульсию со средним броуновским размером микрокапель около 0.7 мкм .

Для исследований магнитооптического эффекта изменения прозрачности магнитных эмульсий использовали оптическую установку, состоящую из гелий-неонового лазера ГН-2П с длиной волны 633 нм и мощностью излучения 2 мВт , луч которого пропускали через образец, помещенный в стеклянную кювету толщиной 1 мм . Кювета находилась в области однородного магнитного поля катушек Гельмгольца. Направление поля можно было изменять относительно лазерного луча путем поворота катушек без изменения положения кюветы. Интенсивность падающего света ограничивали нейтрально-серыми светофильтрами НС-8, чтобы избежать эффекта тепловой линзы, а интенсивность прошедшего света регистрировали с помощью фотомножителя ФЭУ-27 и цифрового осциллографа AURIS B-423, подключенного к компьютеру. Питание катушек осуществлялось источником питания с компьютерным управлением АКТАКОМ АТН-7333. В исследованиях использовали импульсное магнитное поле с длительностью импульса до 12 с и промежутком между импульсами до 20 с . Длительность промежутка между импульсами подбирали исходя из необходимости полной релаксации эффекта после прекращения воздействия поля. Спектры пропускания магнитных эмульсий были измерены на эллипсометрическом комплексе ЭЛЛИПС-1891, работающем в режиме спектрофотометра.

Мы изучали оптический эффект изменения оптической плотности магнитной эмульсии под действием магнитного поля различной величины и направления. Для оценки величины магнитооптического эффекта и удобства представления результатов эксперимента использовался параметр относительного изменения оптической плотности, который определялся в виде:

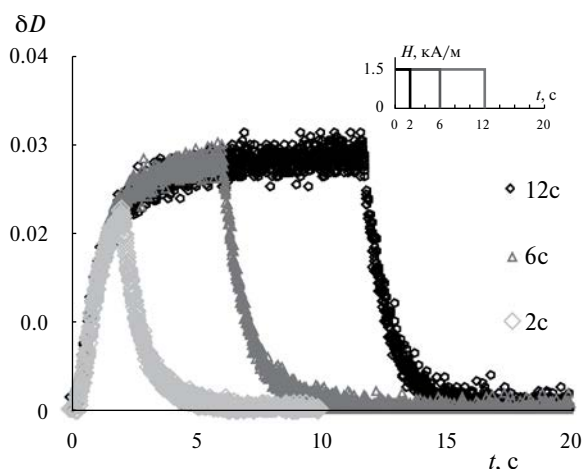


Рис. 1. Изменение оптической плотности магнитной эмульсии при воздействии магнитного поля разной длительности: 2 (1), 6 (2), и 12 с (3). На вставке — форма импульса действующего магнитного поля. $H = 1.5 \text{ кА/м}$, направлено параллельно лучу лазера. Объемная концентрация капель МЖ 3% .

$\delta D = (D - D_0)/D_0$, где D_0 — это оптическая плотность образца без воздействия поля, D — при воздействии внешнего магнитного поля.

На рис. 1 представлена кривая зависимости изменения прозрачности образца под действием импульсов магнитного поля длительностью $t = 2, 6$ и 12 с , направленного параллельно лучу падающего света. Из этого графика следует, что при воздействии магнитного поля прозрачность образцов эмульсии уменьшается, а после выключения поля происходит процесс релаксации с восстановлением первоначальной прозрачности. Таким образом, в данном случае параметр магнитооптического эффекта δD положителен. На вкладке рис. 1 изображена форма импульса магнитного поля. Эксперимент показал, что изменение длительности импульса от 2 до 12 с не приводит к принципиальным изменениям формы магнитооптического отклика. При длительности импульса более 5 с эффект приходит в состояние насыщения и его максимальная величина в дальнейшем не изменяется. Также длительность действия поля практически не влияет на характерное время релаксации оптического эффекта τ (уменьшение значения эффекта в e раз), которое составляет около 1 с . Из этого можно сделать вывод о том, что характерный размер капель эмульсии и их концентрация не меняются при длительностях действия поля до 12 с .

Было обнаружено, что на амплитуду магнитооптического эффекта изменения оптической плотности влияет концентрация капель МЖ в образце, а также напряженность действующего поля. На рис. 2 представлена зависимость от напряженности поля амплитудного значения изменения оптической плотности δD_i (в данном случае под амплитудным значением мы подразумеваем значение параметра эффекта в момент

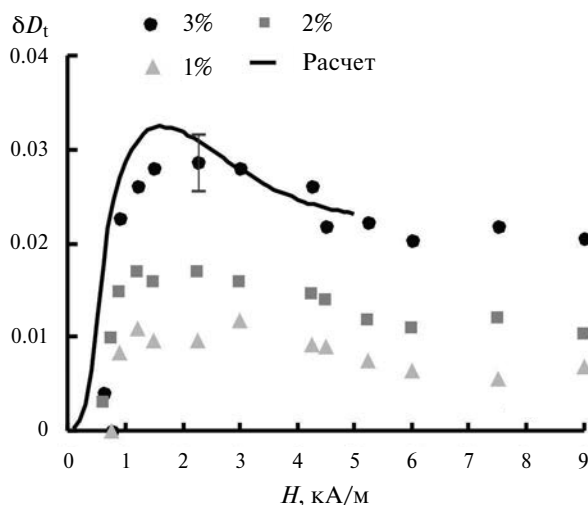


Рис. 2. Зависимость амплитуды изменения оптической плотности от напряженности магнитного поля при разных концентрациях образца. Поле направлено параллельно лучу лазера.

прекращения действия магнитного поля, когда система находилась в состоянии близкому к насыщению в момент времени $t = 6$ с). Точки соответствуют экспериментальным значениям, а непрерывная линия — расчет, который будет обсуждаться далее. В эксперименте увеличение концентрации капель МЖ в образце приводит к увеличению амплитудных значений эффекта в диапазоне исследованных концентраций капель (до 3 %). Кроме того, полевая зависимость эффекта во всех образцах имеет немонотонный характер с максимумом в диапазоне от 1.5 до 2.3 кА/м. При дальнейшем увеличении напряженности величина эффекта достигает некоторого стационарного значения в полях свыше 6 кА/м.

На рис. 3 представлены результаты исследования зависимости амплитудного значения изменения оптической плотности δD_t при различных ориентациях

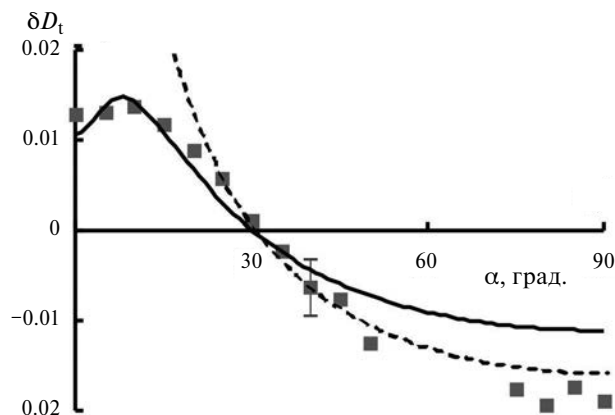


Рис. 3. Зависимость амплитуды изменения оптической плотности от ориентации магнитного поля. $H = 1.5$ кА/м, об. концентрация капель МЖ 1 %.

магнитного поля относительно луча света. Исследования проводились с образцом эмульсии с концентрацией капель МЖ 1 %, воздействие магнитным полем осуществлялось импульсами длительностью $t = 2$ с и амплитудой 1.5 кА/м. Точками на графике обозначены экспериментальные значения, а непрерывная и прерывистая линии — расчет при разных параметрах размера микрокапель, межфазного натяжения и комплексного показателя преломления МЖ. Из представленной экспериментальной зависимости можно сделать вывод о том, что при изменении ориентации магнитного поля с продольной на поперечную параметр магнитооптического эффекта меняет знак. При угле ориентации поля относительно луча света около 30–40 градусов величина параметра эффекта близка к нулю.

Магнитное поле изменяет также спектр пропускания магнитных эмульсий. Результаты представлены на рис. 4. Для исследований использовался образец магнитной эмульсии с объемной концентрацией микрокапель 0.25 %, т. к. чувствительность спектрофотометра не позволяла исследовать более концентрированные образцы. Исследования проводились в магнитном поле напряженностью от 3 до 30 кА/м, направленном перпендикулярно направлению луча света. Под прозрачностью мы понимаем коэффициент светопропускания, т. е. отношение интенсивностей прошедшего и падающего на кювету света. Формы спектров пропускания магнитной эмульсии при воздействии и при отсутствии магнитного поля подобны друг другу. При длинах волн менее 400 нм прозрачность эмульсии очень низкая и прошедший свет практически не регистрируется. С увеличением длины волны прозрачность возрастает и достигает максимального значения при длине волны 800 нм, а далее начинает монотонно убывать. Воздействие внешнего поля приводит к увеличению абсолютной величины прозрачности магнитной эмульсии, при этом в диапазоне длин волн 400–600 нм влияние поля незначительно, а начиная с 600 нм изменение прозрачности в поле растет и достигает максимума

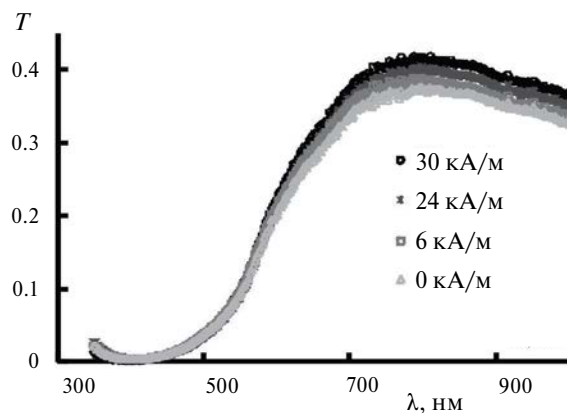


Рис. 4. Влияние магнитного поля на спектры пропускания магнитной эмульсии.

при 800 нм. Эти данные согласуются с результатами исследования магнитооптического эффекта в поле, перпендикулярном лучу света (рис. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В случае малого межфазного натяжения на границе капля-среда γ и под воздействием магнитного поля капли магнитной жидкости, взвешенные в образце эмульсии, сильно деформируются и вытягиваются вдоль линий напряженности внешнего магнитного поля. Для интерпретации наблюдаемых эффектов мы предлагаем использовать приближение аномальной дифракции. Его предложил Ван де Хюлст [12] и оно справедливо при следующих условиях. Размер частиц r должен быть больше длины волны света λ , что оценивается соотношением $x = 2\pi r/\lambda \gg 1$, и при этом рассеивающие частицы должны быть оптически «мягкими», т. е. коэффициенты преломления дисперсной фазы n и дисперсионной среды n_0 должны находиться в соотношении $m = n/n_0 \approx 1$. Для исследуемой эмульсии эти параметры равны $x \approx 7$, $m \approx 1.06$. С помощью закона Бугера—Ламберта по изменению сечения ослабления света частицей можно рассчитать изменение оптической плотности δD , которое связано с изменением прозрачности δT :

$$\delta D = \frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{1}{D_0} \lg \frac{1}{\delta T + 1}, \quad (1)$$

здесь σ_H и σ_0 — сечения ослабления деформированной под действием поля и недеформированной капли соответственно, D_0 — начальная оптическая плотность образца в отсутствие поля. Сечение ослабления в приближении аномальной дифракции определяется как

$$\sigma = Q \left[\pi r_0^2 \sqrt[3]{p} \sqrt{1 + (p^{-2} - 1) \cos^2 \alpha} \right], \quad (2)$$

где выражение в скобках определяет площадь геометрической тени вытянутого эллипсоида с приведенным радиусом r_0 , т. е. радиусом сферы эквивалентного объема, $p = a/b$ — отношение длинной и короткой оси эллипсоида, α — угол между длинной осью и направлением падающего света, а Q — фактор эффективности ослабления света. Выражение для Q в приближении аномальной дифракции выглядит следующим образом [12]:

$$Q = 2 - \frac{4}{e^{\text{ptg}\beta}} \frac{\cos\beta}{\rho} \left(\sin(\rho - \beta) + \frac{\cos\beta}{\rho} \cos(\rho - 2\beta) \right) + 4 \left(\frac{\cos\beta}{\rho} \right)^2 \cos 2\beta. \quad (3)$$

здесь $\rho = \frac{4\pi r_0}{\lambda} \frac{m - 1}{\sqrt[3]{p} \sqrt{1 + (p^{-2} - 1) \cos^2 \alpha}}$ — фазовый сдвиг луча, проходящего через каплю. Таким образом,

с учетом (2) и (3) уравнение для изменения оптической плотности принимает вид:

$$\delta D = \frac{\sigma_H(\alpha, p) - \sigma_0}{\sigma_0}. \quad (4)$$

Изменение оптической плотности зависит от угла α ориентации капли относительно луча света и степени ее вытянутости p , которые определяются направлением и величиной напряженности магнитного поля соответственно. Аналитического решения подобной задачи в общем случае на настоящий момент не существует, однако, возможно использование численных методов. Так, мы определяли эксцентриситет вытянутой капли e из условия минимума свободной энергии капли [11], состоящей из поверхностной энергии межфазного натяжения и магнитостатической энергии намагничивающейся капли:

$$W = 2\pi r_0^2 \gamma^3 \sqrt[3]{1 - e^2} \left(1 + \frac{\arcsine}{e\sqrt{1 - e^2}} \right) - \frac{2\pi r_0^3}{3} \mu_0 H^2 \left(\frac{\chi}{1 + \chi N_a} \right), \quad (5)$$

где N_a — размагничивающий фактор вдоль длинной оси капли, γ — межфазное натяжение на границе капля — окружающая среда, H — напряженность магнитного поля, χ — начальная магнитная восприимчивость магнитной жидкости, а эксцентриситет капли связан с вытянутостью соотношением $e = \sqrt{1 - 1/p^2}$. В уравнении (5) предполагается случай малого поля и линейной связи между намагниченностью магнитной жидкости и внешним полем.

Таким образом, с использованием выражений (2—5) и измеренных нами значений для показателя преломления масла АМГ-10 $n_{\text{АМГ}} = 1.487$, начальной магнитной восприимчивости магнитной жидкости $\chi_{\text{МЖ}} = 3.7$ и среднего броуновского размера микрокапель эмульсии $r_0 = 700$ нм, мы получили расчетные зависимости для изменения оптической плотности в зависимости от напряженности магнитного поля и его ориентации. У авторов не было возможности непосредственно измерить комплексный показатель преломления микрокапель магнитной жидкости и межфазное натяжение на границе капля-среда с необходимой точностью. При произведении вычислений мы опирались на значения комплексного показателя преломления МЖ, которое было получено методом эллипсометрии при отражении света от свободной поверхности. Мы полагаем, что значения комплексного показателя преломления микрокапель магнитной жидкости в эмульсии может отличаться от данных измерений свободной поверхности как в большую, так и в меньшую сторону. С учетом этого, мы оценивали действительную и мнимую части показателя преломления МЖ в диапазоне $\text{Re}(n) = 1.5 - 1.6$ и $\text{Im}(n) = 0.1 - 0.4$. Диапазон значений величины межфазного натяжения составлял $\gamma = 10^{-8} - 10^{-6}$ Н/м,

что соответствует известным литературным данным. На рис. 2 линией обозначена расчетная зависимость изменения оптической плотности от напряженности магнитного поля, рассчитанная для концентрации каплей 1 % с межфазным натяжением на границе капля-среда $\gamma = 5 \cdot 10^{-8}$ Н/м. Расчеты для полей свыше 5 кА/м не проводились, т. к. в расчетах для сравнительно высоких напряженностей магнитного поля степень вытяжения каплей очень значительная (больше 100), что не позволяет использовать известное выражение для поверхностной энергии эллипсоида (5). Расчетные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями, полученными для той же концентрации. На рис. 3 приведены две расчетные зависимости амплитуды изменения оптической плотности от угла между направлениями луча света и линиями напряженности магнитного поля. Расчеты производились при следующих параметрах: для непрерывной кривой — $r = 650$ нм, $\gamma = 8 \cdot 10^{-8}$ Н/м, $n = 1.51 + i \cdot 0.015$, для прерывистой кривой — $r = 550$ нм, $\gamma = 5 \cdot 10^{-8}$ Н/м, $n = 1.503 + i \cdot 0.023$. Значительное различие расчетных кривых между собой объясняется сильной зависимостью результата от действительной и мнимой частей показателя преломления магнитной жидкости n , межфазного натяжения γ и размера каплей r . Учет полидисперсности каплей может добиться лучшего согласия расчета с экспериментом. В случае продольной ориентации каплей больший вклад вносят более крупные микрокапли в эмульсии, тогда как для поперечной ориентации на эффект влияют также капли меньшего размера.

Кроме процессов, происходящих под действием магнитного поля, были рассмотрены процессы релаксации магнитооптического эффекта. В магнитных эмульсиях реализуется механизм релаксации магнитооптического эффекта, отличный от хорошо разработанных механизмов ориентационной релаксации в дисперсных системах с твердыми частицами. Отличие заключается в том, что в эмульсиях процесс релаксации не является ориентационным и определяется релаксацией формы жидкой деформированной капли в вязкой среде. Этот процесс можно описать в рамках предложенной Тейлором и расширенной Маффетоне и Минале теории малых деформаций [13,14]. Характерное время релаксации формы жидкой деформированной капли можно оценить по формуле [14]:

$$\tau = \frac{\eta_{амг} r_0}{\gamma} \frac{(2\tilde{\eta} + 3)(19\tilde{\eta} + 16)}{40(\tilde{\eta} + 1)}, \quad (6)$$

где r_0 — радиус капли эквивалентного объема, а $\tilde{\eta} = \eta_{мж} / \eta_{амг}$ — отношение вязкостей жидкостей внутри и снаружи капли. На рис. 5 в логарифмическом масштабе показан график расчетной зависимости характерного времени релаксации от величины межфазного натяжения для различных значений размера капли. Точка на графике обозначает время

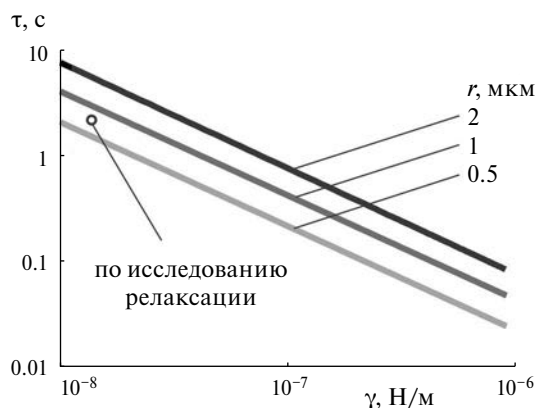


Рис. 5. Расчетная зависимость времени релаксации формы деформированной капли от величины межфазного натяжения для капель разного размера.

релаксации магнитооптического эффекта, полученное в эксперименте для капли эмульсии со средним размером 700 нм. Этому значению соответствует величина межфазного натяжения $\gamma = 10^{-8}$ Н/м, что по порядку величины совпадает с используемым значением в расчетах для графиков 2 и 3. Величины межфазного натяжения, полученные из исследований процессов релаксации и из изучения статических эффектов в магнитном поле, дают несколько различающиеся значения, что можно объяснить ограниченностью возможности использования формул (5) и (6) для капель с высокой степенью деформации. Кроме того, при сильном вытяжении микрокапли могут принимать форму, отличную от эллипсоидальной, что также ограничивает возможности описания систем сильно деформированных каплей на основе простых приближений. Вместе с тем, использование зависимостей, подобных изображенной на рис. 5, позволяет сделать оценку, в том числе, и температурной зависимости межфазного натяжения для микрокапель, для которой имеются противоречивые экспериментальные данные [15,16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования дают совершенно новое представление об особенностях магнитооптического эффекта в магнитных эмульсиях с различным размером микрокапель. Ранее [9] подобные исследования проводились в магнитной эмульсии с размерами каплей порядка 3–6 мкм, т. е. существенно большими, чем длина волны света. При этом наблюдались положительный знак магнитооптического эффекта и совершенно другая зависимость величины эффекта от угла ориентации поля. Отличия в особенностях магнитооптического эффекта в магнитной эмульсии, описанной в настоящей работе, очевидно связаны с тем, что в представленном эксперименте использовалась магнитная эмульсия с меньшим размером каплей (около 0.7 мкм), сравнимым с длиной волны

света гелий-неонового лазера (0.63 нм). Этот результат подтверждает представление о том, что размер капель магнитной эмульсии влияет не только на величину, но и на знак параметров магнитооптического эффекта. Знак и величина эффекта в магнитной эмульсии с частицами, сравнимыми с длиной волны света, также могут быть успешно интерпретированы в рамках анизотропного приближения аномальной дифракции, как это уже делалось нами ранее в [8,15] для систем с каплями микронного размера. Такой подход позволяет объяснить парадоксальный, на первый взгляд, эффект уменьшения прозрачности магнитной эмульсии с субмикронными каплями в продольном по отношению к лучу света поле. Простое объяснение этого может быть сформулировано как неприменимость простых модельных представлений геометрической оптики для описания оптических эффектов в магнитных эмульсиях с каплями субмикронных размеров.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки России на выполнение научно-исследовательских работ (проект FSRN-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Romankiw L.T., Briachift N.Y. Stable emulsion and method for preparation thereof: US Patent 3981844, 1976.
2. Backholm M., Vuckovac M. et al. // *Langmuir*. 2017. V. 33. P. 6300.
3. Mahendran V., Philip J.A. // *Sens. Actuators B*. 2013. V. 185. P. 488.
4. Тятюшкин А.Н. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 7. С. 885; Tyatyushkin A.N. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. No. 7. P. 804.
5. Закинян А.А., Белых С.С., Закинян А.Р., Ерин К.В. // *Опт. журн.* 2021. Т. 88. № 3. С. 61; Zakinyan A.A., Belykh S.S., Zakinyan A.R., Yerin K.V. // *J. Opt. Tech.* 2021. V. 88. No. 3. P. 158.
6. Белых С.С., Ерин К.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 7. С. 962; Belykh S.S., Yerin C.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. No. 7. P. 878.
7. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 3. С. 343; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshov E.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
8. Белых С.С., Ерин К.В. // *Опт. и спектроск.* 2021. Т. 129. № 9. С. 1166; Belykh S.S., Erin K.V. // *Opt. Spectrosc.* 2021. V. 129. P. 1200.
9. Belykh S.S., Yerin C.V. // *IEEE Magn. Lett.* 2022. V. 13. P. 1.
10. Yerin C.V., Belykh S.S. // *IEEE Trans. Magn.* 2022. V. 58. No. 2. Art No. 4600704.
11. Закинян А.Р., Диканский Ю.И. Магнитные и электрические свойства магнитных эмульсий. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 156 с.
12. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 536 с.; Van de Hulst H.C. *Light Scattering by Small Particles*. N.Y.: John Wiley&Sons, 1957. 470 p.
13. Taylor G.I. // *Proc. Royal Soc. Lond.* 1934. V. 146. P. 501.
14. Maffettone P.L., Minale M. // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1998. V. 78. P. 227.
15. Белых С.С., Ерин К.В., Фурсова В.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 3. С. 333; Belykh S.S., Yerin C.V., Fursova V.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. P. 287.
16. Ivanov A.S. // *Phys. Fluids*. 2018. V. 30. No. 5. Art. No. 052001-9.

Magneto-optical effect in magnetic emulsions with deformable submicron droplets

S. S. Belykh¹ *, C. V. Yerin¹, I. V. Alferiev¹

¹North Caucasus Federal University, Stavropol 355017, Russia

*e-mail: sergeyb.stav@mail.ru

The effect of changes in the transparency of magnetic emulsions with deformable droplets of submicron size under the influence of a magnetic field has been studied. The influence of microdroplet concentration, orientation, and magnetic field strength on the amplitude of transparency changes was discovered. A comparison has been made of experimental data on the field dependence of the magneto-optical effect and the dependence on the angle of magnetic field orientation with calculations in the anomalous diffraction approximation. The possibility of estimating interfacial tension in magnetic emulsions based on studying the processes of relaxation of optical effects is discussed.

Keywords: magnetic fluid, magnetic emulsion, light transmission, anomalous diffraction, interface tension.

УДК 531/534:537.624.9

ДЕФОРМАЦИЯ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2024 г. Г. В. Степанов¹*, П. А. Стороженко¹

¹Акционерное общество «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия

*E-mail: gstepanov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Магнитоактивный эластомер или магнитореологический эластомер — композиционный материал, состоящий из упругой эластичной матрицы и магнитного наполнителя. Исследована деформация магнитоактивного эластомера в магнитном поле. Под действием неоднородного магнитного поля материал деформируется на сотни процентов. Намагниченный материал с магнито жестким наполнителем может деформироваться в магнитном поле сложным образом. В магнитном поле поверхность материала приобретает рельеф, что приводит к увеличению гидрофобности поверхности. Под действием магнитного поля упругость и материала возрастает в десятки раз. Такой магнитоактивный эластомер может найти применение в робототехнике и в управляемых демпфирующих устройствах.

Ключевые слова: магнитоактивный эластомер, магнитореологический эластомер, магнитореологический эффект, упругость, вязкость, магнитное поле

DOI: 10.31857/S0367676524100077, EDN: DTIIPD

ВВЕДЕНИЕ

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ), или магнитореологические эластомеры являются относительно новым материалом и относятся к категории так называемых умных материалов, свойства которых обратимо изменяются под внешним воздействием. Материалы, которые можно отнести к «умным» известны давно, но официально эпоха «умных» или «smart materials» началась после создания сплавов с памятью формы. Они очень наглядно показывали, как изменяется, восстанавливается форма материала под действием температуры. Эпоха активного исследования магнитных эластомеров с изменяемыми свойствами началась после исследований в фирме Тойота по магнито-зависимым свойствам магнитных эластомеров [1] и публикации патента и статей от фирмы Форд [2–4]. Специалисты фирмы предлагали использовать такой материал в конструкции управляемых амортизаторов в автомобилях. Основное свойство, которое тогда исследовали ученые был магнитореологический эффект — изменение упругости эластомера в магнитном поле, и материал был назван — магнитореологический эластомер. Одновременно в Венгрии профессор Миклош Зриньи исследовал деформацию магнитного геля в неоднородном магнитном поле [5, 6] Обратимая деформация геля достигала 40 %. Магнитный гель изготавливался на основе водного акриламидного

геля, содержащего наночастицы магнетита, которые обычно используют при изготовлении магнитной жидкости. Одновременно российская группа в МГУ под руководством Л. В. Никитина исследовала также магнитодеформационный эффект магнитоэластика — композита на основе силиконовой матрицы и карбонильного железа. Магнитодеформационный эффект достигал сотен процентов [7, 8]. Магнитодеформационный эффект находит применение в медицине для фиксации пломбы при лечении отслоения сетчатки [9] и при конструировании клапанов с магнитным управлением [10]. Электрофизические и акустические свойства магнитных эластомеров изменяются в магнитном поле [11]. Дальнейшие исследования показали, что материалу присущи другие свойства, которые изменяются под действием магнитного поля, и таких свойств более десяти.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Магнитоактивные эластомеры представляют собой композицию магнитного наполнителя в эластичной полимерной матрице. В качестве магнитного наполнителя обычно используют порошки магнитомягкого железа с размером частиц 1—100 мкм, предпочтительно 5—10 мкм, в частности карбонильное железо.

В этом смысле МАЭ являются продолжением технологии магнитореологических суспензий и нивелируют один из их недостатков — оседание и агрегация крупных частиц магнитного наполнителя. Другим, широко используемым в последнее время наполнителем, являются порошки магнитотвердых материалов, в частности NdFeB с размерами 10—100 мкм. Иногда используют смесь магнитомягких и магнитожестких наполнителей с целью увеличения наполнения композиции и в целом магнитной восприимчивости. В качестве полимерной матрицы, наиболее широко используют силиконовые и полиуретановые эластомеры. Обычно выбирают диапазон упругости полимерных матриц с модулем Юнга 1—100 кПа. Силиконовые и полиуретановые матрицы позволяют варьировать упругость в широком диапазоне за счет количества активных групп в двухкомпонентных составах. Технология изготовления МАЭ заключается в смешении магнитных порошков с жидкой двухкомпонентной матрицей в заданных пропорциях, вакуумированием системы для удаления пузырьков воздуха, и отливкой композиции в форму для проведения полимеризации. Полимеризацию проводят или при комнатных температурах, или при повышенных до 150°C, как правило для силиконовых композиций. Более подробно процесс описан для силиконовой композиции с магнитотвердым наполнителем в статье [12]. В нашей работе использовался двухкомпонентный силиконовый компаунд марки СИЭЛ 254 производства АО «ГНИИХТЭОС» с наполнением магнитными порошками в количестве 80 % масс или 30 % об.

МАГНИТОДЕФОРМАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

Одним из основных свойств МАЭ является магнитодеформационный эффект — деформация

в неоднородном магнитном поле. Мы исследовали деформацию анизотропного МАЭ с магнитомягким наполнителем — карбонильное железо в количестве 75 % масс или 25 % об. Анизотропные образцы получали полимеризацией жидкой композиции в магнитном поле. Далее из пластины вырезали полоски с ориентацией вдоль поля полимеризации или перпендикулярно полю. При полимеризации в магнитном поле в образце возникали цепеобразные структуры из частиц магнитного наполнителя, вытянутые вдоль линий магнитного поля. Такие структуры для разбавленной композиции в тонком слое показаны на рис. 1б. При механическом растяжении материал показывает разную упругость в зависимости от направления деформации. Ранее такие исследования были проведены для различных типов наполнителей [13]. В данном исследовании смотрели растяжение в неоднородном магнитном поле. Образец длиной 2 см подвешивался над электромагнитом, на поверхности которого измеряли магнитное поле. В таком неоднородном магнитном поле образец вытягивался в направлении одного полюса электромагнита. Эксперимент проведен для анизотропного образца в зависимости от ориентации структуры образца относительно полюса электромагнита. Величина деформации в зависимости от магнитного поля на полюсе электромагнита представлена на рис. 1а.

Как видно из рис. 1а материал способен растягиваться неоднородным магнитным полем на 250 %. МАЭ синтезированный в магнитном поле проявляет значительную анизотропию упругости в зависимости от направления деформации. Для данного образца со сферическим наполнителем (карбонильное железо) анизотропия упругости достигает двух раз. Такой МАЭ хорошо деформируется в магнитном поле и может быть использован для конструирования актуаторов и микродвижителей [14].

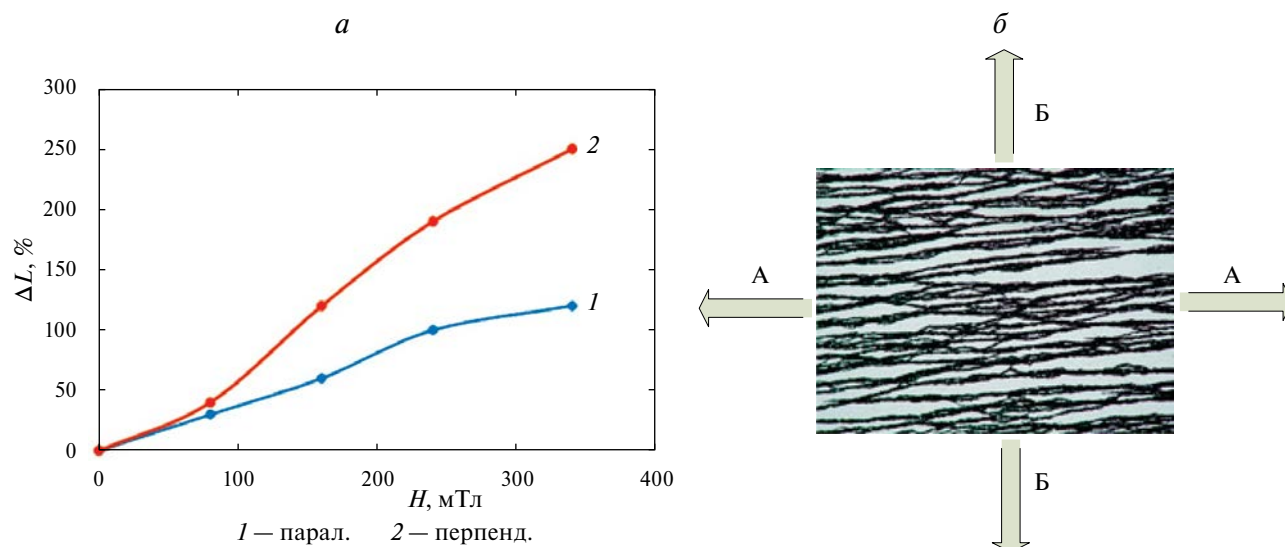


Рис. 1. Зависимость удлинения образца в неоднородном магнитном поле от величины магнитного поля на поверхности электромагнита: 1 — деформация параллельно направлению структурирования (направление А-А, б), 2 — деформация перпендикулярно направлению структурирования (направление Б-Б, б)

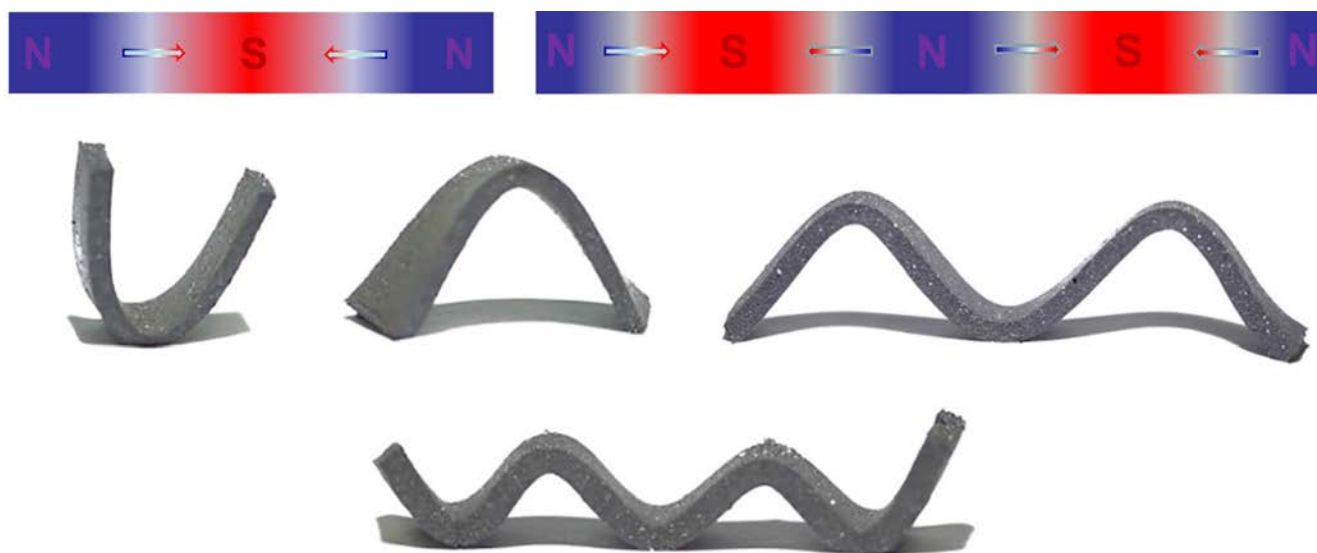


Рис. 2. Многополюсное намагничивание полоски МАЭ. Схема намагниченности полоски МАЭ и фотографии изгиба намагниченного МАЭ в магнитном поле.

ДЕФОРМАЦИЯ МАЭ С МАГНИТОЖЕСТКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ NdFeB

МАЭ может быть приготовлен с использованием магнитотвердого порошка. Такой материал может иметь широкую петлю гистерезиса после намагничивания и может использоваться как эффективный демпфирующий материал [15, 16, 17, 18]. Однако, такой материал может быть намагничен сложным образом, и полоска из такого материала может иметь множество полюсов. В магнитном поле он может деформироваться сложным образом как показано на рис. 2.

Как видно из рис. 2 многополюсные образцы изгибаются под действием магнитного поля в ту или другую сторону. В динамическом режиме эти процессы можно наблюдать в видеофильме: http://www.magnetolab.ru/video/video8_00.mp4. Если с одной стороны полоски создать скользящую поверхность, а с другой шершавую, то в динамическом режиме деформации такой «червяк» начинает двигаться в сторону скользящей части полоски.

ДЕФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Эффект изменяемой смачиваемости в магнитном поле (эффект Лотоса). Данный эффект связан с появлением на поверхности МАЭ под действием магнитного поля структур аналогичных наблюдаемых в магнитных жидкостях. Но поскольку данный материал твердый, в отличие от магнитной жидкости, измеренный угол смачиваемости зависит от магнитного поля [20]. Игольчатую структуру на поверхности

МАЭ можно сохранить, проведя полимеризацию в магнитном поле.

В отличие от магнитной жидкости на поверхности МАЭ можно создать мелкую структуру из магнитных частиц. Сравним поверхности магнитного эластомера без поля и в магнитном поле на рис. 3. Под действием магнитного поля внутри эластичной матрицы МАЭ возникают цепеподобные структуры которых выходят на поверхность создавая своеобразную рябь на поверхности.

Если жидкую магнитную композицию заполмеризовать в магнитном поле, на поверхности получается игольчатая композиция с шагом 0.1 мм (рис. 4). Магнитная жидкость в магнитном поле имеет как правило более грубую структуру.

Угол смачивания поверхности МАЭ зависит от величины приложенного магнитного поля. Если для исходного силиконового МАЭ угол смачивания находится в интервале 90—100°, то приложение вертикально направленного магнитного поля величиной 200 мТл, увеличивает угол смачивания до 140°.

РАСТЯЖЕНИЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ. МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Наиболее известными и наиболее подробно исследуемым свойством МАЭ является магнито-реологический эффект. Данный эффект имеет в настоящее время практическое применение. Данный эффект исследуют как при псевдостатической нагрузке, так и при динамической в области частот 0.1—100 Гц [19]. Наиболее наглядно магнито-реологический эффект можно представить при псевдостатической

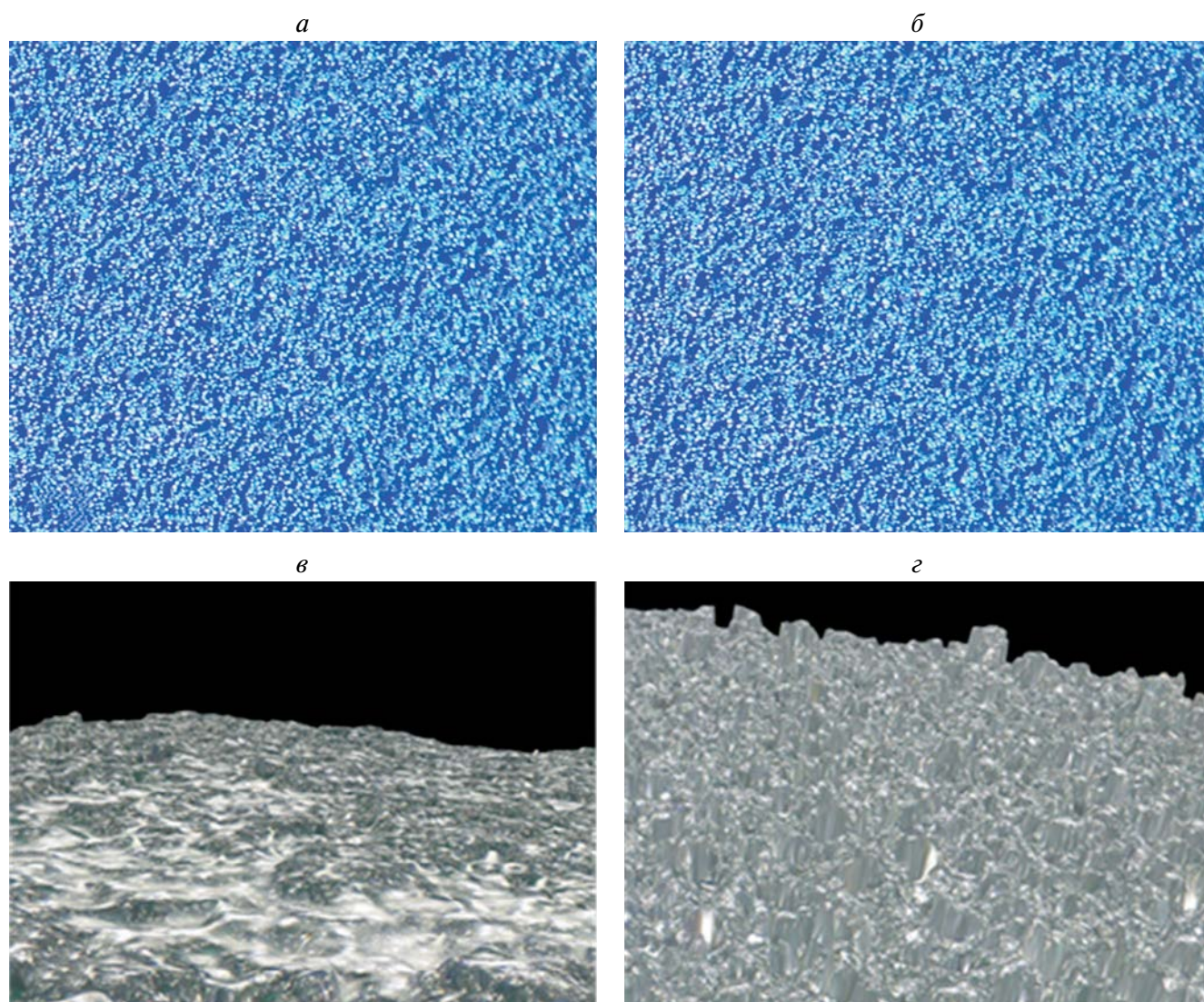


Рис. 3. Изменение структуры поверхности под действием магнитного поля. Условное увеличение $\times 10$. Масштаб двух картинок одинаков. Исходный (а) и в магнитном поле 100 мТл (б). Фотография 3D профиля поверхности образца МАЭ без магнитного поля (в) и в магнитном поле 200 мТл (г). Увеличение $\times 500$.



Рис. 4. Структура поверхности после полимеризации жидкой пленки МАЭ в магнитном поле.

нагрузке, как показано на рис. 5. Образец медленно растягивается в разрывной машине и при этом регистрируется напряжение в образце и относительная деформация. Образец растягивают без магнитного поля и в магнитном поле, когда образец находится в центре соленоида и на него действует однородное магнитное поле, направленное вдоль направления растяжения образца.

Как видно из рис. 5 существует громадная разница в упругих свойствах МАЭ без магнитного поля и в магнитном поле. Жесткость материала в магнитном поле в десятки раз выше, чем без магнитного поля. Модуль упругости сильно зависит от деформации МАЭ. При малых деформациях менее 0.1 % он возрастает в магнитном поле в сотни раз, при больших — только в десятки. Данный магнитореологический эффект определяется диполь-дипольным взаимодействием магнитных частиц между собой внутри полимерной матрицы. Дополнительно это взаимодействие усиливается внутренним структурированием частиц внутри матрицы в цепеподобные структуры, при этом расстояние между частицами в таких цепях значительно сокращается по сравнению с исходным, изотропным, распределением частиц внутри матрицы [21, 22]. Этот процесс структурирования демонстрирует фильм, где частицы располагаются одним слоем в полимерной матрице [23].

Рассмотрим ход деформационной кривой МАЭ находящегося в магнитном поле. Если посмотреть по стрелкам на путь деформации материала, то видно, что при снижении нагрузки до 0 МПа, для зависимости при 270 мТл, материал не восстанавливает изначальную длину, и имеет значительную остаточную

деформации. Величину этой остаточной деформации мы назвали эффектом магнитной памяти формы МАЭ [8]. Эффект остаточной деформации в магнитном поле может проявляться при любых деформациях, при растяжении, сжатии, изгибе и т. д. [22]. Этот эффект также определяется эффектом диполь-дипольного взаимодействия между намагниченными частицами внутри полимерной матрицы. Отличительной особенностью данного процесса является то, что перемещение частиц внутри матрицы дополнительно определяется внешним механическим воздействием на полимерный композит. Внешнее механическое воздействие деформирует матрицу приводит частицы в соприкосновение, а внешнее магнитное поле вызывает диполь-дипольное взаимодействие между частицами и «замораживает» их в таком положении. Сблизившиеся частицы примагничиваются друг к другу, преодолевая силы упругой матрицы, и находятся в таком положении пока на них действует магнитное поле. После выключения магнитного поля силы упругости полимерной матрицы возвращают частицы на свои места и материал восстанавливает исходную форму.

Материал может проявлять также магнитоэлектрореологические свойства. Если магнитный наполнитель имеет высокое электрическое сопротивление или имеет поляризуемое диэлектрическое покрытие, то под действием электрического поля, такой наполнитель поляризуется, приобретает электрический заряд. В электрическом поле наполнитель структурируется в эластичной полимерной матрице, изменяя вязкоупругие свойства композита. Такой материал может быть полезен в конструкциях, когда есть ограничения на массо-габаритные параметры электромагнитных катушек. В такой конструкции

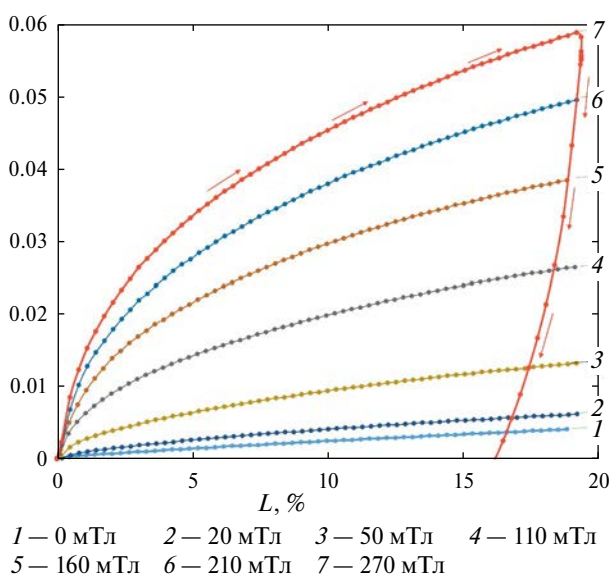


Рис. 5. Зависимость напряжения от относительного удлинения МАЭ без поля (1) и в магнитном поле разной величины (кривые 2—20 мТл, 7—270 мТл).

дополнительный реологический эффект может быть получен с помощью электрического поля [24]. К сожалению, данное направление мало изучено вследствие отсутствия качественной экспериментальной приборной базы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает краткий обзор свойств МАЭ в магнитном поле, материал является типичным «умным материалом» (smart material), множество свойств которого обратимо изменяется в магнитном поле. Такими свойствами, рассмотренными в этом исследовании, является магнитодеформационный эффект — деформация (удлинение) образца в неоднородном магнитном поле, которая достигает 250 %. Материал с магнито жестким наполнителем, после локального намагничивания имеет множество полюсов и соответственно может деформироваться сложным образом в магнитном поле. Воздействие магнитного поля на эластичный вариант МАЭ приводит к внутреннему структурированию магнитного наполнителя и эти структуры выходят на поверхность образца создавая игольчатую структуру на поверхности образца. Все это в результате приводит к увеличению угла смачиваемости. Материал становится более гидрофобным. Эффект внутреннего структурирования сильно проявляется при деформации МАЭ в магнитном поле. Жесткость материала, модуль упругости Юнга возрастают в несколько десятков раз. Такой материал с управляемыми свойствами и найдет применение в микроробототехнике и в управляемых демпфирующих устройствах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-53-12039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shiga T., Okada A., Kurauchi T. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 58. P. 787.
2. EP 0784163. 1996. Variable stiffness bushing using magnetorheological elastomers.
3. Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 1996. No. 7. P. 613.
4. Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C. // Smart Mater. Struct. 1996. V. 5. No. 5. P. 607.
5. Zrínyi M., Barsi L., Büki A. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. No. 21. P. 8750.
6. Zrínyi M., Barsi L., Szabó D., Kilian H.-G. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. No. 13. P. 5685.
7. Nikitin L.V., Mironova L.S., Stepanov G.V., Samus A.N. // Polymer Sci. A. 2001. V. 43. No. 4. P. 443.
8. Nikitin L.V., Stepanov G.V., Mironova L.S., Gorbunov A.I. // JMMM. 2004. V. 272—276. P. 2072.
9. Алехина Ю.А., Макарова Л.А., Наджарьян Т.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 882; Alekhina Y.A., Makarova L.A., Nadzharyan T.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 801.
10. Амиров А.А., Каминский А.С., Архипова Е.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 813; Amirov A.A., Kaminskiy A.S., Arkhipova E.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 715.
11. Кузнецова И.Е., Колесов В.В., Зайцев Б.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 8. С. 1048; Kuznetsova I.E., Kolesov V.V., Zaitsev B.D. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 8. P. 945.
12. Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю., Перов Н.С. и др. // Вест. Перм. ПНИПУ. Механика. 2013. № 4. С. 106.
13. Степанов Г.В., Кириченко С.И., Махаева Е.Е., Крамаренко Е.Ю. // ВМС. Сер. А. 2023. Т. 65. № 2. С. 104; Stepanov G.V., Kirichenko S.I., Makhaeva E.E. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2023. V. 65. P. 157.
14. Zimmermann K., Naletova V.A., Zeidis I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 311. No. 1. P. 450.
15. Stepanov G.V., Chertovich A.V., Kramarenko E.Y. // JMMM. 2012. V. 324. No. 21. P. 3448.
16. Kramarenko E.Yu., Chertovich A.V., Stepanov G.V. et al. // Smart Mater. Struct. 2015. V. 24. Art. No. 035002.
17. Borin D.Yu., Stepanov G.V., Odenbach S. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 412. Art. No. 012040.
18. Borin D.Yu., Stepanov G.V. // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2013. V. 15. No. 3—4. P. 249.
19. Borin D., Stepanov G., Musikhin A. // Polymers. 2020. V. 12. No. 10. Art. No.2371.
20. Sorokin V.V., Sokolov B.O., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu. // JMMM. 2019. V. 459. P. 268.
21. Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A. et al. // Polymer. 2007. V. 48. P. 488.
22. Stepanov G.V., Borin D.Yu., Raikher Yu.L., Melenev P.V. // J. Phys. Cond. Matter. 2008. V. 20. Art. No. 204121.
23. http://www.magnetolab.ru/video/video7_00.mp4.
24. Borin D.Yu., Stepanov G.V. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2015. V. 26. No. 14. P. 1893.

Deformation of magnetic active elastomers in magnetic field

G. V. Stepanov^{1, *}, P. A. Storozhenko¹

¹*State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia*

**e-mail: gstepanov@mail.ru*

Magnetoactive (aka magnetorheological) elastomer is a composite material consisting of an elastic matrix and magnetic filling substance. A study has been given to the magnetic field-induced deformation of the material. Influenced by non-homogeneous fields, samples of the elastomer have been noticed to exhibit elongations by hundreds of percent. When magnetized, the material filled with magnetically hard particles may exhibit field-induced deformation occurring in a complicated way. In a magnetic field, it reversibly gains a degree of roughness resulting in improved hydrophobicity. In addition, the composite increases in rigidity by tens of percent. Such magnetoactive elastomer may be considered a prospective material to find application in robotics and field-controlled damping units.

Keywords: Magnetoactive elastomer, magnetorheological elastomer, magnetorheological effect, magnetostriction, hydrophobicity, magnetic field.

УДК 537.311.3:539.216.2

УПРАВЛЯЕМЫЙ КОНТУР С ЕМКОСТНОЙ ЯЧЕЙКОЙ НА ОСНОВЕ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

© 2024 г. В. М. Кожевников¹*, И. Ю. Чуенкова¹, Ю. А. Ларионов¹

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

*E-mail: vkozhevnikov@ncfu.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Реализован управляемый колебательный RLC контур, в котором в качестве емкостного элемента используется ячейка со слоем магнитоэлектрической жидкости. Рассмотрена возможность создания самонастраивающихся индуктивно-емкостных элементов на основе тонкого слоя магнитоэлектрической жидкости. Показано, что изменение свойств магнитоэлектрической жидкости в электрическом и магнитном полях позволяет создавать регулируемые индуктивно-емкостные преобразователи.

Ключевые слова: магнитоэлектрическая жидкость, электрическое поле, магнитное поле, колебательный контур, индуктивно-емкостной преобразователь

DOI: 10.31857/S0367676524100087, EDN: DTGJUI

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие электрического и магнитного полей на тонкий слой магнитоэлектрической жидкости (МДЖ) исследовалось в ряде работ [1–6]. Магнитоэлектрическая жидкость представляет собой высокодисперсный коллоид магнетита, диспергированный в углеводороде (керосине) с различной концентрацией твердой фазы. При действии внешнего электрического или магнитного полей в МДЖ, наряду с другими наноструктурами [7–9], формируются различные образования в виде цепочек частиц магнетита, микрокапель, а также областей с повышенной концентрацией твердой фазы, представляющих собой ячеистую структуру [1]. Формирование концентрационных областей свидетельствует о вкладе межчастичных взаимодействий в изменение физических свойств слоя МДЖ, что может быть использовано при создании таких устройств, как индуктивно-емкостные преобразователи, управляемые оптические фильтры.

СВОЙСТВА КОЛЕБАТЕЛЬНОГО КОНТУРА С ЯЧЕЙКОЙ, ЗАПОЛНЕННОЙ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТЬЮ

В работе проведено исследование управляемого колебательного RLC контура, в котором в качестве емкостного элемента используется

плоскопараллельная ячейка со слоем магнитоэлектрической жидкости. Дополнительное воздействие на слой МДЖ постоянным электрическим и/или магнитным полем приводит к структурированию твердой фазы, что позволяет управлять такими параметрами контура, как добротность, резонансная частота, электрическое сопротивление, электроемкость. Возможности управления характеристиками низкочастотного резонансного магнитоэлектрического эффекта в композитных структурах, содержащих механически связанные ферромагнитные и пьезоэлектрические слои, с помощью внешних воздействий были представлены в работе [9].

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Контур состоял из стандартных катушек индуктивности (0.22 Гн), емкостного элемента и резисторов. Емкостной элемент представлял собой плоскопараллельную стеклянную ячейку с электропроводящим покрытием $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$, что позволяло одновременно с электрическими измерениями контролировать процессы концентрационных образований в слое МДЖ. Ячейка заполнялась МДЖ на основе керосина с наноразмерными частицами магнетита, концентрация твердой фазы изменялась от 2 до 14 об.%, толщина слоя МДЖ составляла от 20 до 220 мкм. На контур подавалось синусоидальное напряжение 1.5 В, частота которого составляла от 2 до 20 кГц (точность измерения частоты ± 30 Гц). Дополнительно поляризующее напряжение $U_{\text{п}}$ подавалось на ячейку от постоянного источника (рис. 1).

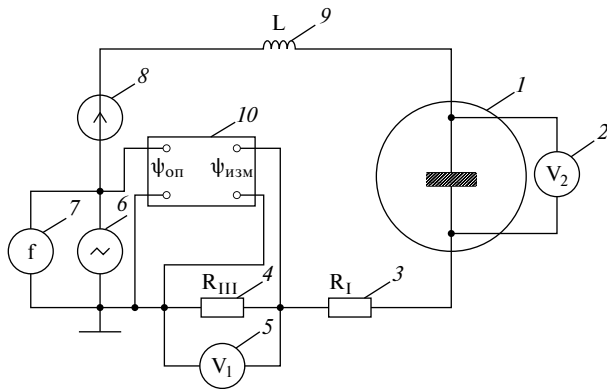


Рис. 1. Последовательный колебательный контур 1 — ячейка со слоем МДЖ, 2 — вольтметр, 3 — резистор ($R_1 = 100 \text{ Ом}$), 4 — шунт ($R_{\text{ш}} = 100 \text{ Ом}$), 5 — вольтметр, 6 — генератор переменной частоты, 7 — частотомер, 8 — постоянный источник ЭДС, 9 — катушки индуктивности с параметрами $L = 2 \times 0.11 \text{ Гн}$ $R_L = 2 \times 16 \text{ Ом}$, 10 — измеритель разности фаз.

Постоянная и переменная составляющие тока контура вычислялись по падению напряжения на резисторе 4 с погрешностью 1 %. Режим резонанса в контуре достигался изменением частоты приложенного напряжения и определялся по максимуму переменной составляющей тока. При воздействии поляризующего напряжения измерения проводились после выдержки ячейки в электрическом поле от 5 до 10 с.

Экспериментально установлено, что резонансная частота контура зависела от толщины слоя МДЖ d в ячейке и изменялась от 6 кГц при толщине слоя 20 мкм до 19 кГц при $d = 220 \text{ мкм}$. Добротность контура, рассчитанная как отношение напряжения на ячейке к входному напряжению контура [2], при действии поляризующего напряжения на ячейку увеличивалась от 4 (при $U_{\text{п}} = 0$) до 11 (при $U_{\text{п}} = 250 \text{ В}$).

Характер изменения резонансного тока контура от величины постоянного напряжения на ячейке зависел от толщины слоя МЖ (рис. 2а). Кривые $I_{\text{р}}(U_{\text{п}})$ при напряжении $U_{\text{п}} = 20\text{—}30 \text{ В}$ имели максимум, который смещался в сторону больших напряжений при уменьшении толщины слоя. Максимум резонансного тока в слое МДЖ толщиной $d = 80\text{—}220 \text{ мкм}$ соответствовал переходу ячейистой структуры в лабиринтную. На участке, соответствующем напряжению $U_{\text{п}} = 90\text{—}250 \text{ В}$, резонансный ток $I_{\text{р}}$ уменьшался в зависимости от постоянного напряжения $U_{\text{п}}$. При постоянном напряжении $U_{\text{п}}$ от 5 до 12 В в слое МДЖ наблюдалась ячейистая структура из частиц магнетита, которая при повышении напряжения $U_{\text{п}}$ переходила в лабиринтную структуру. При напряжении $U_{\text{п}}$ больше 15 В возникало движение структуры в слое, которое при 30 В формировало вихри [1—3]. В отсутствии поляризующего напряжения величина резонансного тока контура, а, следовательно, и проводимость емкостного элемента при указанных толщинах слоя МДЖ на резонансной частоте в пределах

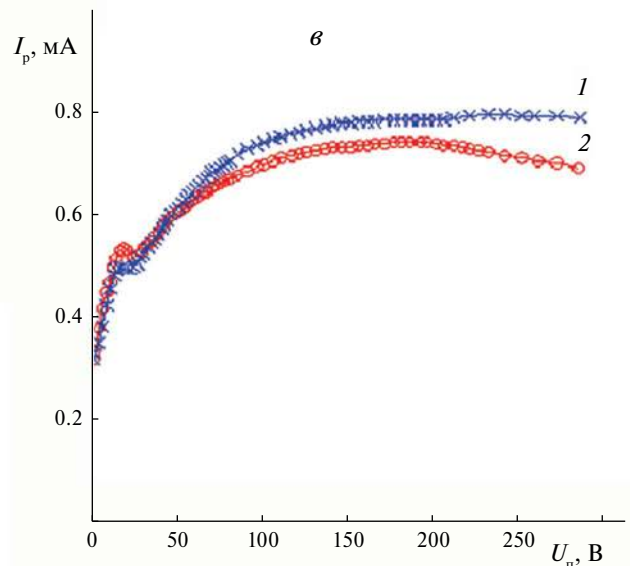
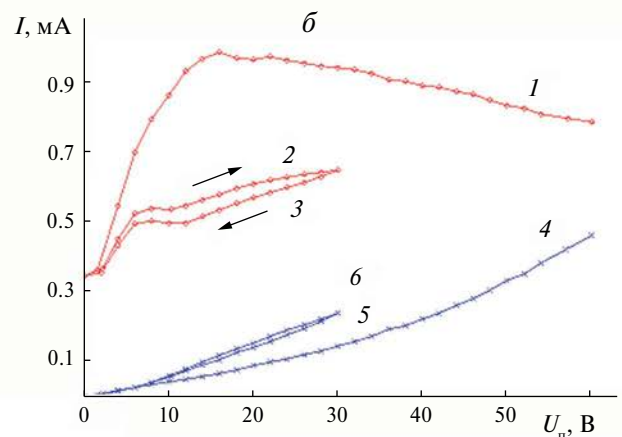
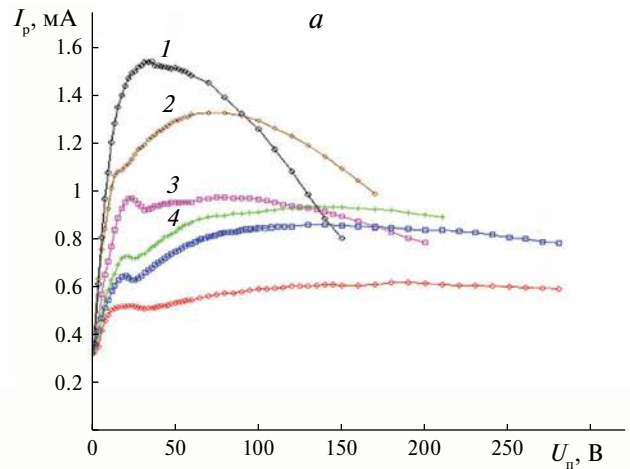


Рис. 2. Зависимость резонансного тока контура от постоянного напряжения $U_{\text{п}}$: при толщине слоя МДЖ ($\varphi = 2\%$): 1 — $d = 20 \text{ мкм}$, 2 — $d = 40 \text{ мкм}$, 3 — $d = 80 \text{ мкм}$, 4 — $d = 110 \text{ мкм}$, 5 — $d = 150 \text{ мкм}$, 6 — $d = 220 \text{ мкм}$ (а); при толщине слоя $d = 80 \text{ мкм}$ и повторном воздействии постоянного напряжения (б); при толщине слоя $d = 150 \text{ мкм}$ ($\varphi = 2\%$) и напряженности магнитного поля: 1 — $H = 0$; 2 — $H = 7 \text{ кА/м}$ (в).

точности измерений не зависели от его толщины и определялись высокочастотными приэлектродными областями. При первичном воздействии на ячейку с МДЖ максимальное значение резонансного тока соответствовало появлению движения структуры в слое МДЖ (рис. 2б кривая 1). Зависимость $I_{\text{пост}}(U_{\text{п}})$ представлена на рис. 2б кривая 4. При повторном воздействии поляризирующим напряжением переменная составляющая тока уменьшалась, зависимость тока от напряжения проявляла гистерезис (рис. 2б кривая 2 — повышение напряжения, 3 — понижение напряжения). Постоянная составляющая тока увеличивалась (рис. 2б кривая 5 — повышение напряжения, 6 — понижение напряжения).

Дополнительное воздействие магнитным полем на слой МДЖ изменяло значение резонансного тока и резонансной частоты контура (рис. 2в). Вектор напряженности магнитного поля был направлен перпендикулярно поверхности слоя МДЖ. Магнитное поле изменяло зависимость резонансного тока от постоянного напряжения, причем наибольшие изменения наблюдались при напряжении $U_{\text{п}}$ более 100 В. Изменение резонансного тока в магнитном поле зависело от концентрации твердой фазы и предыстории воздействия постоянным электрическим полем. Резонансная частота контура при слое МДЖ с концентрацией твердой фазы 2 % составляла 16.0 и 14.2 кГц для слоя МДЖ с концентрацией твердой фазы 14 %. Максимальное изменение резонансной частоты ($\Delta f \sim 300$ Гц) наблюдалось в магнитных полях напряженностью до 3 кА/м при слое МДЖ с концентрацией твердой фазы $\varphi = 14$ об.%, намагниченность насыщения $M_s = 34$ кА·м⁻¹. Воздействие магнитным полем на слой МДЖ также приводило к увеличению изменению тока в цепи, при этом изменялась добротность контура. После снятия поляризирующего напряжения время восстановления электрических свойств ячейки составляло порядка 1 мин. Наблюдаемые структурные превращения в слое МДЖ и изменения его электрических свойств под действием внешних полей могут быть использованы при создании таких устройств, как индуктивно-емкостные преобразователи.

ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

Рассмотрена возможность создания устройства, обеспечивающего неискажающий и согласованный режимы работы электрических цепей для информационных сигналов. Условием неискажающей линии является соотношение для погонных параметров линии

$$\frac{R_0}{L_0} = \frac{G_0}{C_0}, \quad (1)$$

где R_0 , L_0 , G_0 , C_0 — сопротивление, индуктивность, проводимость и емкость линии на единицу длины. Кроме создания неискажающих линий, существует проблема организации в электрических цепях с распределенными параметрами согласованного режима работы, в котором волновое сопротивление цепи равно сопротивлению нагрузки ($Z_{\text{в}} = Z_{\text{н}}$). Обе эти проблемы в электрических цепях с распределенными параметрами решают созданием условий регулирования L_0 и C_0 . Одним из устройств, обеспечивающих регулирование емкости и индуктивности, является каткон (катушка — конденсатор) [10]. Каткон — это пассивный элемент электрической цепи, представляющий собой четырехполюсник, сочетающий одновременно свойства индуктивной катушки и конденсатора. В простейшем случае каткон — это две гальванически несвязанные катушки, изолированные друг от друга соответствующим диэлектриком, индуктивность которых изменяется за счет тока смещения [11]. Недостатком известных решений создания неискажающей и согласованной информационной линии является отсутствие саморегулирования дополнительных элементов индуктивности и емкости. Создание самонастраивающихся индуктивно-емкостных элементов — одна из перспективных задач при реализации неискажающих и согласованных линий передачи информации.

Реализация таких устройств возможна при использовании в качестве активной среды магнитодиэлектрической жидкости, электрические и магнитные свойства которой зависят от концентрации магнитных частиц, температуры, магнитного и электрического полей. Магнитные и оптические измерения указывают, что в МДЖ на основе магнетита, даже в слабых магнитных полях, образуются агрегаты частиц твердой фазы [12]. Как было показано ранее, в магнитном поле изменяются и электрические свойства магнитных коллоидов, что нельзя объяснить только ориентацией частиц дисперсной фазы во внешнем поле, так как форма частиц магнетита в МДЖ близка к сферической, кристаллографическая анизотропия электрических свойств невелика и незначительно влияет на проводимость МДЖ. Зависимость проводимости жидкости от магнитного поля связана с образованием и изменением структуры в ней. Электрическое поле изменяет форму сольватной оболочки частицы магнетита, возникает наведенный заряд. Это приводит к усилению межчастичного взаимодействия с образованием концентрационных структур и формированием приэлектродного высокоомного слоя. Возникновение структурированного слоя и его разрушение происходит в интервале времени, значительно превышающем время релаксации Максвелла—Вагнера заряда в МДЖ с удельной проводимостью 10^{-6} (Ом·м)⁻¹. Объемный заряд, накапливаемый в приэлектродном слое, вызывает неустойчивость приэлектродного слоя с формированием желобковой гофрировки, наблюдаемой в эксперименте [13, 14]. Постоянная

времени разрушения структурированного слоя при снятии воздействия составляет несколько секунд. Эффект воздействия магнитного поля на электропроводность магнитодиэлектрической жидкости, по-видимому, можно объяснить различным соотношением между составляющими проводимостей, обусловленными подвижностью магнитных частиц и образованием цепочек проводимости. Так как воздействие магнитного поля приводит к образованию структур, то подвижность частиц магнетита снижается, вязкость жидкости увеличивается. Эти оба фактора снижают суммарную проводимость.

Экспериментально установлено, что электрические свойства тонкого слоя (меньше 200 мкм) магнитодиэлектрической жидкости отличаются от свойств в объеме (расстояние между электродами более 0.5 мм). Для выяснения вопроса максимальной эффективности управления электрическими и магнитными свойствами слоя МДЖ, используемого в катконе в качестве активной среды, был проведен сравнительный эксперимент со слоем МДЖ большей толщины (8 мм). В эксперименте оценивалась эффективная диэлектрическая проницаемость и емкость ячейки со слоем МДЖ по измерению силы притяжения между электродами. В качестве магнитодиэлектрической жидкости использовалась жидкость типа «магнетит в керосине» плотностью 1.71 г·см^{-3} , намагниченностью насыщения 110 кА·м^{-1} . В случае однородного электрического поля сила, действующая на пластины конденсатора, помещенного в диэлектрическую жидкость, определяется выражением

$$\frac{F}{S} = \frac{\epsilon \epsilon_0 E^2}{2}, \quad (2)$$

где S — площадь пластины конденсатора, E — напряженность электрического поля.

Силы притяжения между электродами в зависимости от действующего постоянного напряжения оценивали по методике, описанной в [15]. Установлено, что в магнитодиэлектрической жидкости коэффициент пропорциональности между силой и напряженностью электрического поля (эффективная диэлектрическая проницаемость, а также емкость ячейки) увеличивался при увеличении электрического поля и уменьшался при дополнительном воздействии магнитного поля (рис. 3).

Согласно данным работы [16], емкость ячейки при толщине слоя МЖ $d = 150 \text{ мкм}$, измеренная мостовым методом при частоте действующего напряжения 1 кГц, также зависела от величины постоянного напряжения. Максимальное изменение емкости при $U_{\text{п}} = 12 \text{ В}$ составляло 10 %.

На рис. 4 приведены характерные зависимости изменения емкости и проводимости ячейки с МДЖ от $U_{\text{п}}$

$$\Delta C = \frac{C - C_0}{C_0}; \Delta G = \frac{G - G_0}{G_0}, \quad (3)$$

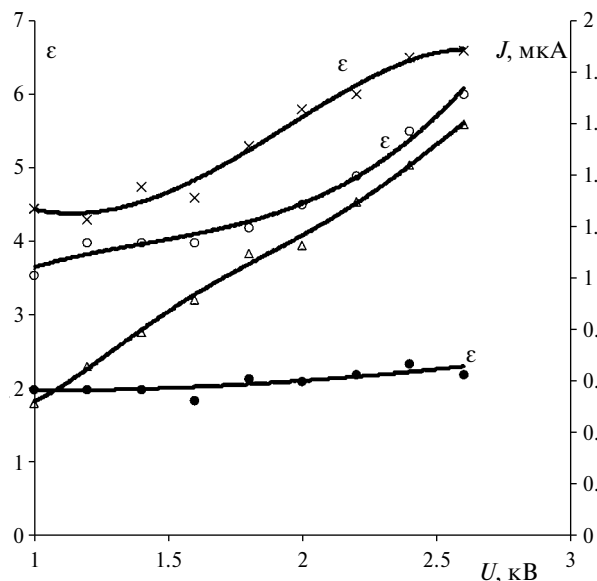


Рис. 3. Изменение эффективной диэлектрической проницаемости и электрического тока от постоянного напряжения: $\times$ — слоя магнитодиэлектрической жидкости, $\circ$ — магнитодиэлектрической жидкости при дополнительном воздействии магнитного поля 50 Э, $\bullet$ — в слое керосина, Δ — вольтамперная характеристика.

где C_0 и G_0 — емкость и проводимость ячейки при $U_{\text{п}} = 0$. В работе были проведены измерения C с помощью моста переменного тока с параметрами зондирующего напряжения: действующее значение 4 В, частота 1 кГц и сняты зависимости емкости ячейки C и ее проводимости G от величины поляризующего постоянного напряжения ($U_{\text{п}}$) и толщины слоя МДЖ. При этом использовалась ячейка с клинообразным расположением стекол — электродов, что позволило создавать слои толщиной от 1 до 100 мкм при единых внешних условиях. Одно стекло — электрод ($60 \times 40 \text{ мм}^2$) имело сплошное покрытие, другое было разбито на 10 равных проводящих прямоугольников ($6 \times 4 \text{ мм}^2$), которые представляли собой противоэлектроды. При воздействии поляризующего постоянного напряжения на ячейку с толщиной слоя МДЖ 80—100 мкм изменение емкости составило 20 %. Однако, емкость ячейки со слоем МДЖ толщиной $d = 20$ —200 мкм, рассчитанная из режима резонанса, при дополнительном воздействии постоянного напряжения $U_{\text{п}} = 0$ —300 В, изменялась не более 1 %, но зависела от концентрации твердой фазы МДЖ. Емкость ячейки увеличивалась от 320 до 450 пФ при увеличении концентрации от 2 до 14 об. % [2]. Расхождение результатов в рассмотренных работах могло быть связано с различной частотой действующего на слой МДЖ напряжения. Емкость ячейки с МДЖ определяется емкостью приэлектродного слоя (поляризующей емкостью) и геометрической емкостью [5]. Зависимость емкости ячейки от постоянного напряжения можно объяснить в основном

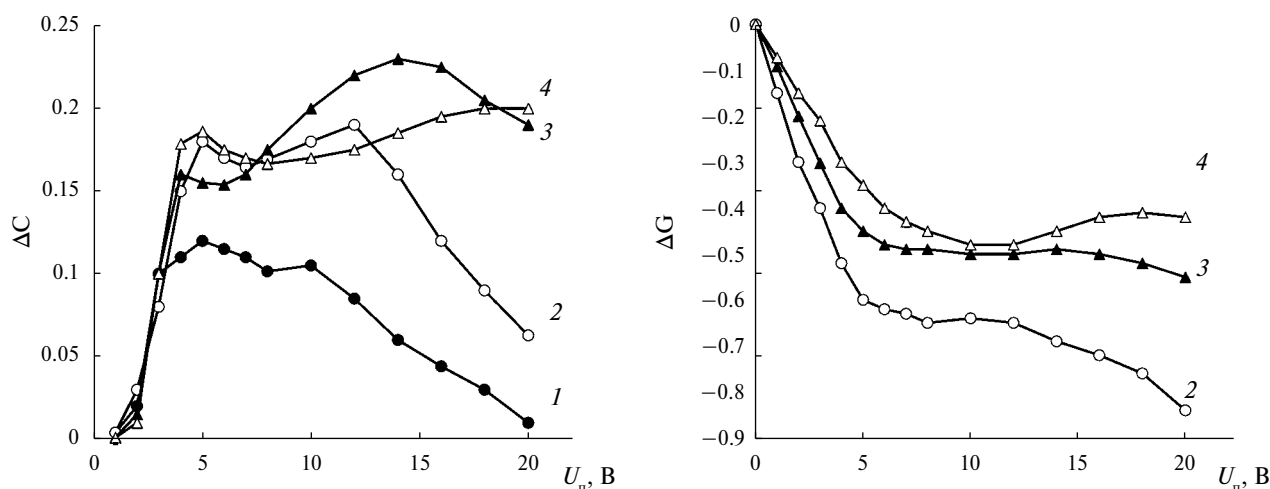


Рис. 4. Изменение электрических параметров ячейки со слоем МДЖ при действии поляризирующего напряжения. Изменение емкости ΔC (а). Расстояние между электродами 1—5 мкм; 2—10 мкм; 3—80 мкм; 4—100 мкм. Изменение проводимости ячейки ΔG со слоем МДЖ при действии поляризирующего напряжения (б). Расстояние между электродами 2—10 мкм; 3—80 мкм; 4—100 мкм.

изменением поляризующей емкости, связанной с увеличением толщины приэлектродного слоя. Изменение толщины высокоомного приэлектродного слоя также приводит к изменению проводимости ячейки (рис. 4б).

Таким образом, обобщая результаты измерения емкости ячейки со слоем МДЖ и ее зависимости от постоянного напряжения тремя методами, было установлено: 1) полярность поляризирующего напряжения не влияет на характер зависимости $\Delta C(U_{\text{п}})$ и $\Delta G(U_{\text{п}})$; 2) емкость ячейки, заполненной чистым керосином, не зависит от постоянного напряжения (рис. 4); 3) в ячейке с толщиной слоя МДЖ 500 мкм и более обнаружить изменение емкости от постоянного напряжения не удалось; 4) необходимость учитывать кажущееся увеличение емкости конденсатора, даже если он имеет малую индуктивность, при приближении к резонансной частоте

$$C_{\text{э}} = \frac{C}{1 - 4\pi^2 f^2 LC}, \quad (4)$$

где $C_{\text{э}}$ — эффективная емкость, C — действительная емкость, f — частота, L — индуктивность. Полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективное управление емкостью индуктивно-емкостных преобразователей на основе ячейки с МДЖ может осуществляться на частотах 1 кГц и в широком диапазоне изменения поляризирующего напряжения.

Воздействие постоянным напряжением на тонкий слой магнитоэлектрической жидкости приводит к процессам интенсивных структурных изменений, которые приводят к возникновению дополнительных магнитных контуров (ячеек). В случае лабиринтной и кольцевой структур, наблюдаемых в слое МДЖ,

которые можно рассматривать как элементарные ячейки, оценка величины его индуктивности дает величину порядка 10^{-9} Гн. Деление магнитного контура на n -контуров увеличивает основной магнитный поток Φ в n раз, следовательно, индуктивность как коэффициент связи между Φ и током, который остается постоянным, должна возрастать.

Конструкция индуктивно-емкостного преобразователя может представлять собой параллельное, последовательное либо последовательно-параллельное соединение ячеек со слоем МДЖ. Воздействие поляризирующим напряжением увеличивает диапазон изменения емкости и сопротивления плоско-параллельных элементов индуктивно — емкостного преобразователя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Параллельное, последовательное либо последовательно-параллельное соединение ячеек со слоем МДЖ может быть использовано при разработке индуктивно-емкостного управляемого преобразователя. Определен интервал частот и напряжений, при которых управление ячейки со слоем МДЖ наиболее эффективно. Как один из вариантов реализации индуктивно-емкостного преобразователя рассмотрен RLC колебательный контур, в котором в качестве емкостного элемента использована ячейки с со слоем магнитоэлектрической жидкости. В режиме резонанса при дополнительном воздействии постоянного электрического и/или магнитного поля достигнуты изменения добротности в 2.8 раза, резонансной частоты в 3.1 раза. Показано, что эти результаты напрямую связаны со структурными изменениями, проходящими в слое МДЖ под действием внешних полей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Чуенкова И.Ю. // 18-я междунар. Плесская научн. конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям: Сб. науч. тр. Иваново: ИГЭУ, 2018. С. 121.
2. Чуенкова И.Ю. Электрокинетические явления в системах макро- и микрокапель магнитных коллоидов. Дисс... д-ра. физ.-мат. наук. Ставрополь: Северо-Кавказский гос. ун-т, 2010.
3. Кожевников В.М., Чуенкова И.Ю., Данилов М.И., Ястребов С.С. // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 2. С. 51. // Kozhevnikov V.M., Chuenkova I.Yu., Danilov M.I., Yastrebov S.S. // Tech. Phys. 2008. V. 53. No. 2. P. 192.
4. Demin M.S., Morozova T.F. // Magnetohydrodynamics. 2018. V. 54. No. 1—2. P. 91.
5. Kandaurova N.V., Chekanov V.V., Chekanov V.S. // Acta Tech. 2018. V. 63. No. 1B. P. 1.
6. Kozhevnikov V.M., Chuenkova I.Yu., Danilov M.I., Yastrebov S.S. // Magnetohydrodynamics. 2005. V. 41. No. 3. P. 231.
7. Фадеев Е.А., Блинов М.И., Гаршин В.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 917; Fadeev E.A., Blinov M.I., Garshin V.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 835.
8. Шульга Н.В., Дорошенко Н.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 679; Shulga N.V., Doroshenko N.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 563.
9. Фетисов Л.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 83. № 2. С. 976; Fetisov L.Yu. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 891.
10. Демирчян К.С., Гусев Г.Г. // Изв. АН СССР. Энерг. и транспорт. 1987. № 2. С. 3.
11. Бутырин П.А., Гусев Г.Г., Мухеев Д.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. С. 1017; Butyrin P.A., Gusev G.G., Mikhayev D.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. P. 918.
12. Кожевников В.М., Падалка В.В., Райхер Ю.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 6. С. 1042.
13. Kozhevnikov V.M., Larionov Yu.A., Chuenkova I.Yu. // Magnetohydrodynamics. 2018. V. 54. No. 1—2. P. 55.
14. Kozhevnikov V.M., Larionov Yu.A., Chuenkova I.Yu., Antonova A.A. // Magnetohydrodynamics. 2018. V. 54. No. 1—2. P. 85.
15. Кожевников В.М. Электрокинетические свойства магнитодиэлектрических коллоидных систем и разработка устройств на их основе. Дисс... докт. техн. наук. Ставрополь: Ставро. гос. техн. ун-т, 1998.
16. Аверьянов П.В., Кожевников В.М., Морозова Т.Ф. // Изв. вузов Сев.-Кавк. р-на. Техн. науки. 2004. № 1. С. 49.

Controlled circuit with a capacitive cell based on magnetodielectric fluid

V.M. Kozhevnikov¹, I.Yu. Chuenkova¹, Yu.A. Larionov¹¹North Caucasus Federal University, Stavropol 356240, Russia

*e-mail: vkozhevnikov@ncfu.ru

We implemented a controlled oscillatory RLC circuit, in which a cell with a layer of magnetodielectric liquid is used as a capacitive element. The possibility of creating self-tuning inductive-capacitive elements based on a thin layer of magnetodielectric liquid is considered. It is shown that changing the properties of a magnetodielectric liquid in electric and magnetic fields makes it possible to create adjustable inductive-capacitive converters.

Keywords: magnetodielectric fluid, electric field, magnetic field, oscillatory circuit, inductive-capacitive transducer

УДК 537.621.5:537.624.9

ОСОБЕННОСТИ НАМАГНИЧИВАНИЯ МАЛЫХ МНОГОГРАНУЛЬНЫХ ЧАСТИЦ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. Е. В. Грохотова¹*, А. Ю. Соловьева¹, Е. А. Елфимова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: lena.grokhotova@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Изучено ориентационное текстурирование магнитных моментов четырех магнитных наночастиц, зафиксированных в вершинах правильного тетраэдра и образующих отдельную многогранную частицу. Численные расчеты плотности вероятности ориентации магнитных моментов, статической намагниченности и начальной магнитной восприимчивости многогранной частицы получены методом Монте—Карло.

Ключевые слова: многогранная частица, магнитный момент, намагниченность, начальная магнитная восприимчивость, метод Монте—Карло

DOI: 10.31857/S0367676524100097, **EDN:** DTCYIR

ВВЕДЕНИЕ

Феррожидкости на основе магнитных многогранульных частиц (МГЧ) [1] более устойчивы к осаждению, чем стандартные магнитореологические суспензии с частицами микронного размера. В то же время они демонстрируют гораздо более сильные магнитореологические эффекты [2, 3], чем стандартные феррожидкости с наноразмерными однодоменными магнитными частицами. Сочетание стабильности с высокой чувствительностью в прикладной области обладает большим потенциалом для многих применений, что вызвало растущий интерес к МГЧ в последние годы [4–11].

МГЧ можно анализировать двумя способами. «Крупный» масштаб (типичный порядок ~100 нм) характеризует МГЧ как отдельные структурные единицы, которые взвешены в жидкости-носителе, вовлечены в интенсивное броуновское движение и проявляют некоторые коллективные физические и химические свойства. «Мелкий» масштаб (~10 нм) раскрывает внутреннее устройство отдельно взятой МГЧ, которая состоит из наноразмерных однодоменных магнитных гранул, скрепленных полимером или другим немагнитным материалом. Различное расположение наночастиц-гранул внутри МГЧ приводит к особенностям ее реакции на приложенное магнитное поле. Понимание, предсказание и управление этими особенностями чрезвычайно важно

для разработки методов магнитно-резонансной томографии [12–14], визуализации магнитными частицами [15–17], тканевой инженерии [18–22] и магнитно-гипертермической терапии рака [1, 6, 7, 23, 24]. Известные экспериментальные работы [4, 5, 25] с одной стороны и исследования методами компьютерного моделирования [26–28] с другой стороны показывают, что магнитная анизотропия однодоменных частиц на «мелкомасштабном» уровне сильно влияет на проявляемые системой «крупномасштабные» магнитные свойства. Для малых МГЧ с небольшим числом однодоменных частиц-гранул невозможно применить статистические методы и приближения сплошной среды. С теоретической точки зрения существует проблема прямого анализа мелкомасштабной структуры МГЧ. В этой работе мы проводим независимое компьютерное моделирование методом Монте—Карло, которое позволяет точно рассчитать магнитные характеристики модельной многогранульной частицы и исследовать внутренние энергетически выгодные структуры магнитных моментов внутри МГЧ, содержащей 4 сферические наночастицы-гранулы, расположенных в вершинах правильного тетраэдра.

МОДЕЛЬ

Модельная многогранульная частица состоит из $N = 4$ неподвижных сферических наночастиц-гранул,

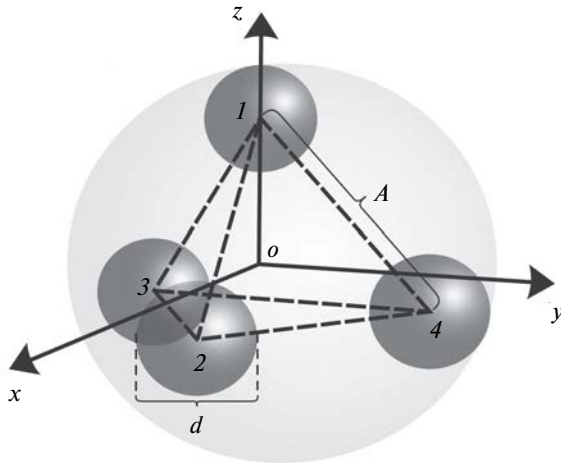


Рис. 1. Структура модельной МГЧ. Гранулы диаметром d расположены в вершинах тетраэдра с ребром A .

которые зафиксированы в вершинах правильного тетраэдра с ребром A . Предполагаем, что гранулы имеют диаметр d и магнитный момент $\vec{m}$, который может свободно вращаться внутри гранулы. Центр гранулы с номером 1 расположен на оси Oz , центры остальных трех лежат в плоскости, перпендикулярной оси Oz , как показано на рис. 1. Поверхность МГЧ условно ограничивается сферой, содержащей внутри себя тетраэдр и касающейся наружной поверхности гранул. Диаметр данной сферы составляет $D = d + 2R$, где $R = A\sqrt{6}/4$ — расстояние от центра МГЧ до вершины тетраэдра. Центры МГЧ и тетраэдра совпадают.

МГЧ находится в постоянном магнитном поле $\vec{H}$, направление которого выбиралось последовательно тремя способами: вдоль векторов $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$ и $(0, 0, 1)$. Напряженность внешнего магнитного поля $H = |\vec{H}|$ задается безразмерным параметром Ланжевена $\alpha = \mu_0 m H / (k_B T)$, где μ_0 — проницаемость вакуума, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура системы. Интенсивность диполь-дипольных взаимодействий гранул, удаленных на расстоянии ребра тетраэдра, характеризуется безразмерным параметром $\lambda_e = \mu_0 m^2 / (4\pi A^3 k_B T)$. Ребро тетраэдра будем измерять в единицах диаметра гранул так, что плотный контакт гранул соответствует $A = 1$. Координаты гранул могут быть выражены через ребро тетраэдра A следующим образом:

$$(x_1, y_1, z_1) = \left(0, 0, \frac{A\sqrt{6}}{4}\right), \quad (1)$$

$$(x_2, y_2, z_2) = \left(\frac{A\sqrt{3}}{3}, 0, -\frac{A\sqrt{6}}{12}\right), \quad (2)$$

$$(x_3, y_3, z_3) = \left(-\frac{A\sqrt{3}}{6}, -\frac{A}{2}, -\frac{A\sqrt{6}}{12}\right), \quad (3)$$

$$(x_4, y_4, z_4) = \left(-\frac{A\sqrt{3}}{6}, \frac{A}{2}, -\frac{A\sqrt{6}}{12}\right). \quad (4)$$

Потенциальная энергия системы U учитывает как межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, описываемые парным потенциалом U_d , так и взаимодействия магнитных моментов гранул с внешним полем $\vec{H}$:

$$U = \sum_{j>i=1}^N U_d(ij) - \sum_{i=1}^N (\vec{m}_i \cdot \vec{H}). \quad (5)$$

$$U_d(ij) = \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3}{r_{ij}^5} (\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}), \quad (6)$$

где $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ является радиус-вектором между гранулами i и j длины $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$, а $\vec{m}_i$ и $\vec{m}_j$ — вектора магнитных моментов гранул i и j соответственно.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Метод Монте—Карло позволяет получить точный расчет магнитных и структурных свойств исследуемой модели. Чтобы сократить вариации наборов параметров исследуемой модели, был рассмотрен только плотный контакт гранул внутри МГЧ, для которых координаты рассчитывались в соответствии с выражениями (1)–(4) при $A = 1$. В качестве начальных направлений магнитных моментов использовались случайные единичные вектора. Каждый шаг Монте—Карло моделирования включал в себя N попыток изменить ориентацию магнитного момента случайно выбранной гранулы. Новое состояние системы принималось в том случае, если происходило уменьшение общей потенциальной энергии. В противном случае новое состояние не всегда отвергалось, а принималось с некоторой вероятностью [29]. После $5 \cdot 10^6$ шагов Монте—Карло, была рассчитана скалярная намагниченность МГЧ для каждого набора параметров α и λ_e :

$$M = \frac{1}{4} \left\langle \sum_{i=1}^4 (\vec{\Omega}_i \cdot \vec{h}) \right\rangle_t, \quad (7)$$

где $\langle \dots \rangle_t$ означает усреднение по времени компьютерного моделирования, $\vec{\Omega}_i$ — единичный вектор магнитного момента i -ой гранулы, а $\vec{h} = \vec{H}/H$ — единичный вектор вдоль направления магнитного поля.

Кроме того, для каждого набора параметров α и λ_e была определена одночастичная плотность вероятности W , описывающая ориентацию магнитного момента, который относительно внешнего магнитного поля $\vec{H}$ характеризуется углом $\omega_k = \arccos(\vec{\Omega}_k \cdot \vec{h})$. В самом простом случае, когда диполь-дипольные взаимодействия отсутствуют, равновесная плотность вероятности W описывается распределением Больцмана:

$$W(\omega_k) = \frac{\alpha}{\sinh \alpha} \exp \left[\alpha (\vec{\Omega}_k \cdot \vec{h}) \right], \quad (8)$$

которое одинаково для всех гранул внутри МГЧ, не зависит от межчастичного расстояния A и внутренней структуры МГЧ. В данной работе на первом шаге рассчитывалась промежуточная функция W_0 , отражающая количество гранул, для которых значение $(\vec{\Omega}_i \cdot \vec{h})$ попадает в соответствующий диапазон разбиения: $\tau_k \leq (\vec{\Omega}_i \cdot \vec{h}) < \tau_{k+1}$, где $\tau_k = -1 + 0.01 \cdot k$, $0 \leq k \leq 200$. Данный расчет проводился на каждом 20-м шаге Монте—Карло моделирования. По окончании компьютерного эксперимента проводилось усреднение функции W_0 по времени компьютерного моделирования, а также проводилась нормировка согласно условию:

$$\frac{1}{4\pi} \int W(\omega_k) d\omega_k = 1. \quad (9)$$

Как будет показано в следующей главе, данная функция оказывается чувствительна к значению параметра λ_e , а также зависит от положения гранулы внутри структуры МГЧ.

ОРИЕНТАЦИОННОЕ ТЕКСТУРИРОВАНИЕ

Результаты численного расчета плотности вероятности ориентации магнитных моментов приведены на рис. 2 и 3 для МГЧ с плотным контактом гранул при различных интенсивностях межчастичных взаимодействий и напряженностей внешнего магнитного поля. В отсутствие поля со слабыми межчастичными взаимодействиями (рис. 2а, 2в и 2д) распределение ориентации равновероятно для магнитных моментов всех гранул. Включение внешнего магнитного поля интенсивностью $\alpha = 1$ заметно ориентирует магнитные в своем направлении, но степень ориентации оказывается различной для всех гранул в тетраэдре (рис. 2б, 2г и 2е). Направление поля также влияет на ориентационную текстуру МГЧ. В случае направления поля вдоль оси Ox (рис. 2б) магнитный момент гранулы с номером 2 сильнее реагируют на внешнее магнитное поле, а диполь-дипольные взаимодействия остальных трех магнитных моментов ослабляют их ориентированность по полю, поскольку может возникать замкнутая конфигурация из магнитных моментов по типу кольца. Когда поле направлено вдоль оси Oy (рис. 2г), гранулы 3 и 4 по своему расположению формируют димер в направлении параллельном полю, поэтому ориентированность их магнитных моментов по полю оказывается сильнее, чем у гранул 1 и 2. В случае, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль оси Oz (рис. 2е), магнитный момент гранулы с номером 1, расположенной в вершине тетраэдра, сильнее реагирует на приложенное поле, чем остальные. Гранулы с номерами 2, 3 и 4 оказываются в плоскости перпендикулярной действию магнитного поля, и их магнитные моменты

могут сформировывать закольцованные структуры, что ослабляет их ориентированность вдоль поля.

В случае более интенсивных межчастичных взаимодействий ($\lambda_e = 3$) внутренняя ориентационная анизотропия магнитных моментов проявляется даже в нулевом магнитном поле (рис. 3а, 3в и 3д). Комплексно анализируя эти рисунки, можно сделать вывод о том, что наиболее вероятное направление магнитного момента гранулы 1 оказывается в плоскости xOy . Для магнитного момента гранулы 2 наиболее выгодным является направление перпендикулярное оси Ox . Магнитные моменты гранул 3 и 4 могут образовывать конфигурации бок о бок, что препятствует их ориентированности вдоль оси Oy . На рис. 3б, 3г и 3е гранулы слабее реагируют на внешнее магнитное поле по сравнению со случаем $\lambda_e = 1$ (рис. 2), что свидетельствует о преобладании взаимодействий типа «диполь-диполь» над взаимодействием типа «диполь-поле». Кроме того, на рис. 3е плотность вероятности для гранул 2—4 демонстрирует два слабых максимума, что качественно и количественно отличается от модели невзаимодействующих гранул (8). С увеличением расстояния между гранулами до $A = 1.25$ данные эффекты будут ослабевать, а при $A = 2$ поведение плотности вероятности уже будет близко к модели невзаимодействующих гранул (8).

НАМАГНИЧЕННОСТЬ

В одночастичном приближении скалярная намагниченность системы определяется функцией Ланжевена:

$$M = L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad (10)$$

которая может применяться для описания магнитного отклика низкоконцентрированных магнитных композитов или систем со слабыми диполь-дипольными взаимодействиями. Вклад межчастичных взаимодействий в намагниченность модельной МГЧ можно оценить на рис. 4. Оказалось, что магнитный отклик системы практически совпадает для случаев направления магнитного поля $\vec{H}$ вдоль осей Ox и Oy (рис. 4а и 4б), несмотря на различающиеся вероятные конфигурации магнитных моментов. На рис. 4в можно отметить несколько более выраженное влияние диполь-дипольных взаимодействий на намагниченность системы при $\vec{h} \parallel Oz$ по сравнению со случаями $\vec{h} \parallel Ox$ и $\vec{h} \parallel Oy$. Во всех трех случаях рассчитанная намагниченность МГЧ оказывается ниже намагниченности Ланжевена, в то время как для феррожидкостей с подвижными частицами учет межчастичных взаимодействий приводил к росту намагниченности в сравнении с одночастичным приближением. Получаемые конфигурации магнитных моментов в рассматриваемой неподвижной системе препятствуют их свободному ориентированию вдоль поля,

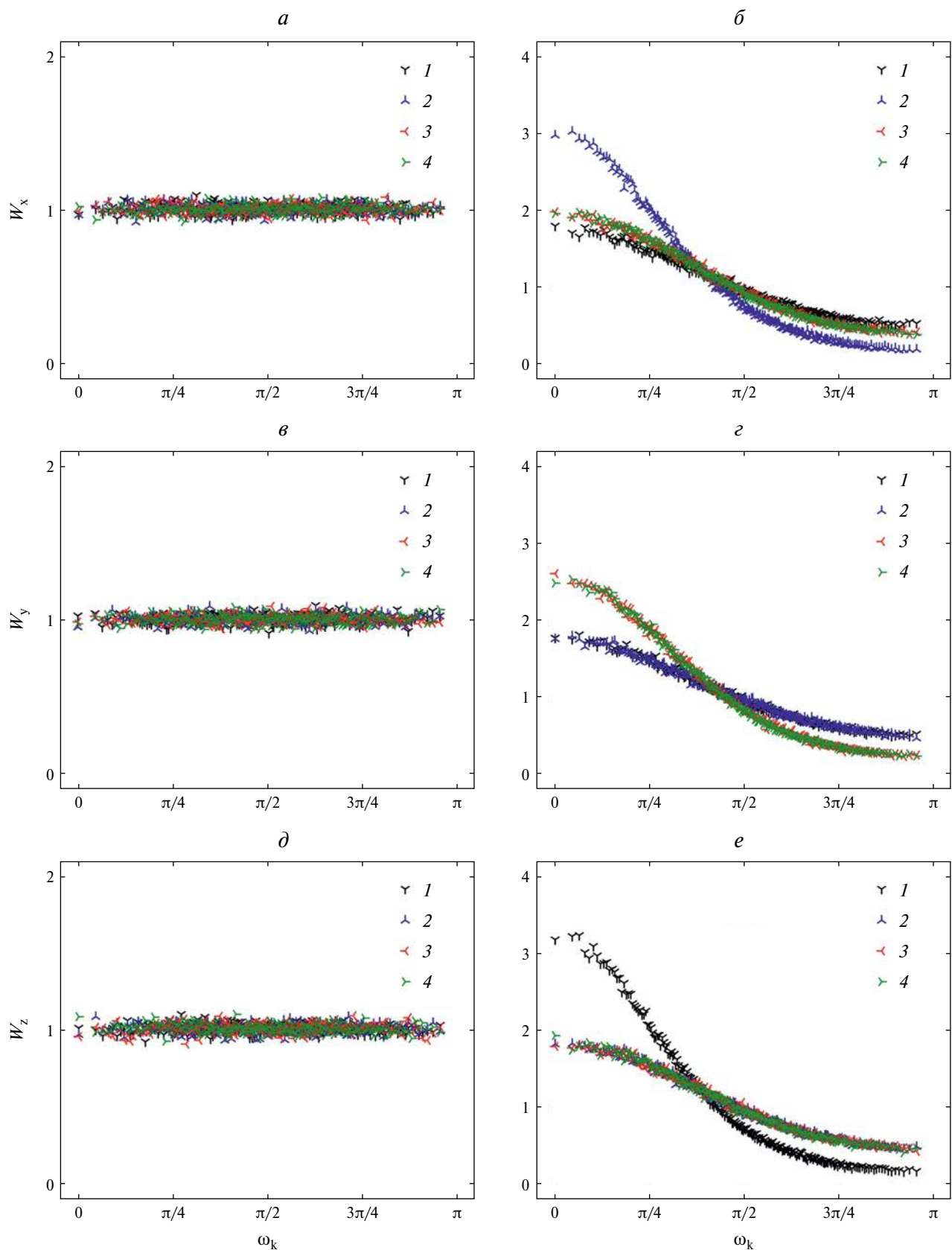


Рис. 2. Зависимость одночастичной плотности вероятности W от угла ω_k для модельной МГЧ с ребром $A = 1$ и $\lambda_c = 1$: (а) $\vec{h} \parallel O_x$, $\alpha = 0$; (б) $\vec{h} \parallel O_x$, $\alpha = 1$; (в) $\vec{h} \parallel O_y$, $\alpha = 0$; (з) $\vec{h} \parallel O_y$, $\alpha = 1$; (д) $\vec{h} \parallel O_z$, $\alpha = 0$; (е) $\vec{h} \parallel O_z$, $\alpha = 1$. Символами обозначены результаты моделирования Монте-Карло. Номер символа соответствует номеру гранулы в модельной МГЧ.

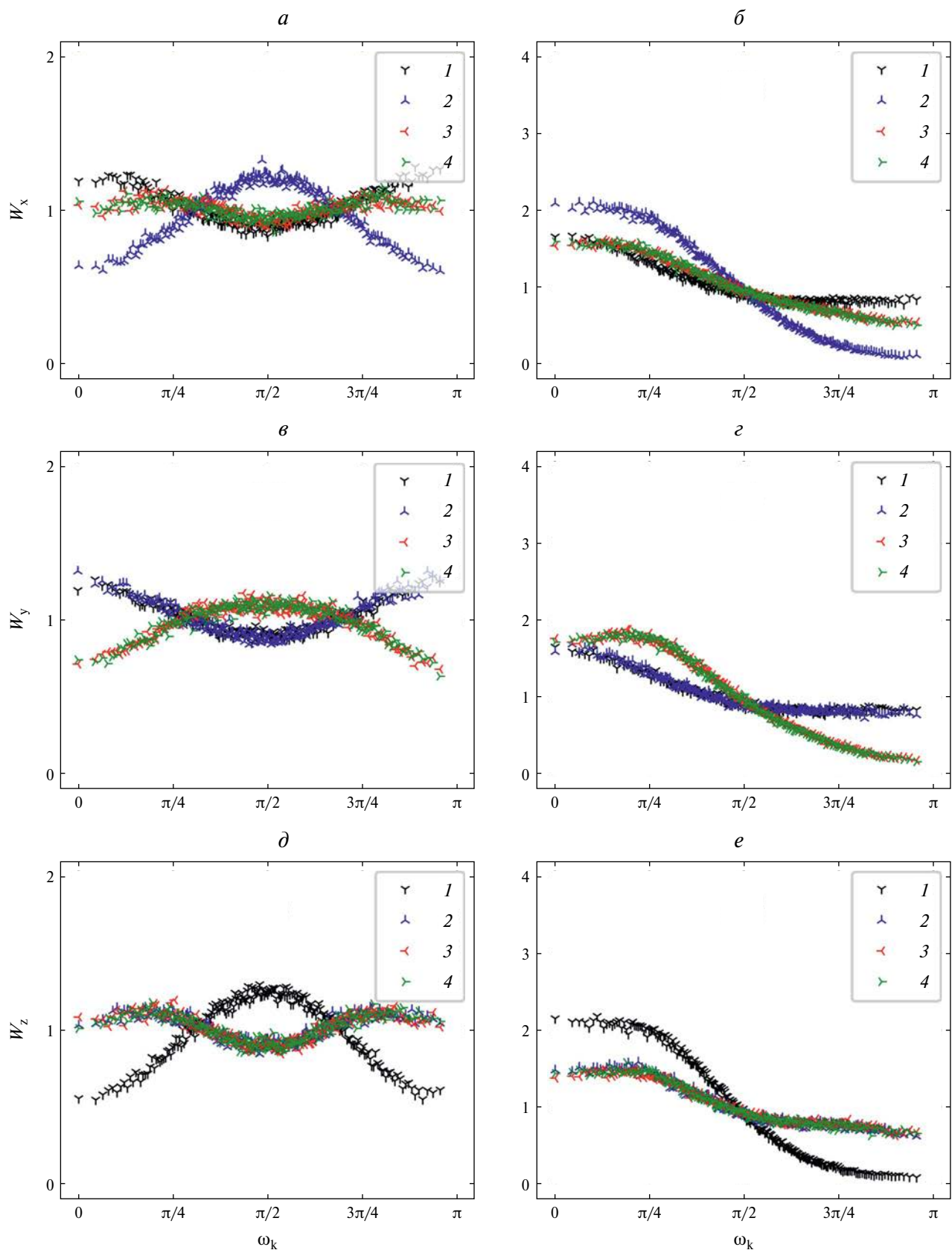


Рис. 3. Зависимость одночастичной плотности вероятности W от угла ω_k для модельной МГЧ с ребром $A = 1$ и $\lambda_c = 3$: (а) $\vec{h} \parallel O_x$, $\alpha = 0$; (б) $\vec{h} \parallel O_x$, $\alpha = 1$; (в) $\vec{h} \parallel O_y$, $\alpha = 0$; (г) $\vec{h} \parallel O_y$, $\alpha = 1$; (д) $\vec{h} \parallel O_z$, $\alpha = 0$; (е) $\vec{h} \parallel O_z$, $\alpha = 1$. Символами обозначены результаты моделирования Монте—Карло. Номер символа соответствует номеру гранулы в модельной МГЧ.

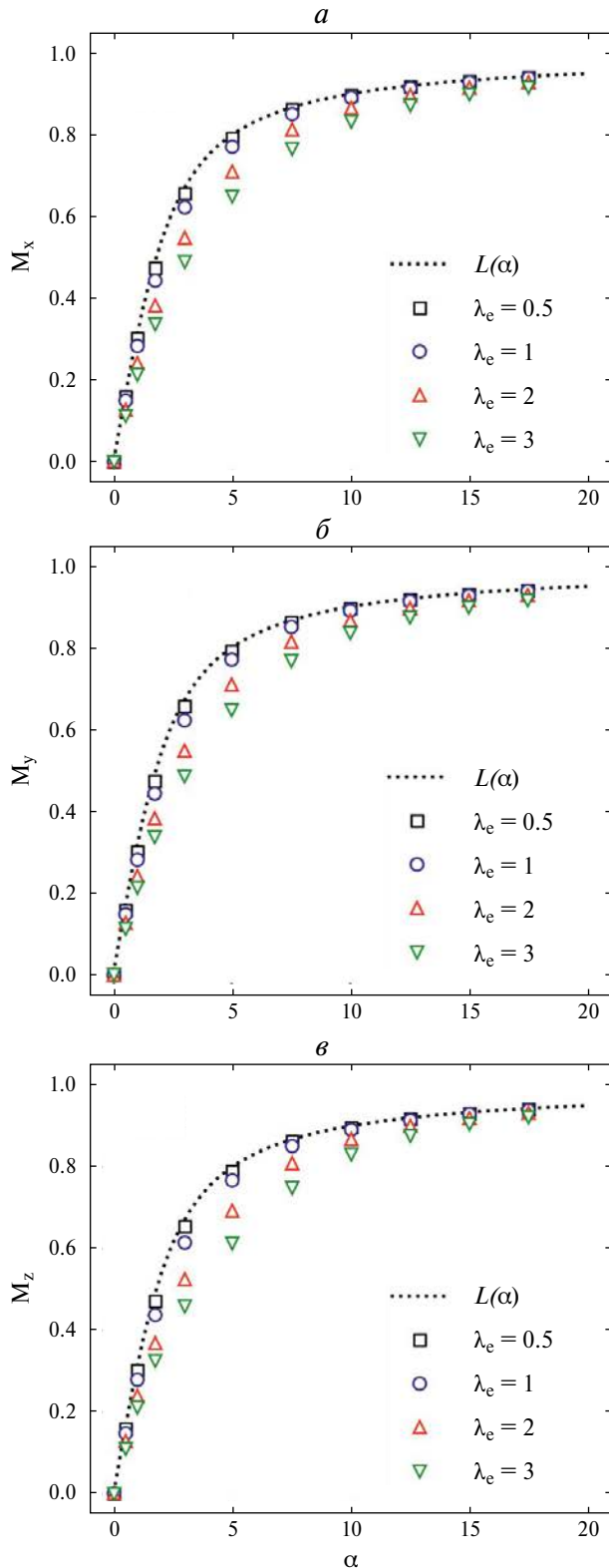


Рис. 4. Зависимость намагниченности M от параметра Ланжевена α для модельной МГЧ с ребром $A = 1$: (а) $\vec{h} \parallel O_x$, $M_y = M_z = 0$; (б) $\vec{h} \parallel O_y$, $M_x = M_z = 0$; (в) $\vec{h} \parallel O_z$, $M_x = M_y = 0$. Символами обозначены результаты моделирования Монте—Карло при различных значениях параметра λ_e , как указано в легенде. Пунктир соответствует намагниченности Ланжевена $L(\alpha)$.

тогда как в феррожидкости движущиеся частицы могут образовывать димеры и цепочки в направлении внешнего поля, тем самым дополнительно подмагничивая друг друга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами были исследованы особенности ориентационного упорядочения магнитных моментов гранул, расположенных в узлах правильного тетраэдра. Было рассмотрено три направления внешнего магнитного поля — по направлению каждой из осей лабораторной системы координат. Удалось проанализировать конфигурации магнитных моментов, наиболее вероятные для каждого случая ориентации приложенного поля. Возникающие конфигурации зависели как от направления внешнего магнитного поля, так и от положения гранул в МГЧ, а также от интенсивности межчастичных диполь-дипольных взаимодействий λ_e . В отсутствии внешнего магнитного поля была обнаружена анизотропия одночастичной плотности вероятности ориентации магнитных моментов в модельной МГЧ для значения параметра интенсивности межчастичных взаимодействий $\lambda_e = 3$. Исследование магнитного отклика показало одинаковые значения скалярной намагниченности для полей, ориентированных вдоль осей Ox и Oy . Рассчитанные кривые намагничивания методом Монте—Карло оказались близки к одночастичной теории Ланжевена только в случае слабых межчастичных взаимодействий $\lambda_e = 0.5$. В работе продемонстрирована необходимость разработки теории, учитывающей как межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, так и пространственное положение гранул в МГЧ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Socoliuc V., Peddis D., Petrenko V.I. et al. // *Magnetochemistry*. 2020. V. 6. P. 2.
2. Borin D.Yu., Zubarev A.Y., Chirikov D.N., Odenbach S. // *J. Phys. Cond. Matter*. 2014. V. 26. Art. No. 406002.
3. Lopez-Lopez M.T., Borin D.Yu., Zubarev A.Y. // *Phys. Rev. E*. 2017. V. 96. Art. No. 022605.
4. Schaller V., Wahnström G., Sanz-Velasco A. et al. // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. Art. No. 092406.
5. Ahrentorp F., Astalan A., Blomgren J. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 380. P. 221.
6. Krishnan K.M. // *IEEE Trans. Magn.* 2010. V. 46. P. 2523.
7. Dutz S., Kettering M., Hilger I. et al. // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. Art. No. 265102.
8. Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р., Загорский Д.Л. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87.

- № 3. С. 321; *Doludenko I.M., Khairtdinova D.R., Zagorsky D.L. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 277.
9. *Тятюшкин А.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 885; *Tyatyushkin A.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 804.
10. *Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 897; *Nurgazizov N.I., Bizyaev D.A., Bukharaev A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 815.
11. *Комина А.В., Ярославцев Р.Н., Герасимова Ю.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1597; *Komina A.V., Yaroslavtsev R.N., Stolyar S.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1362.
12. *Vargas-Osorio Z., Argibay B., Pineiro Y. et al.* // IEEE Trans. Magn. 2016. V. 52. Art. No. 2300604.
13. *Schnorr J., Wagner S., Abramjuk C. et al.* // Radiology. 2006. V. 240. P. 90.
14. *Wagner M., Wagner S., Schnorr J. et al.* // J. Magn. Reson. Imaging. 2011. V. 34. P. 816.
15. *Kratz H., Taupitz M., Ariza de Schellenberger A. et al.* // PLOS One. 2018. V. 13. Art. No. e0190214.
16. *Kurlyandskaya G., Shcherbinin S., Volchkov S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 154.
17. *Mohtashamdolatshahi A., Kratz H., Kosch O. et al.* // Sci. Reports. 2020. V. 10. Art. No. 17247.
18. *Kim J., Staunton J.R., Tanner K.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 132.
19. *Tognato R., Bonfrate V., Giancane G., Serra T.* // Smart Mater. Struct. 2022. V. 31. Art. No. 074001.
20. *Zhou W., Dong X., He Y. et al.* // Smart Mater. Struct. 2022. V. 31. Art. No. 105002.
21. *Levada K., Omelyanchik A., Rodionova V. et al.* // Cells. 2019. V. 8. P. 1279.
22. *Campos F., Bonhome-Espinosa A.B., Carmona R. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 118. Art. No. 111476.
23. *Zubarev A.Y.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. Art. No. 062609.
24. *Coïsson M., Barrera G., Appino C. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 473. P. 403.
25. *Kahmann T., Ludwig F.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. Art. No. 233901.
26. *Schaller V., Wahnström G., Sanz-Velasco A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 1400.
27. *Kuznetsov A.A.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. Art. No. 144418.
28. *Ilg P.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. Art. No. 022608.
29. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids. Oxford University Press, 1989.

Magnetization features of small multi-core particles: theory and computer simulations

E. V. Grokhotova^{1, *}, A. Yu. Solovyova¹, E. A. Elfimova¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, 620000 Russia

*e-mail: lena.groxotova@mail.ru

We investigated the orientation texturing of magnetic moments of four magnetic nanoparticles fixed at the vertices of a regular tetrahedron and formed a separate polyhedral particle. Numerical calculations of the probability density of the magnetic moment orientation, the static magnetization and the initial magnetic susceptibility of a multi-core particle are obtained by the Monte-Carlo method.

Keywords: multi-core particle, magnetic moment, magnetization, initial magnetic susceptibility, Monte-Carlo method

УДК 538.955:541.182

ТЕКСТУРИРОВАНИЕ ЛЕГКИХ ОСЕЙ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ МАГНИТНОЙ СУСПЕНЗИИ В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ

© 2024 г. А. О. Иванов^{1, *}, А. Ю. Соловьева¹, И. М. Субботин¹, Е. А. Елфимова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: Alexey.Ivanov@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Затвердевание магнитной суспензии в присутствии магнитного поля позволяет получить феррокомпозит, характеризующийся ориентационной текстурой осей легкого намагничивания наночастиц. При учете межчастичного магнито-дипольного взаимодействия в рамках модифицированной теории среднего поля вычислены характеристики текстурирования. Теоретические предсказания подтверждаются данными компьютерного Монте—Карло моделирования.

Ключевые слова: феррожидкость, суперпарамагнитные наночастицы, текстурирование легких осей намагничивания, магнитное поле

DOI: 10.31857/S0367676524100101, **EDN:** DSZPDW

ВВЕДЕНИЕ

Магнитополимерные композиты (феррокомпозиты) состоят из магнитных микро- и наночастиц, внедренных в полимерные матрицы [1–8]. Эти материалы относятся к классу «умных материалов» из-за их сильного отклика на магнитные поля, что позволяет управлять их поведением и свойствами. Реакция магнитного наполнителя на приложенное магнитное поле определяется двумя основными физическими механизмами: броуновским вращением частиц и неелевским вращением магнитных моментов внутри частиц [9, 10]. Для ансамблей магнитных частиц, взвешенных в жидких носителях, имеют место оба механизма. Будучи внедренными в твердую полимерную матрицу, частицы теряют свои поступательные и вращательные степени свободы. В этом случае неелевская релаксация становится основным механизмом, определяющим магнитные свойства ансамблей таких обездвиженных частиц. Одним из современных методов синтеза композитов является добавление магнитных частиц в жидкий раствор полимера с последующим отверждением (полимеризацией) среды [11–14]. Магнитное поле, действующее на суспензию частиц, формирует ориентационную текстуру магнитного наполнителя, которая «замораживается» в процессе полимеризации. В результате композит сохраняет положение частиц и направление их осей легкого намагничивания, созданные до полимеризации. Спецификой внутренней

структуры магнитного наполнителя в композите можно управлять с помощью напряженности поля, температуры, концентрации наночастиц и их гранулометрического состава [15–17].

В данной статье теоретически исследовано влияние межчастичного диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов наночастиц на ориентационную текстуру магнитного наполнителя композита, образующегося в процессе затвердевания жидкой матрицы в присутствии внешнего однородного постоянного магнитного поля. Аналогичная задача была решена ранее [18, 19] для случая невзаимодействующих наночастиц. Было показано, что текстурирование легких осей приводит к значительному росту магнитной восприимчивости феррокомпозита в сравнении с исходной магнитной суспензией. Ниже получено, что учет межчастичного взаимодействия, произведенный в рамках метода [20], заметно усиливает ориентационное упорядочение легких осей намагничивания наночастиц вдоль направления внешнего магнитного поля.

МОДЕЛЬ СУПЕРПАРАМАГНИТНОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

Рассматривается ансамбль сферических однодоменных наночастиц, взвешенных в некоторой жидкости или полимерном растворе. Каждая частица

содержит однородно намагниченное ядро диаметра $x \sim 10 - 12$ нм и объема $v_m = \pi x^3/6$. Магнитный материал ядра характеризуется намагниченностью насыщения M_s и константой магнитной анизотропии K ; соответственно магнитный момент равен $m = M_s v_m$. Здесь предполагается также, что материал имеет одноосную магнито-кристаллическую структуру. Частицы покрыты слоем поверхностно-активного вещества для предотвращения необратимой коагуляции, поэтому внешний «гидродинамический» диаметр d превосходит диаметр магнитного ядра. Числовая концентрация частиц есть ρ , и объемная доля частиц есть $\phi = \rho d^3/6$. Местоположение каждой i -ой частицы определяется радиус-вектором $\vec{r}_i$, а направление легкой оси намагничивания определяется единичным вектором $\hat{n}_i$. Суспензия заполняет емкость в виде длинного цилиндра, вдоль оси которого при некоторой температуре T приложено постоянное однородное магнитное поле $\vec{H}$. Такая форма образца обеспечивает отсутствие размагничивающего поля, и внутреннее магнитное поле в образце совпадает с внешним приложенным магнитным полем.

Для частиц указанных размеров энергия магнитной анизотропии Kv_m может быть сравнимой по величине с тепловой энергией $k_B T$ (k_B есть постоянная Больцмана); поэтому тепловые флуктуации могут приводить к стохастической переориентации магнитного момента внутри частицы. Это явление, известное как «суперпарамагнетизм», традиционно описывается как вращение магнитного момента внутри частицы, индуцированное тепловыми флуктуациями, в условиях взаимодействия момента с энергетическим барьером, потенциальная энергия которого есть:

$$U_N(i) = -Kv_m (\hat{m}_i \cdot \hat{n}_i)^2. \quad (1)$$

Здесь $\hat{m}_i = \vec{m}_i/m$ есть единичный вектор ориентации i -го магнитного момента. Взаимодействие магнитного момента с внешним полем описывается энергией:

$$U_m(i) = -\mu_0 (\vec{m}_i \cdot \vec{H}) = -\mu_0 m H (\hat{m}_i \cdot \hat{h}), \quad (2)$$

где единичный вектор $\hat{h} = \vec{H}/H$ направлен вдоль приложенного магнитного поля, и μ_0 есть магнитная проницаемость вакуума.

Магнитные моменты частиц также взаимодействуют друг с другом посредством парного (ij) диполь-дипольного потенциала:

$$U_d(ij) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \quad (3)$$

где вектор $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ связывает центры двух частиц. В дополнение к объемной доле ϕ поведение суспензии контролируется тремя безразмерными параметрами: безразмерная высота энергетического барьера (1) магнитной анизотропии $\sigma = Kv_m/k_B T$; параметр Ланжевена $\alpha = \mu_0 m H/k_B T$, определяющий величину

энергии взаимодействия (2) магнитного момента феррочастицы с внешним полем по отношению к тепловой энергии; и параметр магнито-дипольного взаимодействия $\lambda = \mu_0 m^2/4\pi d^3 k_B T$, определяющий характерное значение энергии взаимодействия (3) двух частиц при их контакте по отношению к тепловой энергии. Произведение параметров ϕ и λ также задает значение восприимчивости Ланжевена $\chi_L = \mu_0 \rho m^2/3k_B T = 8\lambda\phi$ идеального ансамбля невзаимодействующих частиц.

ОРИЕНТАЦИЯ ЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Приложенное магнитное поле ориентационным образом воздействует на магнитные моменты, задавая преимущественное направление вдоль оси цилиндрического образца. Плотность вероятности того, что случайно выбранный i -ый магнитный момент направлен в некоторую сторону, описывается одночастичной функцией распределения $W_{FF}(\hat{m}_i, \hat{n}_i)$, не зависящей от местоположения частицы в образце [20]. Для случая невзаимодействующих частиц эта функция распределения задается распределением Больцмана и рассчитана в работе [20]. Межчастичное взаимодействие (3) удобно учитывать в рамках разработанного ранее [20] подхода «модифицированного среднего поля», в котором вычисляется эффективное магнитное поле $\vec{G}$, созданное всеми магнитными частицами ансамбля и действующее на случайно выбранный магнитный момент дополнительно к внешнему полю. Процедура вычисления эффективного поля подробно описана в работе [20], для суспензии взаимодействующих частиц в длинном цилиндрическом образце данное поле оказывается однородным и направленным вдоль оси цилиндра. Это приводит к следующему выражению для функции распределения [20]:

$$W_{FF}(\hat{m}_i, \hat{n}_i) = Z_{FF}^{-1} \exp \left[\sigma (\hat{m}_i \cdot \hat{n}_i)^2 + \alpha (\hat{m}_i \cdot \hat{n}_i) + (\hat{m}_i \cdot \vec{G}) \right], \quad (4)$$

в котором вектор $\vec{G}$ имеет компоненты $\vec{G} = (0, 0, \chi_L L(\alpha))$, где введена функция Ланжевена $L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha$. Нормирующий множитель Z_{FF} включает усреднение по всем возможным ориентациям магнитного момента и направлениям легкой оси и имеет вид:

$$Z_{FF} = \int d\hat{n}_i \int d\hat{m}_i \exp \left[\sigma (\hat{m}_i \cdot \hat{n}_i)^2 + \alpha (\hat{m}_i \cdot \hat{n}_i) + (\hat{m}_i \cdot \vec{G}) \right] = \frac{\sinh A}{A} R(\sigma), \quad (5)$$

$$A \equiv A(\alpha) = \alpha + \chi_L L(\alpha), \quad R(\sigma) = \int_0^1 \exp(\sigma t^2) dt.$$

Здесь введено обозначение A для суммарного эффективного действующего поля. Множитель Z_{FF} является произведением функций параметров α и σ , и намагниченность M_{FF} суспензии оказывается не зависящей от энергии магнитной анизотропии частиц [20]:

$$M_{FF} = \rho m \int d\hat{n}_i \int d\hat{m}_i (\hat{m}_i \cdot \hat{h}_i) W_{FF}(\hat{m}_i, \hat{n}_i) = \rho m \frac{\partial \ln Z_{FF}}{\partial \alpha} = \rho m L(A). \quad (6)$$

Ориентационное распределение $f_{FF}(n_i)$ по направлениям легких осей следует из функции (4) после ее усреднения по всем возможным направлениям магнитных моментов:

$$f_{FF}(\hat{n}_i) = \int d\hat{m}_i W_{FF}(\hat{m}_i, \hat{n}_i) = \frac{Z_{FC}(\hat{n}_i, A, \sigma)}{Z_{FF}(A, \sigma)}, \quad (7)$$

$$Z_{FC}(\hat{n}_i, A, \sigma) \equiv Z_{FC}(\xi_i, A, \sigma) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp(\sigma t^2 + A t \cos \xi_i) I_0(A \sqrt{1-t^2} \sin \xi_i) dt, \quad (8)$$

где ξ_i есть угол между вектором $\hat{n}_i$ и осью цилиндрического образца, вдоль которой направлено внешнее магнитное поле, I_0 есть модифицированная функция Бесселя нулевого порядка. В отсутствие внешнего магнитного поля в выражениях (7) и (8) исчезает зависимость от угла ξ_i , что соответствует равномерному случайному распределению направлений легких осей. В присутствии поля у функции $f_{FF}(\xi_i)$ появляется два симметричных пика при значениях $\xi_i = 0$ и $\xi_i = \pi$, показывающих, что наиболее вероятным направлением легких осей частиц в магнитном поле является направление вдоль поля.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ТЕКСТУРИРОВАННОГО ФЕРРОКОМПОЗИТА

Представим, что при некоторой напряженности H_p приложенного поля и при некоторой температуре T_p происходит «быстрое» затвердевание (или полимеризация) жидкой матрицы. Под «быстрым» затвердеванием мы понимаем процесс, при котором ориентационная структура в ансамбле частиц, созданная полем H_p , не претерпевает заметных искажений при изменении фазового состояния несущей матрицы, теряющей текучесть. Примеры такого «быстрого» затвердевания описаны в работах [12–14]. В дальнейшем величины H_p и T_p будем называть полем и температурой полимеризации.

Созданный таким путем феррокомпозит содержит обездвиженные частицы, оси легкого намагничивания которых упорядочены, т. е. ансамбль частиц представляет собой некоторую зафиксированную ориентационную текстуру. Ориентационное

распределение f_p легких осей задается выражением (7) при фиксированных значениях параметров полимеризации $\sigma_p = K v_m / k_B T_p$, $\alpha_p = \mu_0 m H_p / k_B T_p$ и $\lambda_p = \mu_0 m^2 / 4 \pi d^3 k_B T_p$.

$$f_p(n_i) \equiv f_p(\xi_i, A_p, \sigma_p) = \frac{Z_{FC}(\xi_i, A_p, \sigma_p)}{Z_{FF}(A_p, \sigma_p)}, \quad (9)$$

$$A_p = \alpha_p + 8 \lambda_p \phi L(\alpha_p).$$

Следует отметить, что несмотря на факт того, что намагниченность суспензии на зависит от магнитной анизотропии, из уравнения (9) следует сильная зависимость ориентационного распределения f_p от значения σ_p . Физическая причина этой зависимости заключается в энергетическом взаимодействии между направлениями магнитного момента и легкой оси, величина которого контролируется параметром σ_p . Для случая пренебрежимо слабой магнитной анизотропии при равновесном намагничивании никакой ориентационной текстуры не может быть получено: $f_p(\sigma_p = 0) = 1$.

Степень ориентационного упорядочения легких осей удобно описывать с помощью моментов распределения:

$$Q_k = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 f_p(\xi_i) P_k(\cos \xi_i) d \cos \xi_i, \quad (10)$$

где $P_k(z)$ есть полиномы Лежандра. Нулевой момент Q_0 — это просто нормировка функции распределения, которая всегда равна единице. Первый момент Q_1 описывает степень сонаправленности векторов $\hat{n}_i$. Очевидно, что он тождественно равен нулю, поскольку ориентации $\pm \hat{n}_i$ являются равновероятными. Степень параллельности осей легкого намагничивания частиц описывает второй момент, который равен нулю для равномерной случайной конфигурации и равен единице для идеально параллельного выстраивания. С использованием (8) и (9) этот момент может быть вычислен аналитически [14]:

$$Q_2(A_p, \sigma_p) = \frac{1}{2} [A_{||}(\sigma_p) - 1] L_3(A_p), \quad (11)$$

где функция $L_3(z) = 1 - 3L(z)/z$, $L_3(0) = 0$, $L_3(\infty) = 1$ известна под названием третьей функции Ланжевена. Функция

$$A_{||}(\sigma) = \frac{3}{2\sigma} \left[\frac{\exp(\sigma)}{R(\sigma)} - 1 \right], \quad (12)$$

была введена в работах [13–15], при малых σ она монотонно возрастает от 1:

$$A_{||}(\sigma) \approx 1 + \frac{4}{15} \sigma + \frac{8}{315} \sigma^2 - \frac{16}{4725} \sigma^3 - \frac{32}{31185} \sigma^4, \quad \sigma < 3, \quad (13)$$

и асимптотически достигает значения 3:

$$A_{\parallel}(\sigma) \approx \left(1 - \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{2\sigma^2}\right), \quad \sigma > 3. \quad (14)$$

Таким образом, второй момент является возрастающей функцией обеих переменных σ_p и A_p . Однако, даже при очень сильном поле полимеризации степень параллельности легких осей не равна единице:

$$Q_2(A_p \rightarrow \infty, \sigma_p) = \frac{1}{2}[A_{\parallel}(\sigma_p) - 1] < 1. \quad (15)$$

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Проверка применимости полученных выражений осуществлялась путем проведения компьютерного моделирования методом Монте—Карло для NVT ансамбля из 512 суперпарамагнитных дипольных твердых сфер с использованием периодических граничных условий для кубической расчетной ячейки. Допускались три равновероятных типа движений: трансляционное движение частиц, вращение оси легкого намагничивания частицы вместе с магнитным моментом, вращение магнитного момента отдельно от частицы. В последнем случае также допускался перескок момента $\vec{m} \rightarrow -\vec{m}$ для преодоления энергетического барьера [19,20]. После начальных 10^6 смещений и вращений на частицу вычислительный период содержал еще 10^6 Монте—Карло шагов, после которых сохранялись N_c независимых конфигураций в расположениях/ориентациях частиц, которые использовались в дальнейшем как образ феррокомпозита с ансамблем обездвиженных частиц. Моделирование феррокомпозита производилось аналогичным методом без вращения и передвижения частиц. Для уменьшения статистического «шума» в данных моделирования производилось усреднение по N_c независимым конфигурациям феррокомпозита. В работе [19] было показано, что уже десяти конфигураций достаточно для значительного уменьшения шумового влияния. Здесь приводятся более точные данные при значении $N_c = 50$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характерные примеры ориентационного распределения (9) легких осей намагничивания частиц по углу ξ_i для различных значений параметров, характеризующих условия получения феррокомпозита, приведены на рис. 1. Очевидно, что в относительно слабом поле полимеризации ориентационное распределение очень близко к однородному (черные кривые), т. е. ориентационная текстура фактически не формируется. С усилением поля полимеризации четко прослеживается тенденция к все более сильной ориентации легких осей вдоль направления поля. Здесь же хорошо виден эффект межчастичного взаимодействия: сравнение пунктирных и сплошных кривых для каждого набора параметров демонстрирует факт того, что межчастичное взаимодействие

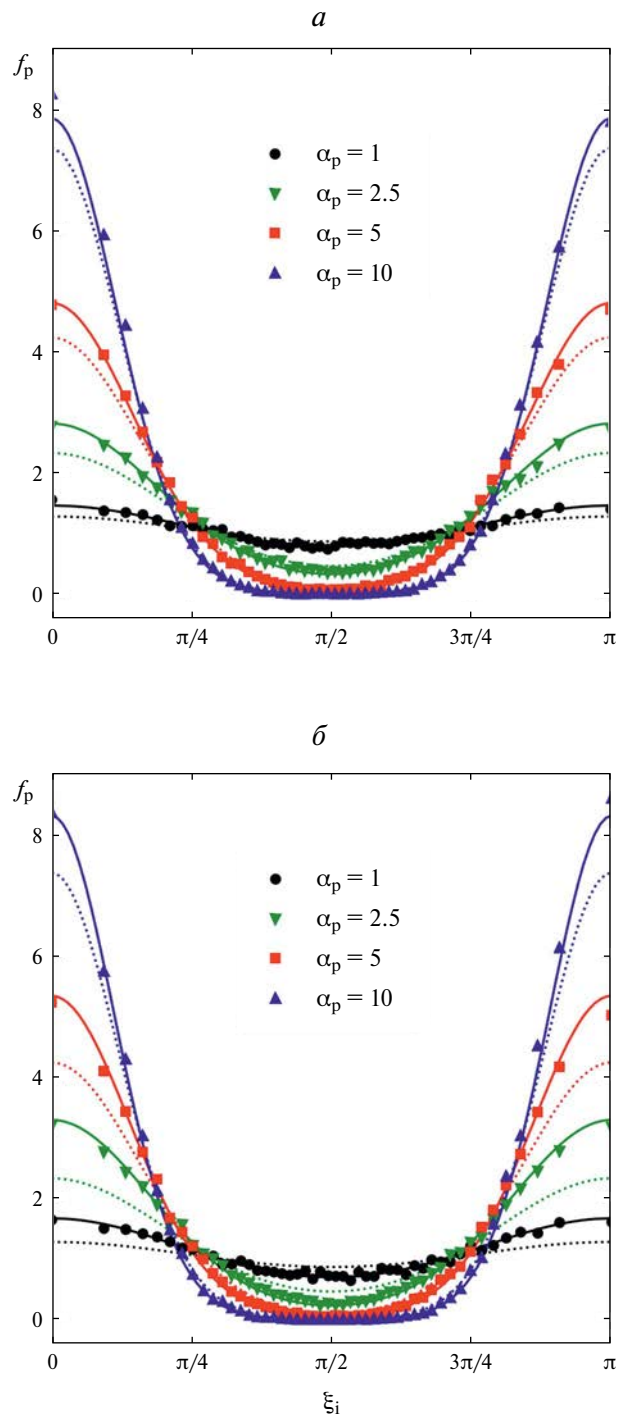


Рис. 1. Плотность распределения f_p легких осей намагничивания по углу ξ_i для текстурированного феррокомпозита с объемной долей частиц $\phi = 0.125$ и параметром $\sigma_p = 15$ для различных значений поля полимеризации $\alpha_p = 1$ (черные круги), 2.5 (зеленые треугольники), 5 (красные квадраты), 10 (синие треугольники): (а) $\chi_L = 1$, $\lambda_p = 1$; (б) $\chi_L = 2$, $\lambda_p = 2$. Символами отмечены результаты компьютерного Монте—Карло моделирования, пунктирные кривые соответствуют случаю невзаимодействующих частиц, сплошными кривыми показаны предсказания настоящей теории (9).

усиливает влияние поля полимеризации в ориентировании легких осей вдоль направления поля.

Вполне очевидно, что формирование текстуры существенно зависит от энергии магнитной анизотропии. Этот эффект продемонстрирован на рис. 2, где представлены зависимости второго момента Q_2 ориентационного распределения (11) от параметра σ_p для тех же значений поля полимеризации, что и на рис. 1. Второй момент представляет собой возрастающую функцию σ_p , поскольку физической причиной разворота не только магнитного момента в поле, но и разворота самой частицы, является энергетическое взаимодействие (1) между магнитным моментом и осью легкого намагничивания, стремящееся

выстроить легкую ось и магнитный момент вдоль друг друга. При этом для слабого поля полимеризации заметного текстурирования не наблюдается даже для очень высоких энергий анизотропии (черные кривые). Интересно отметить, что степень параллельности легких осей достаточно далека от предельного значения «единица» даже для высоких значений $\sigma_p \sim 20$ и поля полимеризации $\alpha_p = 10$ и составляет всего 0.7. Межчастичное взаимодействие усиливает воздействие внешнего поля, это видно из сравнения рис. 2а и 2б, при этом наибольший относительный эффект от влияния взаимодействия наблюдается в слабых полях, а в сильных полях поправка, вызванная взаимодействием, оказывается мало существенной. Это вполне понятно, поскольку энергия взаимодействия отдельного магнитного момента и интенсивного магнитного поля намного превосходит характерную энергию межчастичного магнито-дипольного взаимодействия.

Из обоих рисунков видно, что предсказания настоящей теории с высокой точностью подтверждаются данными компьютерного моделирования, представленными символами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена ситуация, в которой текстурированный феррокомпозит формируется из феррожидкости путем быстрого затвердевания (или полимеризации) жидкой матрицы при некоторой температуре при наличии внешнего постоянного магнитного поля (поля полимеризации). Во время этого затвердевания устанавливается некоторое равновесное распределение легких осей магнитных наночастиц в результате баланса между зеемановской энергией взаимодействия магнитных моментов с полем, тепловой энергией и энергией межчастичного взаимодействия магнитных моментов. Такое ориентационное текстурирование означает, что возникает выделенная линия, вдоль которой преимущественно направлены оси легкого намагничивания частиц.

Показано, что при реалистичных значениях температуры и напряженности поля полимеризации частицы демонстрируют достаточно низкий уровень выравнивания легких осей в текстурированном феррокомпозите. Лучше всего это видно по данным второго момента (11), значения которого далеки от единицы (рис. 2), что соответствует идеальному выравниванию. При этом межчастичное магнито-дипольное взаимодействие способствует текстурированию за счет создания суммарного магнитного поля (9), эффективно усиливающего внешнее.

Для подтверждения полученных теоретических результатов и проверки аналитических выражений проведено компьютерное моделирование методом Монте—Карло. Усредненные данные моделирования по нескольким десяткам микроструктурных конфигураций в позициях частиц и ориентациях их легких

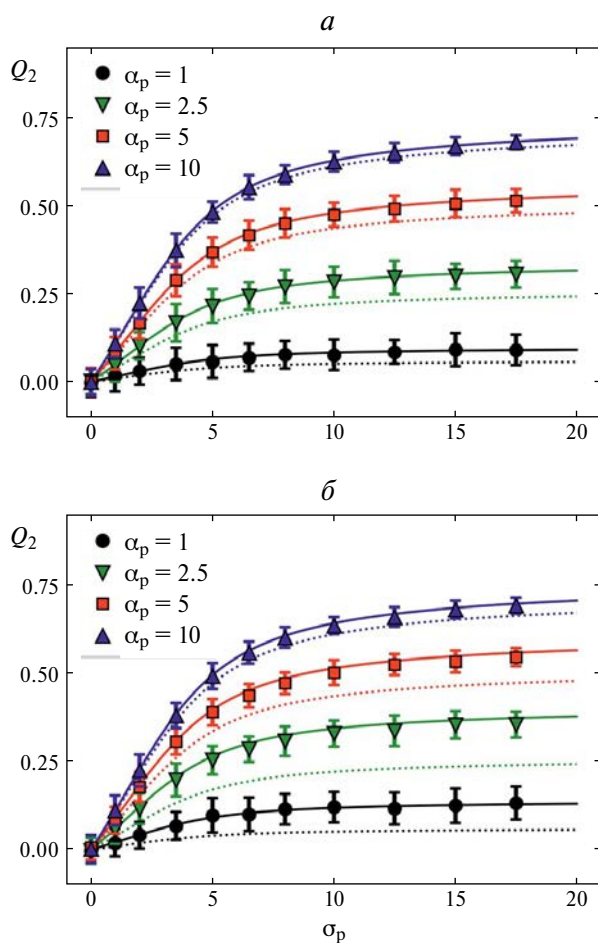


Рис. 2. Второй момент Q_2 ориентационного распределения в зависимости от параметра анизотропии σ_p для текстурированного феррокомпозита с объемной долей частиц $\phi = 0.125$ и для различных значений поля полимеризации $\alpha_p = 1$ (черные круги), 2.5 (зеленые треугольники), 5 (красные квадраты), 10 (синие треугольники): (а) $\chi_L = 1$, $\lambda_p = 1$; (б) $\chi_L = 2$, $\lambda_p = 2$. Символами отмечены результаты компьютерного Монте—Карло моделирования, пунктирные кривые соответствуют случаю невзаимодействующих частиц, сплошными кривыми показаны предсказания настоящей теории (11).

осей намагничивания, получено очень точное количественное согласие между теорией и данными компьютерного моделирования для случая слабо и умеренно взаимодействующих частиц.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Behrens S. // *Nanoscale*. 2011. V. 3. No. 3. P. 877.
2. Hafeez M.A., Usman M., Umer M.A., Hanif A. // *Polymers*. 2020. V. 12. No. 12. Art. No. 3023.
3. Lu Q., Choi K., Nam J.D., Choi H.J. // *Polymers*. 2021. V. 13. No. 4. Art. No. 512.
4. Костишин В.Г., Шакирзянов Р.И., Исаев И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 735; Kostiushin V.G., Shakirzyanov R.I., Isaev I.M. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 5. P. 618.
5. Филиппова Ю.А., Папугаева А.В., Панов Д.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1813; Filippova Yu.A., Papugaeva A.V., Panov D.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 12. P. 1885.
6. Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р., Загорский Д.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 321; Doludenko I.M., Khairatdinova D.R., Zagorsky D.L. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 3. P. 277.
7. Петров Д.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 402; Petrov D.A. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 3. P. 348.
8. Ганьшина Е.А., Припеченков И.М., Перова Н.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 328; Ganshina E.A., Pripechenkov I.M., Perova N.N. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 3. P. 282.
9. Шлиомис М.И. // УФН. 1974. Т. 112. С. 427; Shliomis M.I. // *Sov. Phys. Usp.* 1974. V. 17. No. 2. P. 153.
10. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 357 с.
11. Filipcsei G., Csetneki I., Szilágyi A., Zrínyi M. // *Adv. Polymer Sci.* 2007. V. 206. P. 137.
12. Borin D.Yu., Odenbach S. // *J. Phys. Cond. Matter*. 2009. V. 21. No. 24. Art. No. 246002.
13. Stepanov G.V., Borin D.Y., Kramarenko E.Y. et al. // *Polymer Sci. Ser. A*. 2014. V. 56. No. 5. P. 603.
14. Deuflhard M., Eberbeck D., Hietschold P. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. No. 27. P. 14654.
15. Radushnov D.I., Solovyova A.Yu., Elfimova E.A. // *Nanoscale*. 2022. V. 14. No. 29. P. 10493.
16. Радушинов Д.И., Соловьева А.Ю., Елфимова Е.А. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 1. С. 87; Radushnov D.I., Solovyova A.Yu., Elfimova E.A. // *JETP*. 2023. V. 136. No. 1. P. 72.
17. Radushnov D.I., Solovyova A.Yu., Elfimova E.A. // *Polymers*. 2023. V. 15. No. 12. Art. No. 2678.
18. Raikher Y. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V. 39. No. 1—2. P. 11.
19. Solovyova A.Yu., Elfimova E.A., Ivanov A.O. // *Phys. Rev. E*. 2021. V. 104. No. 6. Art. No. 064616.
20. Elfimova E.A., Ivanov A.O., Camp P.J. // *Nanoscale*. 2019. V. 11. No. 45. Art. No. 21834.

Texturing of the magnetic nanoparticle easy axes during freezing of a magnetic suspension under the presence of an external field

A. O. Ivanov^{1, *}, A. Yu. Solovyova¹, I. M. Subbotin¹, E. A. Elfimova¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: Alexey.Ivanov@urfu.ru

Solidification of a magnetic suspension under the presence of a magnetic field results in obtaining a ferromagnetic composite characterized by an orientational texture of the easy magnetization axes of nanoparticles. The characteristics of this texture are calculated under the condition when the interparticle magnetic dipole interaction is taken into account in the framework of the modified mean field theory. Theoretical predictions are confirmed by computer Monte Carlo simulation data.

Keywords: ferrofluid, superparamagnetic nanoparticles, texturing of the easy magnetization axes, magnetic field

УДК 537.621

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ГРАНУЛ НА НАМАГНИЧЕННОСТЬ МНОГОГРАНУЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

© 2024 г. С. А. Сокольский¹*, А. Ю. Соловьева¹, Е. А. Елфимова¹, А. О. Иванов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: Sokolsky2304@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Изучена зависимость статического магнитного отклика многогранульных частиц от количества гранул. Намагниченность многогранульных частиц МГЧ, гранулы в которой расположены в узлах кубической решетки, определена с помощью компьютерного моделирования методом Монте—Карло и теоретически. Установлено, что намагниченность многогранульных частиц чувствительна к числу гранул и не превосходит намагниченности, предсказанной одночастичной моделью Ланжевена. Наилучшее согласие теоретических расчетов и результатов компьютерного моделирования достигается для многогранульных частиц, содержащей более 100 частиц.

Ключевые слова: многогранульная частица, статическая намагниченность, магнитный момент, структура кубической решетки

DOI: 10.31857/S0367676524100117, **EDN:** DSUTVM

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы активно применяются в магнитно-резонансной томографии, тканевой инженерии, хирургии и магнитно-индуцированной гипертермии при лечении рака и являются перспективным направлением развития биомедицины [1,2].

Находясь в естественных условиях, наночастицы могут поглощаться клетками, в результате чего, располагаясь в ограниченном объеме клетки, частично или полностью теряют свои вращательные и трансляционные степени свободы и образуют конгломерат, который можно рассматривать как многогранульную частицу (МГЧ). Различное количество и пространственное распределение гранул внутри МГЧ приводят к изменениям ее реакции на приложенное магнитное поле. Анализ подобных особенностей чрезвычайно важен при разработке современных методов биоинженерии и биомедицины.

Процессы формирования МГЧ, их биосовместимость и реакция на магнитные поля были подробно изучены теоретически [3], экспериментально [2–7], а также с помощью методов компьютерного моделирования [10–13]. В работе [12] были исследованы МГЧ с большим числом гранул (порядка 10^3), случайно распределенных внутри МГЧ. Было предложено описывать магнитные свойства МГЧ на основе теоретических аппроксимаций сплошной среды, но при этом

учитывать размагничивающие эффекты, связанные с ограниченным объемом и формой МГЧ. Тестирование такого подхода на результатах компьютерного моделирования подтвердили его адекватность. В работе [14] была выведена аналитическая формула намагниченности «сплошной среды», сформированной из большого ансамбля суперпарамагнитных наночастиц, обездвиженных в узлах кубической решетки. Эта теория основывается на методе вириального разложения свободной энергии и учитывает межчастичные взаимодействия. Построенная теория хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования, которые также представлены в работе [14].

В настоящей статье с помощью компьютерного моделирования методом Монте—Карло изучено влияние количества гранул на магнитный отклик МГЧ, гранулы в которой расположены в узлах кубической решетки. Рассмотрены МГЧ, содержащие от 7 до 136 гранул. Кроме того, предложена теория намагниченности МГЧ, комбинирующая подходы, представленные в работах [12,14].

МОДЕЛЬ

Исследуемой моделью является МГЧ, внутри которой располагается N магнитных гранул, зафиксированных в узлах простой кубической решетки. Гранулы представляют из себя равномерно намагниченные

сферы с одинаковыми диаметром d и магнитным моментом m . Предполагается, что энергия магнитной анизотропии гранул сравнима с тепловой энергией, вследствие чего магнитный момент может свободно вращаться внутри каждой гранулы.

Формирование МГЧ осуществляется по следующему принципу: простая кубическая решетка с ребром, состоящим из n гранул, помещается в сферу диаметра $D = dn$, центр которой совпадает с центром выбранной решетки. Все гранулы, не попавшие целиком внутрь сферы, отсекаются. В случае, когда n является нечетным, центр кубической решетки совпадает с центром гранулы. Подобное формирование частицы приводит к тому, что внутри сферы остается нечетное количество гранул. Системы с подобной архитектурой в дальнейшем будут называться нечетными, в противном случае будем говорить, что система является четной. Процесс формирования МГЧ наглядно показан на рис. 1.

Приложенное магнитное поле $\vec{H} = H\vec{e}_z$ напряженности H направлено параллельно оси Oz , $\vec{H} = (0, 0, 1)$ (рис. 2.). Поскольку все гранулы обездвижены, полная потенциальная энергия системы характеризуется двумя слагаемыми:

$$U = U_m + U_d, \quad (1)$$

первое из которых описывает взаимодействие магнитного момента гранулы с внешним магнитным полем, а второе описывает диполь-дипольные взаимодействия между i -ой и j -ой частицами:

$$U_m(i) = -\mu_0(\vec{m}_i \cdot \vec{H}), \quad (2)$$

$$U_d(ij) = \frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} \left[(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) - 3(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right], \quad (3)$$

где μ_0 — магнитная проницаемость среды, $\vec{m}_i$ — вектор магнитного момента i -ой частицы, а $\vec{r}_{ij} = r_{ij}\vec{e}_{ij}$ обозначает вектор, соединяющий центры i -ой и j -ой частиц длины $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$.

Введем также два безразмерных параметра, которые измеряют вышеупомянутые потенциалы, нормированные на тепловую энергию $k_B T$: параметр Ланжевена α , характеризующий взаимодействие частицы с полем, и параметр диполь-дипольного взаимодействия λ , описывающий интенсивность магнитного взаимодействия двух гранул при их контакте:

$$\alpha = \frac{\mu_0 m H}{k_B T}, \quad \lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi k_B T d^3}. \quad (4)$$

В данном исследовании будут рассмотрены следующие варианты распределения гранул по объему:

1. Нечетная система. Минимальное количество гранул, которое можно описать сферой при данной конфигурации — 7 (рис. 2а). Далее идут случаи 33 гранул (рис. 2б) и 123 гранул (рис. 2в) соответственно.

2. Четная система. Минимальное количество гранул, которое можно описать сферой при данной конфигурации — 8 (рис. 2г). Далее идут случаи 32 гранул (рис. 2д) и 136 гранул (рис. 2е) гранул соответственно.

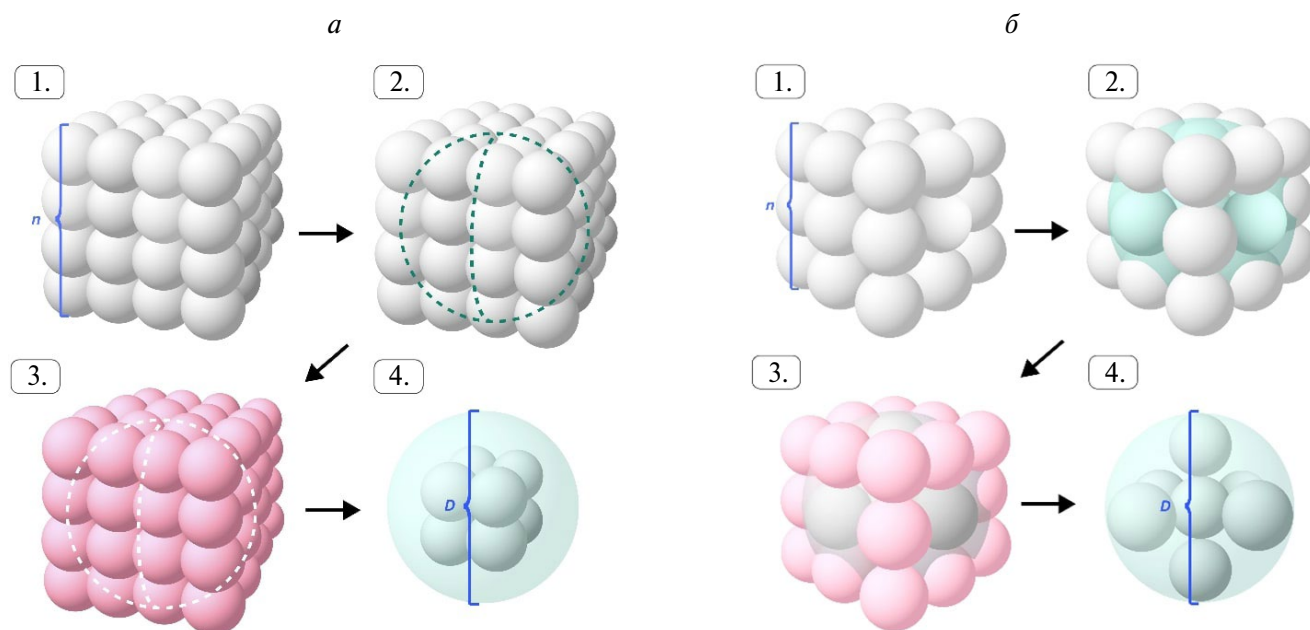


Рис. 1. Процесс формирования многогранульной частицы путем наложения сферы на кубическую решетку для четных (а) и нечетных (б) систем.

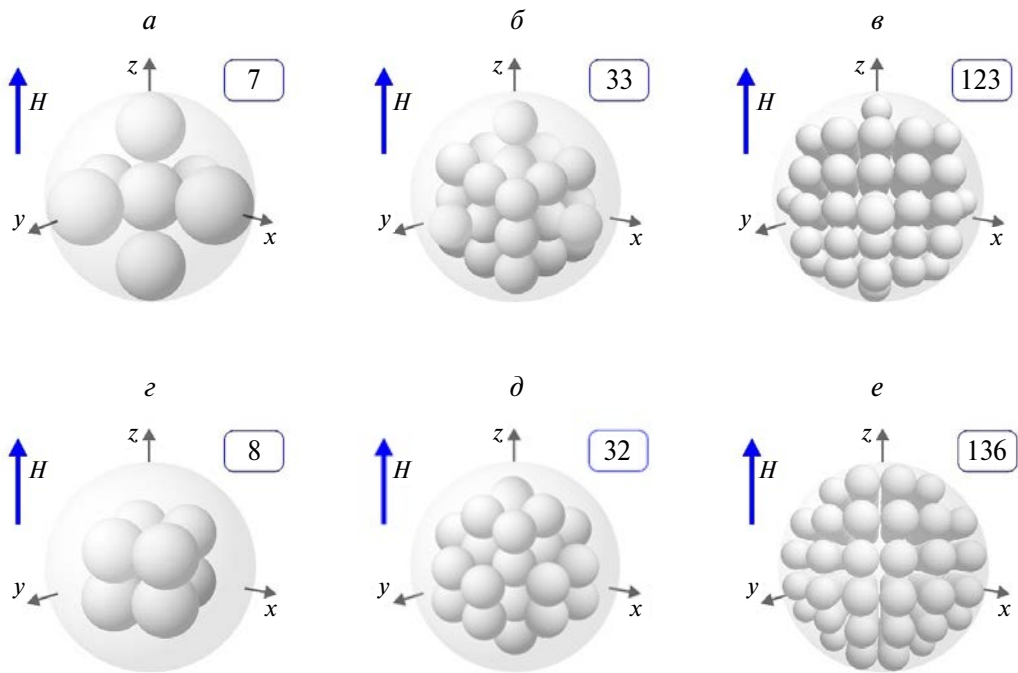


Рис. 2. Внутренняя структура исследуемых многогранульных частиц. Случай 7 (а), 33 (б) и 123 (в) гранул, размещенных в узлах кубической решетки, с гранулой, размещенной в центре частицы; случай 8 (г), 32 (д) и 136 (е) гранул, размещенных в узлах кубической решетки, центр которой совпадает с центром частицы. Во всех случаях внешнее магнитное поле H приложено вдоль оси Oz .

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, описанный выше алгоритм построения моделей приводит к формированию систем с высокой объемной концентрацией ϕ , которая растет с увеличением числа гранул, расположенных в МГЧ. Изменения объемной концентрации в различных образцах делают сравнительный анализ менее объективным, чем сопоставление систем с одинаковой концентрацией. Простейшим способом понижения объемной концентрации и «выравнивания» МГЧ по концентрации является увеличение расстояния между гранулами и переход от плотного контакта к случаю равноудаленных гранул. Процесс преобразования моделей наглядно показан на рис. 3.

Объемная концентрация гранул в частицах для случая неплотного контакта вычисляется по формуле:

$$\Phi = \frac{N}{(n + (n - 1)l)^3}, \tag{5}$$

где l — кратчайшее расстояние между соседними гранулами, нормированное на их диаметр. В настоящей статье будут представлены результаты для МГЧ с концентрацией гранул $\phi = 0.1$ и 0.2 .

Компьютерное моделирование систем осуществляется с помощью метода Монте—Карло, хорошо зарекомендовавшем себя в подобных задачах [15,16]. В качестве начального распределения магнитных

Таблица 1. Параметры многогранульных частиц, когда гранулы находятся в плотном контакте. Объемная концентрация гранул внутри частицы ϕ в зависимости от числа гранул N .

Нечетная система		Четная система	
N	ϕ	N	ϕ
7	0.259	8	0.125
33	0.264	32	0.148
123	0.358	136	0.265

моментов выбирались произвольные направления единичных векторов, после чего рассчитывалась полная потенциальная энергия системы. Далее магнитный момент каждой из частиц поочередно изменялся; состояние системы принималось согласно алгоритму Метрополиса. На каждом двадцатом шаге сохранялись текущие параметры системы. Программа завершала работу после сохранения 25000 измерений. В ходе моделирования исследовалась зависимость магнитного отклика МГЧ от таких параметров, как количество гранул N , расположенных внутри МГЧ, объемная концентрация образца ϕ , интенсивность диполь-дипольных взаимодействий λ и параметр Ланжевена α .

Статический магнитный отклик всей МГЧ описывался магнитным моментом M , нормированным на число гранул N , вычисляемым по формуле:

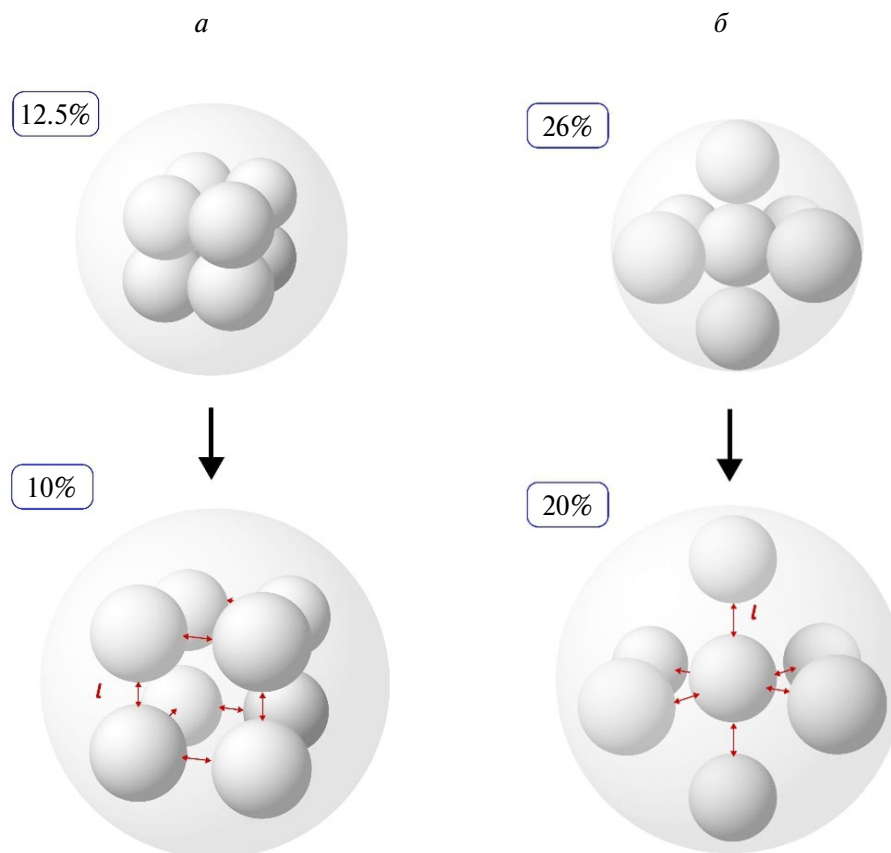


Рис. 3. Процесс понижения объемной концентрации ϕ путем увеличения расстояния между соседними гранулами l для четных (а) и нечетных (б) систем.

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \omega_{ii}, \quad (6)$$

где $\dots_i$ — означает усреднение по всем шагам моделирования, а $\omega_i = \angle(\vec{m}_i, \vec{H})$ — угол между магнитным моментом i -ой частицы и внешним магнитным полем $\vec{H}$.

АДАПТАЦИЯ ТЕОРИИ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ К ОПИСАНИЮ НАМАГНИЧЕННОСТИ МГЧ

Одной из целей данного исследования является проверка возможности адаптации теории, описывающей свойства сплошных сред для случая МГЧ с небольшим количеством гранул. Основой для сравнения с компьютерным моделированием послужит математическая модель статической намагниченности большого ансамбля неподвижных суперпарамагнитных наночастиц, расположенных в узлах простой кубической решетки [14].

В теории [14] предполагается, что образец имеет форму цилиндрической трубки, бесконечно вытянутой вдоль направления магнитного поля. Данная

форма используется для того, чтобы можно было избежать возникновения размагничивающих полей и считать внешнее поле $\vec{H}_{\text{ext}}$ равным магнитному полю внутри образца $\vec{H}_{\text{int}}$. Рассматриваемые в настоящей статье МГЧ имеют сферическую форму, поэтому в системе присутствуют эффекты размагничивания, учет которых осуществляется по формуле:

$$\vec{H}_{\text{ext}} = \vec{H}_{\text{int}} + \frac{1}{3} M(\vec{H}_{\text{int}}), \quad (7)$$

где коэффициент $\frac{1}{3}$ определяет размагничивающий фактор для сферических образцов.

Вторым важным этапом является адаптация методов статистической механики к анализу систем с малым количеством гранул. Статическая намагниченность модели, описанной в работе [14], вычисляется по формуле (8):

$$M = M_L - \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\Delta F}{N k_B T} \right), \quad (8)$$

где $M_L(\alpha) = L(\alpha) \equiv \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$ является намагниченностью Ланжевена, функция ΔF обозначает

вклад диполь-дипольных взаимодействий в свободную энергию Гельмгольца рассматриваемого образца. Предложенное в [12] аналитическое выражение для ΔF содержит второй вириальный коэффициент, определенный с точностью до третьей степени по параметру диполь-дипольного взаимодействия:

$$\frac{\Delta F}{Nk_B T} = -\frac{1}{2}(\lambda b_1 + \lambda^2 b_2 + \lambda^3 b_3), \quad (9)$$

$$b_1 = \frac{d^3}{(d+l)^3} 2L^2(\alpha) \gamma_{12},$$

$$b_2 = \frac{d^6}{(d+l)^6} \left(\frac{36}{35} L_3^2(\alpha) \gamma_{24} + \frac{2}{3} L_3(\alpha) \left(1 - \frac{L_3(\alpha)}{7} \right) \gamma_{22} + \frac{1}{3} \left(1 + \frac{L_3^2(\alpha)}{7} \right) \gamma_{20} \right),$$

$$b_3 = \frac{d^9}{(d+l)^9} \left(\frac{24}{77} \left(L^2(\alpha) - 10 \frac{L(\alpha) L_3(\alpha)}{\alpha} + 25 \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right) \gamma_{36} + \frac{72}{385} \left(2L^2(\alpha) - 9 \frac{L(\alpha) L_3(\alpha)}{\alpha} - 5 \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right) \gamma_{34} + \frac{4}{7} \left(L^2(\alpha) - \frac{L(\alpha) L_3(\alpha)}{\alpha} + \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right) \gamma_{32} + \frac{2}{105} \left(4L^2(\alpha) + 2 \frac{L(\alpha) L_3(\alpha)}{\alpha} - 5 \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right) \gamma_{30} \right),$$

$$\gamma_{ab} = \sum_{i=2}^N \frac{1}{(r_{ii})^{3b}} P_a \left(\frac{z_{ii}}{r_{ii}} \right), \quad (10)$$

где P_a — полином Лежандра порядка a , z_{ii} является z -компонентой нормированного вектора $\vec{r}_{ii} = \vec{r}_i / (d+l)$, $r_{ii} = |\vec{r}_{ii}|$, $L_3(\alpha) = 1 - 3L(\alpha)/\alpha$. В работе [14] при вычислении коэффициентов γ_{ab} суммирование проводилось по большому ансамблю суперпарамагнитных наночастиц ($N > 10^3$). В этом случае значения γ_{ab} были не чувствительны к увеличению количества суперпарамагнитных наночастиц в системе. Для определения значений r_{ii} и z_{ii} в (10) выбиралась произвольная суперпарамагнитная наночастица с номером 1, она фиксировалась в центре системы координат, после чего, r_{ii} и z_{ii} находились для всех частиц с номерами i , расположенных в узлах кубической решетки, расположенной внутри цилиндра. Поскольку рассматриваемый в [14] ансамбль суперпарамагнитных частиц содержал большое количество наночастиц, то значение γ_{ab} не зависело от выбора частицы, размещенной в центре системы координат.

Для рассматриваемых в настоящей работе МГЧ значения коэффициентов γ_{ab} сильно чувствительны

как к количеству гранул N , так и к выбору гранулы с номером 1 при определении r_{ii} и z_{ii} , поэтому формула (10) была модифицирована следующим образом:

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{(r_{ji})^{3b}} P_a \left(\frac{z_{ji}}{r_{ji}} \right). \quad (11)$$

На этапе формирования МГЧ определялись координаты каждой гранулы, поэтому значения r_{ji} и z_{ji} являются известными величинами для МГЧ любого типа.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ С КОМПЬЮТЕРНЫМ МОДЕЛИРОВАНИЕМ

Сравнение теории с данными компьютерного моделирования проводилось для случая сильного диполь-дипольного взаимодействия ($\lambda=3$) и высоких значений объемной концентрации образцов: 0.1 и 0.2 для четной и нечетной системы соответственно. На рис. 4 представлена намагниченность

МГЧ, определенная теоретически с использованием уравнений (9) и (11) (красная линия), и с помощью компьютерного моделирования (точки); синяя линия соответствует одночастичной теории Ланжевена $M_L(\alpha) = L(\alpha)$. Для всех представленных случаев намагниченность МГЧ лежит ниже кривой Ланжевена. Это объясняется формированием компенсирующих ориентационных структур магнитных моментов гранул, происходящим под влиянием диполь-дипольных взаимодействий. Ориентационные структуры со скомпенсированным магнитным моментом слабо реагируют на магнитное поле, что приводит к уменьшению намагниченности МГЧ. Особенности формирования ориентационных структур магнитных моментов для МГЧ, состоящих из 7 и 8 гранул, а также влияние ориентационной структуры на намагниченность МГЧ обсуждались в работе [17]. В слабых и умеренных полях увеличение числа гранул в четных МГЧ приводит к увеличению намагниченности, в то время как намагниченность нечетных МГЧ показывает немонотонную зависимость. Из рис. 4. видно, что рост числа гранул в частице приводит к повышению точности теории. Наилучшее согласование теории и моделирования наблюдается для случаев 123 (рис. 4в) и 136 (рис. 4е) частиц. Таким образом,

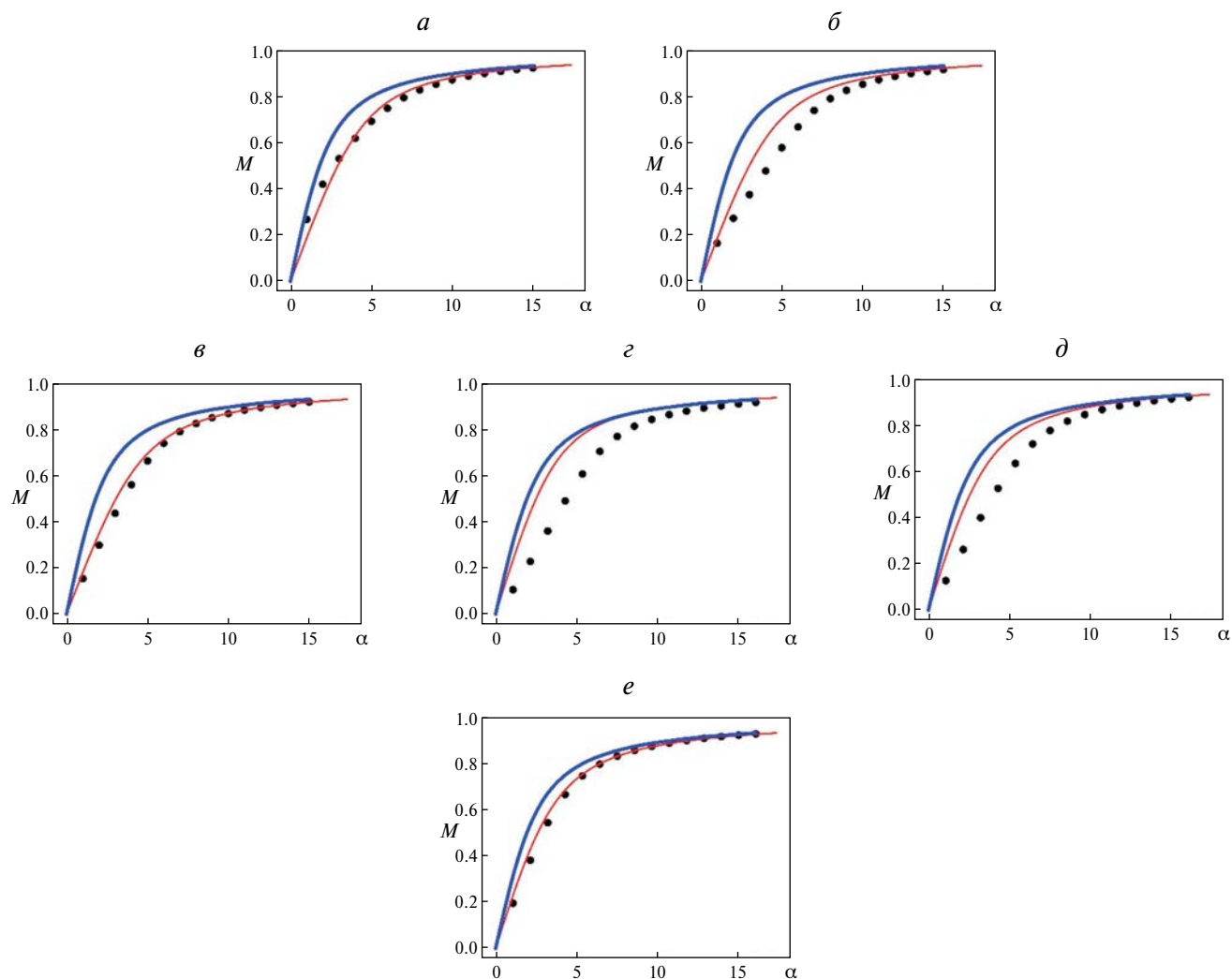


Рис. 4. Магнитный отклик системы M как функция, зависящая от величины внешнего магнитного поля α , для $\lambda=3$ при $\varphi = 0.1$ для четной системы (а–в) и $\varphi = 0.2$ для нечетной системы (г–е). Количество гранул N в рассматриваемых моделях равно 7(а), 33(б), 123(в), 8(г), 32(д) и 136(е) соответственно. Точками обозначены результаты компьютерного моделирования. Красная линия соответствует теоретическим данным (уравнения (9) и (11)), синяя линия соответствует одночастичной теории Ланжевена $M_L(\alpha) = L(\alpha)$.

теоретические подходы, основанные на приближении сплошных сред, могут качественно описывать свойства МГЧ с малым числом гранул, а для МГЧ, содержащих более 100 гранул, эти подходы могут успешно применяться для количественного прогнозирования свойств МГЧ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследован статический магнитный отклик МГЧ с различным числом гранул (от 7 до 136). Предполагается, что гранулы зафиксированы в узлах правильной кубической решетки, но их магнитные моменты свободно вращаются внутри гранул. Намагниченность МГЧ была рассчитана с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло и теоретически. Результаты

компьютерного моделирования показали, что намагниченность МГЧ чувствительна к числу гранул и не превосходит намагниченности, предсказанной одночастичной моделью Ланжевена. Аналитическая формула намагниченности обездвиженных суперпарамагнитных частиц, полученная в работе [14] в рамках аппроксимации сплошной среды, была адаптирована для расчета намагниченности МГЧ. Проведено сравнение адаптированной теории и результатов компьютерного моделирования для различного количества гранул в МГЧ. Показано, что теоретические результаты, основанные на принципах моделирования сплошной среды, могут успешно описывать свойства МГЧ, содержащих более 100 гранул.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р., Загорский Д.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 321; Doludenko I.M., Khairatdinova D.R., Zagorsky D.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 277.
2. Алехина Ю.А., Макарова Л.А., Наджарьян Т.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 882; Alekhina Y.A., Makarova L.A., Nadzharyan T.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 801.
3. Ivanov A.O., Ludwig F. // Phys. Rev. E. 2020. V. 102. Art. No. 32603.
4. Kratz H., Mohtashamdolatshahi A., Eberbeck D. et al. // Nanomaterials E. 2021. No. 11. P. 1532.
5. Dutz S., Clement J.H., Eberbeck D. et al. // JMMM E. 2009. V. 321. P. 1501.
6. Delgado A., Gallo-Cordova A., Diaz-Ufano C. et al. // J. Phys. Chem. E. 2023. V. 127. P. 4714.
7. Trisnanto S.B., Takemura Y. // J. Appl. Phys. E. 2021. V. 130. Art. No. 064302.
8. Laherisheth Z., Parekh K., Upadhyay R.V. // J. Nanofluids. E. 2018. No. 7. P. 292.
9. Green L.A., Thuy T.T., Mott D.M. et al. // RSC Advances E. 2014. No. 4. P. 1039.
10. Schaller V., Wahnstrom G., Sanz-Velasco A. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. Art. No. 092406.
11. Schaller V., Wahnstrom G., Sanz-Velasco A. et al. // JMMM E. 2009. V. 321. P. 1400.
12. Kuznetsov A.A. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. Art. No. 144418.
13. Kuznetsov A.A., Novak E.V., Pyanzina E.S., Kantorovich S.S. // J. Mol. Liquids. 2022. V. 359. Art. No. 119373.
14. Solovyova A.Y., Kuznetsov A.A., Elfimova E.A. // Physica A. 2020. V. 558. Art. No. 124923.
15. Бондарев А.В., Пахуева И.М., Ожерельев В.В., Батаронов И.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 924; Bondarev A.V., Pashueva I.M., Ozherelyev V.V., Bataronov I.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 841.
16. Муртазаев А.К., Ибаев З.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 930; Murtazaev A.K., Ibaev Z.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 847.
17. Solovyova A.Y., Sokolsky A.A., Ivanov A.O., Elfimova E.A. // Smart Mater. Struct. 2023. V. 32. Art. No. 115005.

Influence of the number of granules on the magnetization of multi-core particles

S. A. Sokolsky^{1, *}, A. Yu. Solovyova¹, E. A. Elfimova¹, A. O. Ivanov¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, 620000 Russia

*e-mail: sokolsky2304@gmail.com

We investigated the static magnetic response of the multi-core particles (MCP) with a different number of nanocores. The cases of the MCPs containing 7, 8, 32, 33, 123 and 136 granules are considered. Their position remains unchanged in the nodes of a regular cubic lattice, but the magnetic moments can freely rotate inside the cores. The magnetization of the MCPs is determined by computer simulation using the Monte Carlo method and theoretically.

Keywords: multi-core particle, static magnetization, magnetic moment, cubic lattice structure.

ДИНАМИКА НАМАГНИЧИВАНИЯ СУСПЕНЗИИ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ В ПОСТОЯННОМ ОДНОРОДНОМ МАГНИТНО ПОЛЕ

© 2024 г. А. О. Иванов¹, *, И. М. Субботин¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: Alexey.Ivanov@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Теоретически изучен временной процесс роста намагниченности суспензии невзаимодействующих магнитных частиц, развивающийся после включения внешнего постоянного однородного магнитного поля. Установлено, что характерное время релаксации процесса имеет одинаковое значение на начальном этапе и на конечном этапе достижения равновесного значения намагниченности и содержит минимум в области промежуточных времен.

Ключевые слова: феррожидкость, процесс намагничивания, эффективное время релаксации

DOI: 10.31857/S0367676524100121, **EDN:** DSSVTB

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивые коллоидные взвеси магнитных наночастиц в нейтральных жидких носителях, известные под терминами «магнитные жидкости» или «феррожидкости», обладают уникальным сочетанием текучести жидкого состояния и способности ощущать реагировать на внешнее магнитное поле [1,2]. Такая комбинация проявляется в аномалиях магнитных [3–10], структурных [4,11–16], реологических [13,17–20], конвективно-диффузионных [21–23], оптических [24–29], акустических [30–34] свойств. Находясь под воздействием переменного магнитного поля, в феррожидкостях происходят процессы релаксации намагниченности, определяемые броуновским вращением феррочастиц. Исследованию динамического магнитного отклика и характерных времен релаксации в различных условиях посвящено значительное количество работ, например, [35–46] и многие другие. Однако не исследованным детально остается один из самых встречаемых процессов: временной процесс намагничивания феррожидкости, к которой приложено постоянное однородное магнитное поле. Фактически, в единственной работе [36] приводятся данные о том, что временной процесс намагничивания феррожидкости невзаимодействующих между собой феррочастиц контролируется неким характерным временем релаксации, отличающимся от времени броуновской релаксации одиночных коллоидных феррочастиц

за счет приложенного магнитного поля. Предложенное в работе [36] эмпирическое выражение отражает выявленный физический эффект уменьшения эффективного времени релаксации намагниченности при усилении магнитного поля. Однако данное выражение не удовлетворяет асимптотикам начального этапа намагничивания и этапа приближения к равновесному значению намагниченности.

Как показано в настоящей работе, развивающийся во времени процесс роста намагниченности характеризуется немонотонной временной зависимостью характерного времени релаксации, для которого получены аналитические оценки.

МОДЕЛЬ

Рассматривается модельная монодисперсная феррожидкость, представляющая собой устойчивую коллоидную взвесь ансамбля одинаковых сферических, однородно намагниченных наночастиц (диаметр d , магнитный момент m) в нейтральной жидкости-носителе, имеющей вязкость η . Предполагается, что энергия магнитной анизотропии значительно превосходит тепловую энергию, и магнитный момент считается жестко «вмороженным» в тело феррочастицы. Соответственно, суперпарамагнитными флуктуациями в направлениях магнитных моментов пренебрегается. Феррочастицы покрыты немагнитным слоем поверхностно-активного вещества, препятствующего

коагуляции частиц; соответственно, внешний (гидродинамический) диаметр коллоидной частицы d_h превосходит диаметр d однородно намагниченного ядра ($d_h > d$) на двойную толщину немагнитного слоя. Числовая концентрация феррочастиц есть ρ , она определяет объемную долю феррочастиц $\phi = \pi \rho d_h^3/6$. Здесь рассматривается слабо концентрированная феррожидкость ($\phi \leq 1$), поэтому межчастичным взаимодействием пренебрегается.

Феррожидкость находится при температуре T в намагниченном состоянии за счет тепловой хаотизации вращательного броуновского движения. В начальный момент времени ($t = 0$) к феррожидкости прикладывается постоянное однородное магнитное поле H , и в ней начинает развиваться процесс намагничивания, связанный с ориентационным упорядочением магнитных моментов феррочастиц. Здесь рассматривается только броуновский механизм релаксации магнитных моментов феррочастиц, определяемый характерным временем $\tau_B = \pi \eta d_h^3/2k_B T$ для одиночной феррочастицы; здесь k_B есть постоянная Больцмана. Временная кинетика намагничивания может быть теоретически описана на базе уравнения Фоккера—Планка—Брауна [47—49] для ориентационной функции распределения $W(t, \theta)$, определяющей плотность вероятности того, что магнитный момент случайно выбранной феррочастицы направлен под углом θ к направлению магнитного поля:

$$2\tau_B \frac{\partial W(t, \theta)}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \left[\alpha W(t, \theta) \sin \theta + \frac{\partial W(t, \theta)}{\partial \theta} \right] \right\}. \quad (1)$$

Здесь параметр Ланжевена $\alpha = \mu_0 m H / k_B T$ определяет величину магнитной энергии Зеэмана $\mu_0 m H$ взаимодействия магнитного момента феррочастицы с внешним полем по отношению к тепловой энергии $k_B T$ (μ_0 есть магнитная проницаемость вакуума). Функция распределения нормирована на единицу и определяет также намагниченность M феррожидкости:

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi W(t, \theta) \sin \theta d\theta = 1, \\ M(t) = \frac{\rho m}{2} \int_0^\pi W(t, \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta. \quad (2)$$

Аналитическое решение задачи (1) традиционно ищется с помощью разложения функции W в ряд по ортогональным полиномам Лежандра $P_k(z)$ [49]:

$$W(t, \theta) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k(t) P_k(\cos \theta), \quad (3)$$

где $A_k(t)$ есть амплитуды гармоник, зависящие от времени. Очевидно, что намагниченность определяется первой амплитудой, $M/\rho m = A_1/3$. Подстановка

разложения (3) в уравнение (1) и использование комбинаторных свойств полиномов Лежандра приводит к бесконечной системе обыкновенных дифференциальных уравнения для амплитуд ($k \geq 1$):

$$\frac{2\tau_B}{k(k+1)} \frac{dA_k}{dt} + A_k = \alpha \left(\frac{A_{k-1}}{2k-1} + \frac{A_{k+1}}{2k+3} \right). \quad (4)$$

Начальные условия для этой дифференциальной системы очевидным образом исходят из начального размагниченного состояния феррожидкости, $W(0, \theta) = 1$, т. е. $A_0(t) = 1$, $A_k(0) = 0$ ($k \geq 1$).

Таким образом, методология исследования временной кинетики намагничивания сводится к численному/аналитическому решению системы дифференциальных уравнений (4) для некоторого количества N гармоник, проверке на сходимость и оценке ошибки, возникающей при отбрасывании гармоник/уравнений с номерами $N+1$ и далее, определению оптимального N для каждого значения безразмерного магнитного поля α , и анализ получаемых результатов.

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ ПРОЦЕССА

Для анализа качественного характера системы уравнений (4) удобно явно представить несколько первых уравнений, введя безразмерную временную переменную $t' = t/\tau_B$:

$$\dot{A}_1 + A_1 = \alpha - \frac{\alpha}{5} A_2, \quad (5)$$

$$\frac{1}{3} \dot{A}_2 + A_2 = \frac{\alpha}{3} A_1 - \frac{\alpha}{7} A_3, \quad (6)$$

$$\frac{1}{6} \dot{A}_3 + A_3 = \frac{\alpha}{5} A_2 - \frac{\alpha}{9} A_4, \quad (7)$$

где точкой сверху обозначена производная по временной переменной t' . Здесь представлена система линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами и нулевыми начальными условиями. Отличие решения от нуля вызвано наличием неоднородности в виде постоянного слагаемого в первом уравнении (5). Использование начальных условий для амплитуд A_k в уравнениях (4)–(7) позволяет получить начальные условия для скоростей изменения амплитуд: $\dot{A}_1(0) = \alpha$, $\dot{A}_k(0) = 0$ ($k \geq 2$). Это означает, что начальный угол наклона временной зависимости намагниченности имеет вид

$$M(t' \rightarrow 0)/\rho m = \alpha t'/3. \quad (7)$$

Поскольку амплитуда первой гармоники в самом начале процесса отличается от нуля слагаемым, линейным по α , то из уравнения (6) следует, что амплитуда A_2 пропорциональна α^2 . Последовательно анализируя уравнения системы (4)–(7) мы приходим к выводу, что все нечетные амплитуды содержат слагаемые только нечетных степеней α ,

а все четные амплитуды содержат слагаемые только четных степеней α . В этой ситуации сразу следует решение системы для случая слабого внешнего поля, определяемого условием $\alpha \leq 1$. В уравнении (5) можно пренебречь квадратичным по α последним слагаемым в правой части, и решение для намагниченности очевидно:

$$M(t')/\rho m = \frac{\alpha}{3}(1 - e^{-t'}). \quad (8)$$

Подстановка найденного выражения, линейного по α , в правую часть уравнения (6) и ограничение в нем слагаемыми порядка α^2 , дает решение для второй амплитуды:

$$A_2(t') = \frac{\alpha^2}{2}(1 - e^{-t'}) - \frac{\alpha^2}{3}(1 - e^{-3t'}), \quad (9)$$

которое можно подставить в правую часть уравнения (5) и получить выражение для намагниченности уже с кубической точностью по α :

$$M(t')/\rho m = \frac{\alpha}{3}(1 - e^{-t'}) - \frac{\alpha^3}{45}\left(1 - \frac{3}{4}e^{-t'} - \frac{3}{2}t'e^{-t'} - \frac{1}{4}e^{-3t'}\right). \quad (10)$$

В принципе эту итерационную процедуру можно продолжать бесконечно, но более важным представляется следующее обстоятельство. Если рассмотреть предел больших времен ($t' \gg 1$), то выражение (10) сходится к величине $\alpha/3 - \alpha^3/45$, представляющей собой первые слагаемые разложения функции Ланжевена $L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha$.

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ НА БОЛЬШИХ ВРЕМЕНАХ

Анализ поведения системы уравнений (4) на больших временах ($t' \gg 1$) следует начинать ситуации, в котором феррожидкость достигла равновесного намагниченного состояния. Это означает, что в уравнении (1) исчезает зависимость от времени и равновесная ориентационная функция распределения $W^*(\theta)$ и равновесная намагниченность M^* имеют вид:

$$W^*(\theta) = \frac{\alpha}{\sinh \alpha} \exp(\alpha \cos \theta), \quad (11)$$

$$M^*/\rho m = L(\alpha) \equiv \coth \alpha - \frac{1}{\alpha}. \quad (12)$$

Здесь система (4) имеет интересную особенность, связанную со свойствами коэффициентов A_k^* разложения функции (11) в ряд по полиномам Лежандра

$$W^*(t, \theta) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k^*(t) P_k(\cos \theta), \quad (13)$$

закрывающуюся в наличии рекуррентной связи между коэффициентами:

$$A_k^* = \alpha \left(\frac{A_{k-1}^*}{2k-1} + \frac{A_{k+1}^*}{2k+3} \right). \quad (14)$$

Наглядно это проявляется в соотношении, связывающем первый и второй коэффициенты

$$A_1^* = \frac{3}{2} \int_{-1}^1 W^*(t, z) P_1(z) dz = 3L(\alpha), \quad (15)$$

$$A_2^* = \frac{3}{2} \int_{-1}^1 W^*(t, z) P_2(z) dz = 5[1 - 3L(\alpha)/\alpha], \quad (16)$$

$$A_1^* = \alpha - \frac{\alpha}{5} A_2^*, \quad (17)$$

оказывающемся важным при анализе поведения системы уравнений (4) в окрестности состояния равновесия ($t' \gg 1$). По аналогии с (8) можно ввести закон экспоненциального приближения к равновесному выражению

$$W(t \gg \tau_B, \theta) = W^*(\theta)[1 - \exp(-t/\tau_e)], \quad (18)$$

где введено понятие эффективного времени τ_e релаксации в процессе намагничивания феррожидкости. Подстановка выражения (18) в уравнение (5) легко приводит к зависимости эффективного времени релаксации от безразмерной напряженности приложенного магнитного поля:

$$\tau_e \equiv T_e(\alpha) = \tau_B 3L(\alpha)/\alpha, \quad (19)$$

Таким образом, возникает приближенное решение, описывающее временной процесс намагничивания:

$$M(t) = M^*[1 - \exp(-t/T_e(\alpha))], \quad (20)$$

переходящее в выражение (7) в пределе малых времен ($t \leq \tau_B$). Однако следует отметить, что выражение (19), строго говоря, справедливо только на самом начальном участке зависимости намагниченности от времени и на конечном участке приближения к равновесному значению. В обоих случаях процесс роста намагниченности контролируется двумя параметрами: характерное время процесса прямо пропорционально времени броуновского вращения одиночной частицы τ_B , но также оно зависит от интенсивности приложенного магнитного поля, которое является «движущей силой» процесса намагничивания. Усиление поля приводит к более быстрому росту намагниченности, особенно ярко это проявляется на начальном этапе, где начальный угол наклона кривой $M(t)$ прямо пропорционален напряженности намагничивающего поля (7).

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Численное решение конечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (4) проводилось в среде PTS Mathcad Prime 3.0 с использованием метода Рунге—Кутты 4 порядка с переменным (адаптивным) шагом. Точность вычислений в среде $TOL = 1 \cdot 10^{-7}$. Для получения приближенного решения бесконечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (4), согласно работе [36], для достаточно больших значений параметра $\alpha \approx 20$ достаточно ограничиться конечной системой для 30 гармоник/уравнений ($N = 30$). Действительно, для значений коэффициента $A_1(t)$, определяющего изменение намагниченности системы со временем, абсолютная разница между результатами, полученными при численном решении тридцати и тридцати одного уравнения составляет порядка $1 \cdot 10^{-11}$. При уменьшении значения параметра Ланжевена точность численного решения возрастает.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассчитанные численно временные кривые роста намагниченности при различных значениях напряженности приложенного магнитного поля, приведенные в единицах параметра Ланжевена, представлены на рис. 1 в сравнении с приближенным аналитическим выражением (20). Как и следует ожидать, наблюдается очень точное совпадение во всем интервале времени для относительно слабого внешнего поля (кривая 1). С ростом напряженности поля ясно выражена следующая тенденция: выражение (20) хорошо описывает временной рост намагниченности

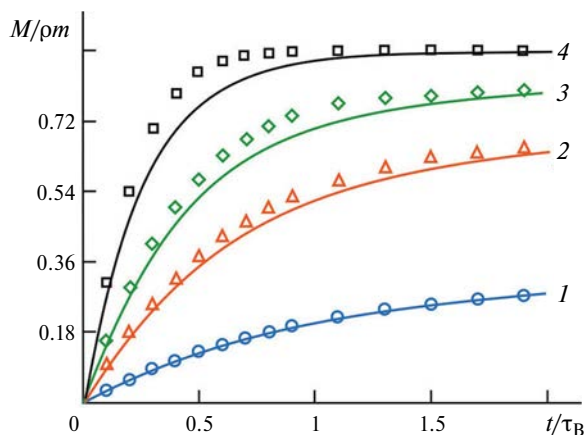


Рис. 1. Временные кривые роста безразмерной намагниченности $M(t)/\rho t$ при различных значениях напряженности приложенного магнитного поля, приведенных в единицах параметра Ланжевена: $\alpha = 1$ (синие круги, синяя кривая 1), $\alpha = 3$ (красные треугольники, красная кривая 2), $\alpha = 5$ (зеленые ромбы, зеленая кривая 3), $\alpha = 10$ (черные квадраты, черная кривая 4). Символами отмечены результаты численного решения системы уравнений (4), кривые соответствуют приближенному аналитическому решению (20).

на начальном этапе процесса и на конечном этапе приближения к равновесному состоянию в условиях действия асимптотики (18). В средней части численное решение демонстрирует более быстрый рост намагниченности с течением времени, нежели предсказываемый выражением (20) с постоянным эффективным временем релаксации $T_e(\alpha)$.

Необходимо заметить, что эмпирическое уравнение динамики роста намагниченности с постоянным эффективным временем релаксации $T_{YE}(\alpha) = \tau_B / \sqrt{1 + 0.21\alpha^2}$ было впервые предложено в работе [36] и активно цитируется в литературе. Использование этого времени в экспоненциальном законе (20) значительно лучше описывает результаты численного расчета в средней области, однако предсказывает иной начальный угол наклона, нежели точное соотношение (7), и не соответствует асимптотике больших времен (18)–(20). Оба эффективных времени T_e и T_{YE} представляют собой убывающую функцию безразмерного магнитного поля, как показано на рис. 2, однако эффективное время T_e убывает с ростом поля медленнее, чем T_{YE} , что и является причиной более медленного роста намагниченности с течением времени (рис. 1).

Анализ обоих рисунков приводит к выводу о том, что выражение (20) надо трактовать в обобщенном смысле, вводя «переменное во времени» эффективное время релаксации $\tau_e(t)$ в соответствии с определением

$$\tau_e(t) = -\tau_B \left[\frac{d}{dt} \ln \frac{M^* - M(t)}{M^*} \right]^{-1} = \frac{3L(\alpha) - A_1(t)}{\alpha - \frac{\alpha}{5} A_2(t) - A_1(t)}. \quad (21)$$

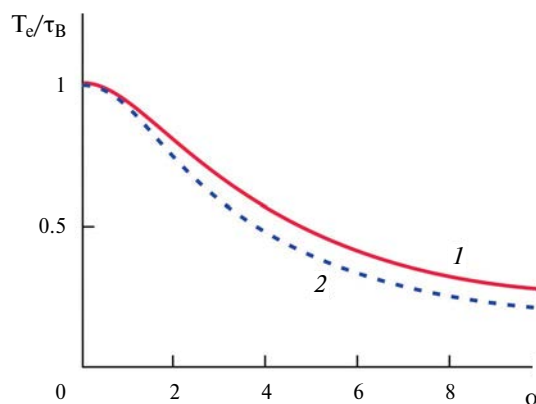


Рис. 2. Зависимость эффективного времени релаксации T_e (красная сплошная кривая 1) от напряженности приложенного постоянного однородного магнитного поля, выраженной в единицах параметра Ланжевена α , в сравнении с аналогичной зависимостью времени T_{YE} (синяя пунктирная кривая 2), эмпирически предложенного в работе [36].

Подобное «локальное» время релаксации было использовано в работе [50] для выявления характерных временных закономерностей динамического процесса спадания намагниченности после выключения приложенного магнитного поля. Численно рассчитанная временная зависимость $\tau_e(t)$ приведена на рис. 3 для различных значений напряженности приложенного магнитного поля, выраженного в единицах параметра Ланжевена α . Для любых α справедливо $\tau_e(t \rightarrow 0) = T_e$, поэтому зависимость $\tau_e(t)$ является убывающей до некоего минимального значения $\tau_{\min}(\alpha)$, как представлено на рис. 3, а затем эффективное время начинает возрастать, асимптотически достигая предельного значения $\tau_e(t \rightarrow \infty) = T_e$. Однако корректный численный расчет этого возрастания невозможен при использовании конечного числа уравнений системы (4). Полевая зависимость минимального значения $\tau_{\min}(\alpha)$ фактически совпадает с зависимостью $T_{\text{YE}}(\alpha)$, представленной кривой 2 на рис. 2. На рис. 3 также показано эффективное время, рассчитанное с помощью асимптотики начальных времен (10) и обозначенное пунктирными линиями для каждого значения α . На начальных участках наблюдается очень точное соответствие с численным решением системы уравнений (4), причем с ростом α область соответствия уменьшается. Возрастание пунктирных зависимостей означает выход за пределы применимости асимптотики малых времен.

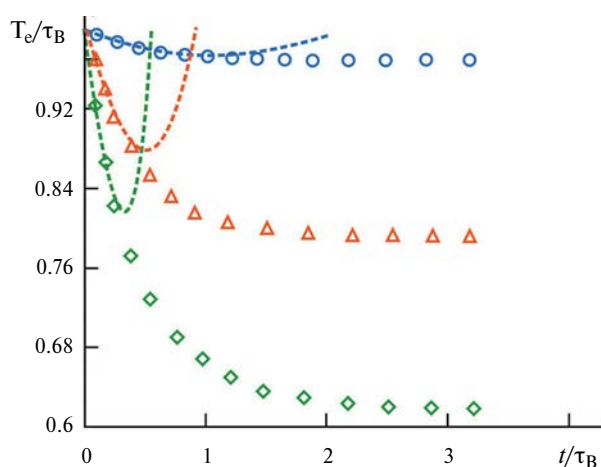


Рис. 3. Временная зависимость $\tau_e(t)/T_e$, рассчитанная численно согласно выражению (21), для различных значений напряженности приложенного магнитного поля, выраженного в единицах параметра Ланжевена: $\alpha = 1$ (синие круги), $\alpha = 3$ (красные треугольники), $\alpha = 5$ (зеленые ромбы). Пунктирными кривыми обозначены предсказания асимптотики малых времен (10). Начиная с характерных времен $t \sim 3\tau_B$, эффективное время $\tau_e(t)$ начинает расти, достигая асимптотически значения T_e (19) в пределе $t \rightarrow \infty$. Этот предел не может быть корректно рассчитан численно при использовании конечного числа уравнений системы (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Временная динамика процесса роста намагничивания модельной монодисперсной феррожидкости исследована теоретически на базе кинетического уравнения Фоккера—Планка—Брауна для случая броуновского механизма релаксации магнитного момента невзаимодействующих феррочастиц. Процесс контролируется эффективным временем релаксации намагниченности, которое уменьшается по мере роста намагниченности с течением времени, достигает минимального значения, и затем начинает расти, достигая асимптотически значения, определяющего приближение намагниченности к равновесному значению во внешнем однородном постоянном магнитном поле фиксированной напряженности. На начальном этапе и на конечном этапе характерное время релаксации процесса имеет одинаковое значение, которое прямо пропорционально времени броуновского вращения одиночной частицы τ_B , но также оно зависит от интенсивности приложенного магнитного поля, которое является «движущей силой» процесса намагничивания.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлиомис М.И. // УФН. 1974. Т. 112. С. 427; Shliomis M.I. // Sov. Phys. Usp. 1974. V. 17. No. 2. P. 153.
2. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 357 с.
3. Ivanov A.O., Kantorovich S.S., Reznikov E.N. et al. // Phys. Rev. E. 2007. V. 75. No. 6. Art. No. 061405.
4. Klokkenburg M., Rene B.H., Mendelev V., Ivanov A.O. // J. Phys. Cond. Matter. 2008. V. 20. No. 20. Art. No. 204113.
5. Диканский Ю.И., Испирян А.Г., Куникин С.А., Радионосов А.В. // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 1. С. 58; Dikanskii Y.I., Ispiryani A.G., Kunikin S.A., Radionov A.V. // Tech. Phys. 2018. V. 63. No.1. P. 57.
6. Pshenichnikov A., Lebedev A., Ivanov A.O. // Nanomaterials. 2019. V. 9. No. 12. Art. No. 1711.
7. Dikansky Y.I., Ispiryani A.G., Arefyev I.M., Kunikin S.A. // Eur. Phys. J. E. 2021. V. 44. No. 1. Art. No. 2.
8. Русаков В.В., Райхер Ю.Л. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 1. С. 86; Rusakov V.V., Raikher Y.L. // Colloid J. 2021. V. 83. No. 1. P. 116.
9. Dikansky Y.I., Ispiryani A.G., Arefyev I.M. et al. // J. Appl. Phys. 2022. V. 131. No. 20. Art. No. 204701.
10. Русаков В.В., Райхер Ю.Л. // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 6. С. 780; Rusakov V.V., Raikher Yu.L. // Colloid J. 2022. V. 84. No. 6. P. 741.
11. Kantorovich S.S., Rovigatti L., Ivanov A.O. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. No. 25. P. 16601.

12. *Ivanov A.S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 441. P. 620.
13. *Ерин К.В.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. № 1. С. 32; *Erin K.V.* // Colloid J. 2017. V. 79. No. 1. P. 50.
14. *Ivanov A.O., Zubarev A.* // Materials. 2020. V. 13. No. 18. Art. No. 3956.
15. *Бекетова Е.С., Нечаева О.А., Мкртчян В.Д., и др.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 2. С. 157; *Beketova E.S., Nechaeva O.A., Mkrtychyan V.D. et al.* // Colloid J. 2021. V. 83. No. 2. P. 189.
16. *Иванов А.С.* // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 6. С. 732; *Ivanov A.S.* // Colloid J. 2022. V. 84. No. 6. P. 696.
17. *Лебедев А.В.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 78; *Lebedev A.V.* // Colloid J. 2009. V. 71. No. 1. P. 82.
18. *Borin D.Y., Odenbach S., Zubarev A.Y., Chirikov D.N.* // J. Phys. Cond. Matter. 2014. V. 26. No. 40. Art. No. 406002.
19. *Lebedev A.V.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 431. P. 30.
20. *Ryapolov P.A., Shel'deshova E.V., Postnikov E.B.* // J. Molec. Liquids. 2023. V. 382. No. 12. Art. No. 121887.
21. *Ivanov A.S., Pshenichnikov A.V.* // J. Magn. Magn. Mater. 2010. V. 322. No. 17. P. 2575.
22. *Pshenichnikov A.F., Elfimova E.A., Ivanov A.O.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. No. 18. Art. No. 184508.
23. *Zakinyan A., Kunikin S., Chernyshov A., Aitov V.* // Magnetochem. 2021. V. 7. No. 2. Art. No. 21.
24. *Ерин К.В.* // Опт. и спектроск. 2016. Т. 120. № 2. С. 333; *Erin K.V.* // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. No. 2. P. 320.
25. *Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Лахтина Е.В., Степанов Г.В.* // Вестн. Перм. ун-та. Физ. 2017. № 3(37). С. 54.
26. *Yerin C.V., Vivchar V.I.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. P. 166144.
27. *Rusakov V.V., Raikher Y.L.* // Phil. Trans. Royal Soc. A. 2022. V. 380. No. 2217. Art. No. 20200311.
28. *Ерин К.В., Вивчарь В.И., Шевченко Е.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 315; *Yerin C.V., Vivchar V.I., Shevchenko E.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 272.
29. *Белых С.С., Ерин К.В., Фурсова В.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 333; *Belykh S.S., Yerin C.V., Fursova V.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 287.
30. *Полунин В.М., Ряполов П.А., Платонов В.Б., и др.* // Акуст. журн. 2017. Т. 63. № 4. С. 371; *Polunin V.M., Ryapolov P.A., Platonov V.B. et al.* // Acoust. Phys. 2017. V. 63. No. 4. P. 416.
31. *Полунин В.М., Ряполов П.А., Жакин А.И., Шельдешова Е.В.* // Акуст. журн. 2019. Т. 65. № 4. С. 477; *Polunin V.M., Ryapolov P.A., Zhakin A.I., Sheldeshova E.V.* // Acoust. Phys. 2019. V. 65. No. 4. P. 379.
32. *Ryapolov P.A., Polunin V.M., Postnikov E.B. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. P. 165925.
33. *Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343; *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshov E.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
34. *Ряполов П.А., Соколов Е.А., Калюзная Д.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 348; *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 300.
35. *Зубарев А.Ю., Юшков А.В.* // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. № 3. С. 892; *Zubarev A.Yu., Yushkov A.V.* // JETP. 1998. V. 87. No. 3. P. 484.
36. *Yoshida T., Enpuku K.* // Japan J. Appl. Phys. 2009. V. 48. No. 12. Art. No. 127002.
37. *Berkov D.V., Iskakova L.Yu., Zubarev A.Yu.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. No. 2. Art. No. 021407.
38. *Déjardin P.M., Ladieu F.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. No. 3. Art. No. 034506.
39. *Ivanov A.O., Camp P.J.* // Phys. Rev. E. 2018. V. 98. No. 5. Art. No. 050602.
40. *Lebedev A.V., Stepanov V.I., Kuznetsov A.A. et al.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. No. 3. Art. No. 032605.
41. *Ilg P., Kröger M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. No. 39. P. 22244.
42. *Ivanov A.O., Camp P.J.* // J. Molec. Liquids. 2022. V. 356. No. 11. Art. No. 119034.
43. *Fang A.* // J. Phys. Cond. Matter. 2022. V. 34. No. 11. Art. No. 115102.
44. *Fang A.* // J. Phys. Cond. Matter. 2022. V. 34. No. 11. Art. No. 115103.
45. *Ivanov A.O., Camp P.J.* // Phys. Rev. E. 2023. V. 107. No. 3. Art. No. 034604.
46. *Rusanov M.S., Kuznetsov M.A., Zverev V.S., Elfimova E.A.* // Phys. Rev. E. 2023. V. 108. No. 2. Art. No. 024607.
47. *Brown W.F.Jr.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. No. 4. P. 1319.
48. *Brown W.F.Jr.* // Phys. Rev. 1963. V. 130. No. 5. P. 1677.
49. *Coffey W.T., Cregg P.J., Kalmykov Y.P.* // in: Advances in Chemical Physics. V. 83. N.Y.: Wiley, 1993. P. 263.
50. *Ivanov A.O., Camp P.J.* // Phys. Rev. E. 2020. V. 102. No. 3. Art. No. 032610.

Magnetization dynamics of a suspension of non-interacting magnetic particles under the presence of static uniform magnetic field

A. O. Ivanov^{1, *}, I. M. Subbotin¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

**e-mail: Alexey.Ivanov@urfu.ru*

The time process of the magnetization growth of a suspension of non-interacting magnetic particles is studied theoretically under the condition when this process starts developing switching on an external constant uniform magnetic field. It is found that the characteristic relaxation time of the process has the same value at the initial stage and at the final stage of reaching the equilibrium value of the magnetization and contains a minimum in the region of intermediate times.

Keywords: ferrofluid, magnetization process, effective relaxation time.

УДК 537.622.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УПРАВЛЯЕМЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2024 г. А. Э. Постельга¹*, С. В. Игонин¹, Ю. А. Агапова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

*E-mail: sanyalace@list.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Создан фотонный кристалл с использованием композита «магнитная жидкость — эпоксидная смола». Экспериментально исследованы амплитудно-частотные характеристики коэффициента отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона от полученной структуры. Показана возможность использования магнитных композитов для создания управляемых фотонных кристаллов

Ключевые слова: фотонный кристалл, композитный материал, магнитная жидкость, эпоксидная смола, коэффициент отражения, СВЧ излучение

DOI: 10.31857/S0367676524100137, **EDN:** DSOZUT

ВВЕДЕНИЕ

К метаматериалам относится класс фотонных кристаллов — искусственных периодических структур с периодом, сравнимым с длиной волны распространяющегося в них электромагнитного излучения. По аналогии с реальными кристаллами, в фотонных кристаллах существуют разрешенные и запрещенные для распространения электромагнитного излучения частотные области.

Периодические фотонные структуры СВЧ-диапазона применяются в системах связи и телекоммуникации, при создании антенн, радарной техники и измерительного оборудования [1, 2]. Высокий коэффициент отражения электромагнитной волны от фотонного кристалла в диапазоне частот, соответствующем запрещенной зоне, является важным свойством фотонного кристалла. Одним из примеров применения СВЧ фотонных кристаллов является создание фильтров, которые могут избирательно пропускать или отражать определенные диапазоны частот.

Фотонный кристалл СВЧ диапазона представляет собой периодическую структуру чередующихся слоев с различными параметрами. Если изменять параметр хотя бы одного из слоев, появляется возможность управления амплитудно-частотными характеристиками (АЧХ) такого кристалла. Экспериментальные исследования электрического управления подробно рассмотрены в [3]. Магнитное управление возможно, если в качестве одного из слоев использовать материал, обладающий магнитными свойствами. В настоящее время широко исследуются свойства композитов

различных наночастиц в диэлектрической матрице [4—10], такого рода композитом является, например, магнитная жидкость. Благодаря своим уникальным характеристикам магнитные жидкости находят применение в различных областях — машиностроении, медицине, технике и других отраслях [11—14]. Теоретический расчет намагничивания и малых установившихся деформационных колебаний капли магнитной жидкости в переменном магнитном поле рассматривается в [15]. На основе магнитных жидкостей возможно создание магнитных эмульсий [16—19]. Особенности отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона от подобных эмульсий рассматривались в [20].

В данной работе исследуется возможность управления амплитудно-частотными характеристиками СВЧ фотонного кристалла при приложении магнитного поля к нарушенному слою кристалла. В качестве нарушенного слоя использовались образцы композита на основе эпоксидной смолы с различными объемными долями магнитной жидкости.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовался фотонный кристалл, состоящий из одиннадцати слоев (рис. 1), в диапазоне частот 8—12 ГГц. Параметры слоев подбирались таким образом, чтобы в исследуемом диапазоне частот наблюдался выраженный минимум коэффициента отражения от фотонного кристалла.

Нечетные слои представляли собой пластины из керамики (Al_2O_3 , $\varepsilon = 9.6$), четные — из фторопласта

($\varepsilon = 2$). Толщина нечетных отрезков $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0$ мм, четных $d_{\text{fp}} = 9.8$ мм. Слои полностью заполняли поперечное сечение волновода. Нарушение периодичности фотонной структуры задавалось размещением в центральном шестом слое вместо фторопласта исследуемого образца толщиной $d_{\text{composite}} = 4$ мм.

Измерение частотных зависимостей коэффициента отражения исследуемого фотонного кристалла проводились в трехсантиметровом диапазоне длин волн с использованием СВЧ-анализатором цепей Agilent Tech. 5242A PNA-X Network Analyzer. Источником однородного магнитного поля служил электромагнит на основе катушек Гельмгольца. Вектор индукции магнитного поля направлялся перпендикулярно широкой стенке волновода. Величина индукции магнитного поля варьировалась в диапазоне 0–600 мТл. В волноводе распространялась волна основного типа $H_{1,0}$. Измерения проводились при комнатной температуре 293 К.

Было выполнено три серии измерений. В серии 1 исследовалось влияние объемной доли магнитной жидкости, в серии 3 — объемной доли загустителя «Аэросил». Сравнение результатов серии 1 и серии 2 позволило выявить, как влияет добавление «Аэросила» на АЧХ фотонного кристалла при различных объемных долях магнитной жидкости.

ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовалась магнитная жидкость, представляющая собой однородную взвесь однодоменных частиц магнетита в керосине, стабилизированных олеиновой кислотой, с параметрами: средний радиус ферромагнитных частиц 5 нм, объемная доля твердой фазы 0.14, наночастицы магнетита были получены способом, аналогичным [21].

Была предпринята попытка использовать в качестве нарушенного слоя кюветы с магнитной жидкостью. Кювета представляла собой две параллельные пластинки из оргстекла с размерами $23.0 \times 10.0 \times 0.8$ мм³, склеенных по периметру эпоксидной смолой. Магнитная жидкость помещалась в кювету через технологический зазор, размещенный с короткого торца кюветы. Толщина слоя магнитной жидкости в кювете составляла 1 мм. Установлено, что при приложении к слою магнитной жидкости магнитного поля, открывается возможность управления характеристиками фотонного кристалла в достаточно широких пределах. Наличие кюветы усложняет теоретическое описание фотонной структуры, т. к. магнитная жидкость не полностью занимает поперечное сечение волновода. По периметру располагается эпоксидная смола шириной порядка 1 мм, склеивающая стенки кюветы, а магнитная жидкость располагается в центральной части волновода. Размещение магнитной жидкости непосредственно в волноводе встречает технологические трудности, связанные с ее герметизацией между тонкими диэлектрическими вставками фотонного кристалла.

В настоящей работе предлагается фиксировать магнитную жидкость в твердой матрице. Образцы, представляли собой композит эпоксидная смола — магнитная жидкость и изготавливались следующим образом. Было подготовлено четыре силиконовые формы. В качестве мастер-модели использовался образец фторопласта с размерами $25.0 \times 10.0 \times 4.0$ мм³, расположенный вертикально. Компоненты эпоксидной смолы и магнитная жидкость взвешивались на весах и подвергались механическому перемешиванию в течение 5 мин. Получившейся эмульсией заполнялись силиконовые формы. Образцы извлекались через сутки и стачивались с торца до ширины 23.0 мм, равной размеру широкой стенки волновода. Сточенный срез располагался возле узкой стенки

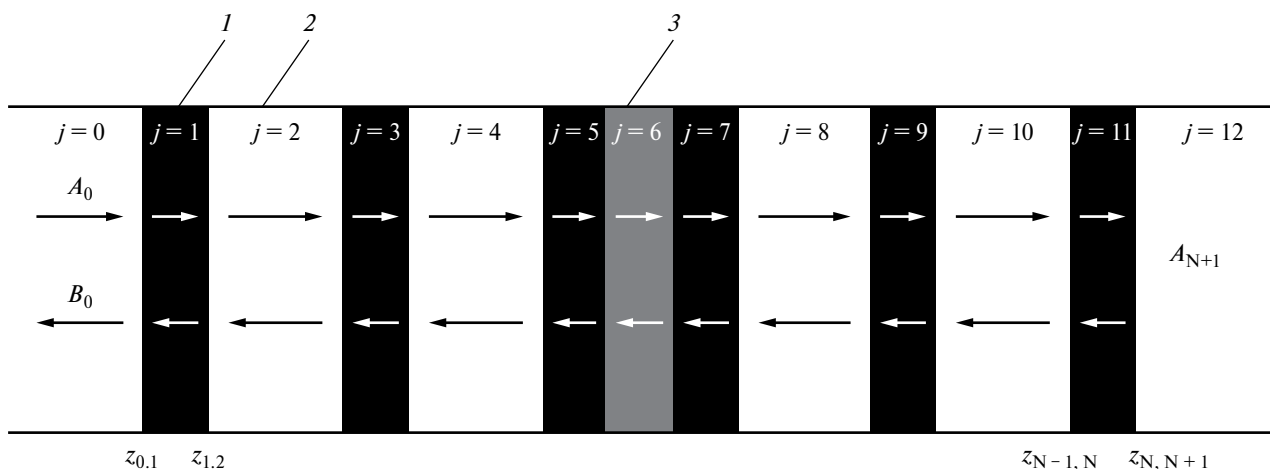


Рис. 1. Схема заполнения волновода исследуемой структурой: 1 — слой поликора толщиной 1.0 мм, 2 — слой фторопласта толщиной 9.8 мм, 3 — исследуемый образец толщиной 4 мм, j — номер слоя, $z_{j,j+1}$ — расстояние от поверхности структуры до границы между слоями с номером j и $j+1$, A_j и B_j — амплитуды падающих и отраженных электромагнитных волн в слое с номером j .

волновода, где электрическая компонента СВЧ поля минимальна. Таким образом, удалось снизить погрешность измерений, связанную с несовершенством геометрической формы образца.

Всего было изготовлено 20 образцов (таблица 1), их можно разбить на три части, относящиеся к трем сериям экспериментов. В серии 1 и серии 2 использовался композит с одинаковыми объемными долями магнитной жидкости в диапазоне $v_{ff} = 0.004 - 0.350$, но в образцы серии 2 дополнительно был добавлен

загуститель «Аэросил» с объемной долей $v_{aerosil} = 0.010$. Образцы 1.1—2.1, 1.2—2.2 и т. д. изготавливались парами, таким образом объемная доля магнитной жидкости в образцах серии 1 и серии 2 получалась одинаковой. Для проведения экспериментов серии 3 были изготовлены образцы с одинаковой объемной долей магнитной жидкости $v_{ff} = 0.350$, но с различными объемными долями «Аэросила» $v_{aerosil} = 0.0015 - 0.0105$.

Магнитная жидкость в эпоксидной смоле застывает в виде капель диаметром 10—50 мкм (рис. 2а).

Таблица 1. Исследуемые образцы

Серия 1								
№ образца	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
v_{ff}	0.000	0.004	0.025	0.065	0.120	0.210	0.315	0.350
$v_{aerosil}$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Серия 2								
№ образца	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
v_{ff}	0.000	0.004	0.025	0.065	0.120	0.210	0.315	0.350
$v_{aerosil}$	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
Серия 3								
№ образца	3.1	3.2	3.3	3.4				
v_{ff}	0.350	0.350	0.350	0.350				
$v_{aerosil}$	0.0015	0.0035	0.0075	0.0105				

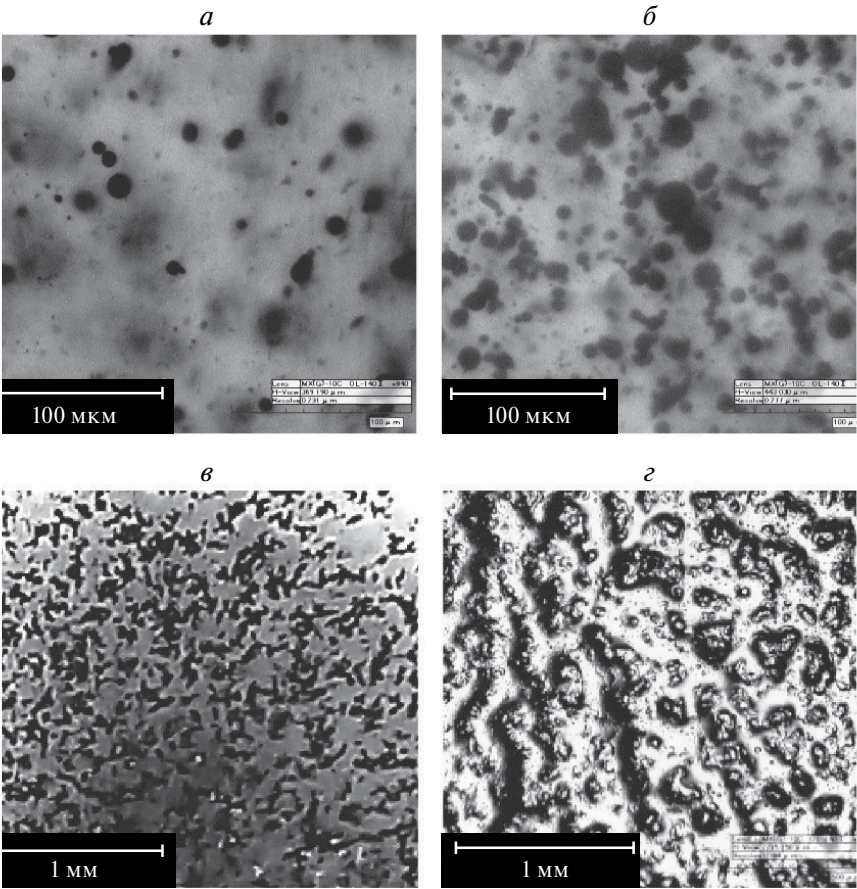


Рис. 2. Фотографии образцов композита эпоксидная смола — магнитная жидкость: а) № 1.2 — $v_{ff} = 0.004$, б) № 1.4 — $v_{ff} = 0.065$, в) № 1.6 — $v_{ff} = 0.210$, г) № 1.7 — $v_{ff} = 0.315$.

С увеличением объемной доли магнитной жидкости в композите концентрация и диаметр капель увеличивается (рис. 2б). При объемных долях свыше 0.2 композит представляет ячеистую структуру (рис. 2в). При высоких объемных долях более 0.3 происходит расслоение композита (рис. 2з).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Распространение волны в волноводе через периодическую структуру описывается методом матриц передачи [22]. Выражения для компонент электрического E_j и магнитного H_j поля с различными значениями постоянной распространения электромагнитной волны имеют вид:

$$\begin{aligned} E_j &= E(x) \left(A_j e^{-\gamma_j z} + B_j e^{\gamma_j z} \right), \\ H_j &= -\gamma_j H(x) \left(A_j e^{-\gamma_j z} - B_j e^{\gamma_j z} \right), \\ E_{j+1} &= E(x) \left(A_{j+1} e^{-\gamma_{j+1} z} + B_{j+1} e^{\gamma_{j+1} z} \right), \\ H_{j+1} &= -\gamma_{j+1} H(x) \left(A_{j+1} e^{-\gamma_{j+1} z} - B_{j+1} e^{\gamma_{j+1} z} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{где } \gamma_0^2 = \frac{\pi^2}{\alpha^2} - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0, \quad \gamma_j^2 = \frac{\pi^2}{\alpha^2} - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_j \mu_j, \quad (2)$$

γ_0 и γ_j постоянные распространения электромагнитной волны в вакууме и в слое с номером j , a — размер широкой стенки волновода, ω — частота электромагнитного излучения, ϵ_0 и μ_0 — электрическая и магнитная постоянные, ϵ_j и μ_j — диэлектрическая и магнитная проницаемости слоя с номером j , A_j , B_j — коэффициенты, определяющие амплитуды падающей и отраженной волны от слоя с номером j , z — расстояние от поверхности структуры, отсчитываемое вдоль направления распространения электромагнитной волны. Для фотонного кристалла, состоящего из 11 слоев, индекс j принимает целые значения от 0 до 12. Слои $j=0$ и $j=12$ соответствуют воздуху перед и после периодической структуры (рис. 1).

Используя условия непрерывности:

$$\begin{aligned} A_j e^{-\gamma_j z_{j,j+1}} + B_j e^{\gamma_j z_{j,j+1}} &= \\ = A_{j+1} e^{-\gamma_{j+1} z_{j,j+1}} + B_{j+1} e^{\gamma_{j+1} z_{j,j+1}}, \\ -\gamma_j A_j e^{-\gamma_j z_{j,j+1}} + \gamma_j B_j e^{\gamma_j z_{j,j+1}} &= \\ = -\gamma_{j+1} A_{j+1} e^{-\gamma_{j+1} z_{j,j+1}} + \gamma_{j+1} B_{j+1}, \end{aligned} \quad (3)$$

можно записать следующее выражение для компонент матрицы передачи:

$$\begin{aligned} T(z_{j,j+1}) &= \\ = \begin{pmatrix} \frac{\gamma_{j+1} + \gamma_j}{2\gamma_{j+1}} e^{(\gamma_{j+1} - \gamma_j)z_{j,j+1}} & \frac{\gamma_{j+1} - \gamma_j}{2\gamma_{j+1}} e^{(\gamma_{j+1} + \gamma_j)z_{j,j+1}} \\ \frac{\gamma_{j+1} - \gamma_j}{2\gamma_{j+1}} e^{-(\gamma_{j+1} + \gamma_j)z_{j,j+1}} & \frac{\gamma_{j+1} + \gamma_j}{2\gamma_{j+1}} e^{-(\gamma_{j+1} - \gamma_j)z_{j,j+1}} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4)$$

которая связывает коэффициенты A_j , B_j , и A_{j+1} , B_{j+1} , определяющие амплитуды падающих и отраженных волн по обе стороны от границы $z_{j,j+1}$, соотношением:

$$\begin{pmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{pmatrix} = T(z_{j,j+1}) \begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Коэффициенты A_{N+1} и B_0 , определяющие амплитуды волны, прошедшей через многослойную структуру (рис. 1), и волны, отраженной от нее, связаны с коэффициентом A_0 , определяющим амплитуду падающей волны, следующим соотношением:

$$\begin{pmatrix} A_{N+1} \\ 0 \end{pmatrix} = T_N \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} T_N &= \begin{pmatrix} T_N[1,1] & T_N[1,2] \\ T_N[2,1] & T_N[2,2] \end{pmatrix} = \\ &= \prod_{j=N}^0 T_{j,(j+1)} = T(z_{N,N+1}) T(z_{N-1,N}) \dots T(z_{1,2}) T(z_{0,1}) \end{aligned}$$

— матрица передачи слоистой структуры, состоящей из N слоев, в нашем случае $N=11$.

Записывая коэффициент отражения $R = B_0/A_0$ через элементы матрицы передачи T_N , в соответствии с соотношением (6), получим:

$$R = -\frac{T_N[2,1]}{T_N[2,2]}. \quad (7)$$

Взаимодействие электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне с ферромагнитными наночастицами, входящими в состав магнитной жидкости, описывается теорией динамического намагничивания однодоменной частицы во внутреннем поле анизотропии и внешнем намагничивающем поле [23, 24]. Данная модель высокочастотной восприимчивости реализована для невзаимодействующих изотропных частиц магнитной жидкости, например случай малых концентраций. В работах [25, 26] экспериментально подтверждена применимость теории к магнитным жидкостям с объемной долей твердой фазы 15 %.

В расчетах учитывалось, что магнитная проницаемость μ^* магнитной жидкости является комплексной величиной и определяется через действительную χ'_m и мнимую χ''_m компоненты магнитной восприимчивости:

$$\mu^* = 1 + \chi'_m + \chi''_m.$$

Для магнитной жидкости, частицы которой имеют слабую магнитную анизотропию компоненты магнитной восприимчивости (8), определяются выражениями:

$$\chi'_m = \frac{\gamma \varphi M_d L(\sigma)}{\omega H_n} \frac{(1 + \eta^2)^2 H_n^4 + (\eta^2 - 1) H_n^2}{(1 + \eta^2)^2 H_n^4 + 2(\eta^2 - 1) H_n^2 + 1}, \quad (9)$$

$$\chi_m'' = \frac{\gamma \varphi M_d L(\sigma)}{\omega H_n} \frac{\eta H_n^2 (1 + H_n^2 (1 + \eta^2))}{(1 + \eta^2)^2 H_n^4 + 2(\eta^2 - 1) H_n^2 + 1}, \quad (10)$$

$$\eta = \varepsilon \left[\frac{1}{L(\sigma)} - \frac{1}{\sigma} \right], \quad \sigma = \frac{\mu_0 M_d V}{kT} H, \quad (11)$$

где $L(\sigma)$ — функция Ланджевена, H_n — приведенное магнитное поле ($H_n = \frac{\gamma H}{\omega}$), γ — гиромагнитное отношение, $V = \frac{\pi d^3}{6}$ — объем ферромагнитной частицы, d и φ — средний диаметр и объемная доля твердой фазы магнетитовых наночастиц в магнитной жидкости, M_d — намагниченность насыщения магнетита, ω — частота электромагнитной волны.

Размер капель магнитной жидкости в композите составляет несколько десятков микрон, что много меньше длины волны СВЧ излучения. Гетерогенную структуру, состоящую из эпоксидной смолы и мелкодисперсных включений, можно рассматривать как однородный материал с некоторыми эффективными значениями диэлектрической и магнитной проницаемости [19, 20, 27]. Введение эффективных параметров позволяет учесть деполяризующий и размагничивающий факторы в случае капель в форме эллипсоида.

В расчетах предложено использовать модель эффективной объемной доли, в которой гетероструктура эпоксидной смолы со сферическими каплями магнитной жидкости заменяется магнитной жидкостью с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{\text{comp}}$ и уменьшенной долей магнитных включений:

$$\Phi_{\text{comp}} = v_{\text{ff}} \cdot \Phi, \quad (12)$$

где v_{ff} — объемная доля магнитной жидкости в композите, Φ — объемная доля магнетитовых наночастиц в магнитной жидкости, Φ_{comp} — объемная доля магнетитовых наночастиц в композите. Диэлектрическая проницаемость композита $\varepsilon_{\text{comp}}$ может быть вычислена по формуле Нильсена [28, 29]:

$$\varepsilon_{\text{comp}}(v_{\text{ff}}) = \varepsilon_{\text{er}} \frac{1 + A \cdot B(\varepsilon_{\text{ff}}) \cdot v_{\text{ff}}}{1 - B(\varepsilon_{\text{ff}}) \cdot \Psi(v_{\text{ff}}) \cdot v_{\text{ff}}}, \quad (13)$$

где

$$B = \frac{\frac{\varepsilon_{\text{ff}}}{\varepsilon_{\text{er}}} - 1}{\frac{\varepsilon_{\text{ff}}}{\varepsilon_{\text{er}}} + A}, \quad \Psi(v_{\text{ff}}) = 1 + \frac{1 - PF}{PF^2} \cdot v_{\text{ff}}$$

ε_{er} , ε_{ff} — диэлектрическая проницаемость эпоксидной смолы и магнитной жидкости, v_{ff} — объемная доля магнитной жидкости в композите, PF — предельный объем, занимаемый наполнителем. Коэффициент A позволяет учитывать влияние формы включений

и может изменять свое значение от 1.5 (для сферических частиц) до 4 (для частиц в форме чешуек).

В отличие от известных формул Максвелла–Гарнетта, Оделевского, применение формулы Нильсена позволяет расширить диапазон значений объемной доли наполнителя с 0.05 до 0.35, в котором наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных значений экспериментальным данным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены частотные зависимости коэффициента отражения от фотонного кристалла с использованием в качестве нарушенного слоя образца № 1.5. Теоретическая кривая рассчитывалась по предложенной модели эффективной объемной доли по формуле (7) с учетом (9) и (10). Объемная доля магнитной жидкости, вычислялась по формуле (12). Диэлектрическая проницаемость композита рассчитывалась по формуле (13), при этом использовались следующие параметры: $\varepsilon_{\text{er}} = 3.2$, $\varepsilon_{\text{ff}} = 3.6$, $PF = 0.74$, (максимальная плотность упаковки сфер), $A = 1.5$ (сферические частицы). Видно согласование экспериментальных точек и теоретической кривой.

В отсутствии магнитного поля на частотных зависимостях коэффициента отражения СВЧ излучения имеется пик отражения в виде резкого минимума. При увеличении магнитного поля значение минимума коэффициента отражения начинает увеличиваться (рис. 4а).

Зависимость изменения минимума коэффициента отражения ΔR от величины индукции магнитного

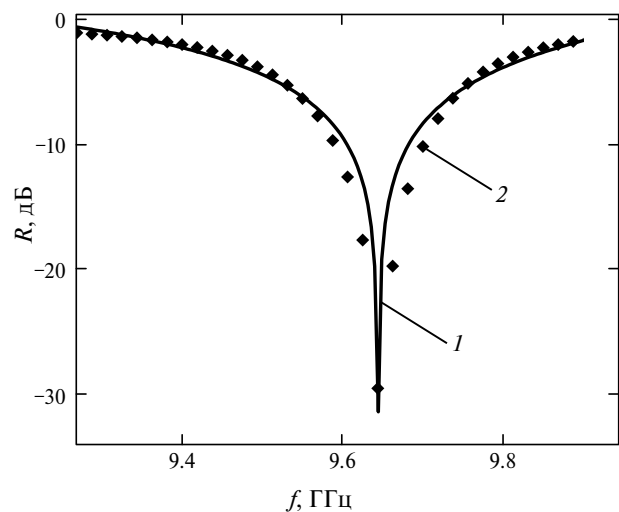


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициента отражения от фотонного кристалла с нарушением в виде слоя композита с объемной долей магнитной жидкости 0.120 (образец № 1.5), при приложении магнитного поля 600 мТл: кривая 1 — теоретически рассчитанная зависимость с использованием модели эффективной объемной доли, 2 — экспериментальная зависимость.

поля показана на рис. 5. Значение ΔR вычисляется по формуле:

$$\Delta R(B) = R(B) - R(0), \quad (14)$$

где $R(B)$ — значение минимума коэффициента отражения при индукции магнитного поля B , $R(0)$ — значение минимума коэффициента отражения в отсутствии магнитного поля.

При некотором значении индукции магнитного поля $B_{R_{\max}}$, которое зависит от объемной доли магнитной жидкости в композите, изменение коэффициента отражения ΔR достигает максимального значения $\Delta R_{\max}$. Зависимость величины подавления пика $\Delta R_{\max}$ от объемной доли магнитной жидкости v_{ff} изображена на рис. 6 (кривая 1).

Увеличение объемной доли магнитной жидкости в композите, согласно расчетам, произведенным

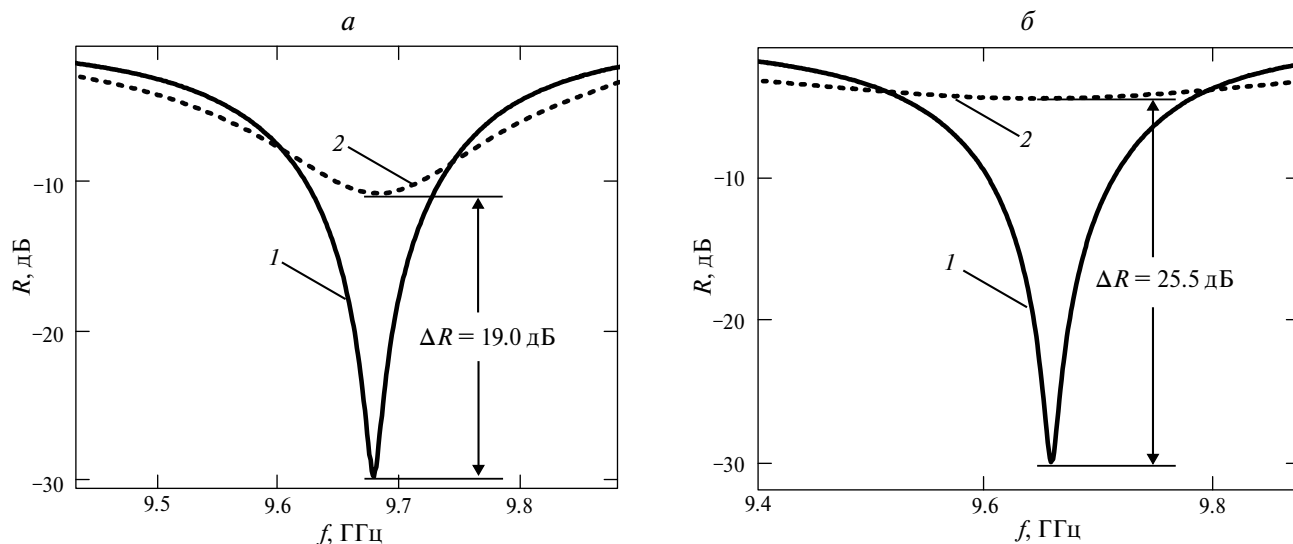


Рис. 4. Частотные зависимости коэффициента отражения электромагнитной волны СВЧ диапазона от фотонной структуры, в качестве нарушения используется композит с объемной долей магнитной жидкости 0.350: а) образец № 1.8 без аэросила, кривая 1 — в отсутствии магнитного поля, кривая 2 — при приложении магнитного поля индукцией 300 мТл; б) образец № 2.8 с объемной долей аэросила 0.010, кривая 1 — в отсутствии магнитного поля, кривая 2 — при приложении магнитного поля индукцией 330 мТл.

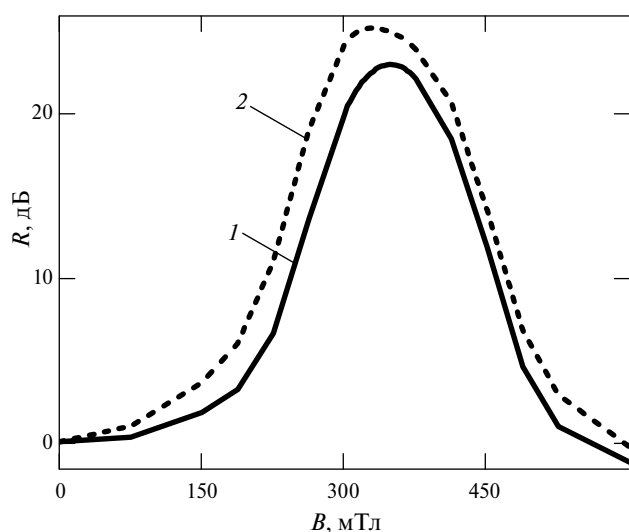


Рис. 5. Зависимость изменения коэффициента отражения от индукции магнитного поля, в качестве нарушения используется композит с объемной долей магнитной жидкости 0.315. Кривая 1 — образец № 1.7 (без «Аэросила»), кривая 2 — образец № 2.7 с объемной долей «Аэросила» 0.010.

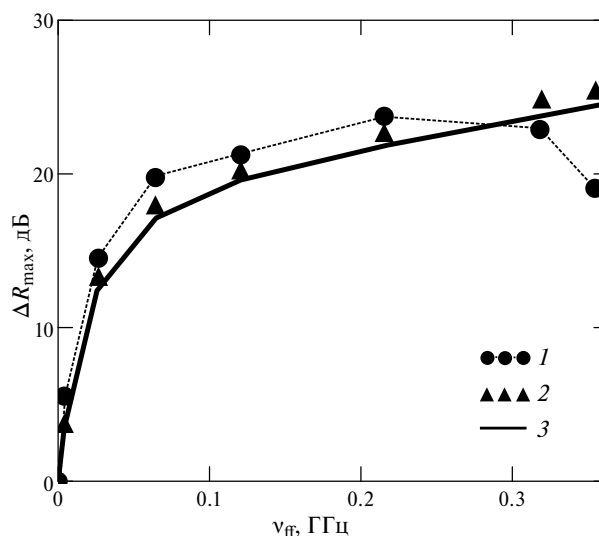


Рис. 6. Зависимость подавления пика коэффициента отражения $\Delta R_{\max}$ в магнитном поле от объемной доли магнитной жидкости (1 — образцы № 1.1–1.8 (без «Аэросила»), 2 — образцы № 2.1–2.8 (с «Аэросилом»), 3 — теоретически рассчитанная кривая в предположении модели эффективной объемной доли).

по формуле (7) с учетом (8) и (12, 13), приводит к увеличению подавления пика коэффициента отражения (рис. 6, кривая 3). Однако, из рис. 6 (кривая 1) видно, что при объемной доле магнитной жидкости 0.2 кривая выходит на насыщение. При долях более 0.3 подавление пика коэффициента отражения начинает уменьшаться. Это обусловлено тем, что при увеличении доли магнитной жидкости уменьшается вязкость композита, что приводит к образованию более крупных капель (рис. 2в–г), которые объединяются между собой и оседают. При больших долях значительная часть магнитной жидкости оседает (рис. 7а). При размещении образца в качестве нарушенного слоя фотонного кристалла в центральной части волновода магнитной жидкости остается меньше.

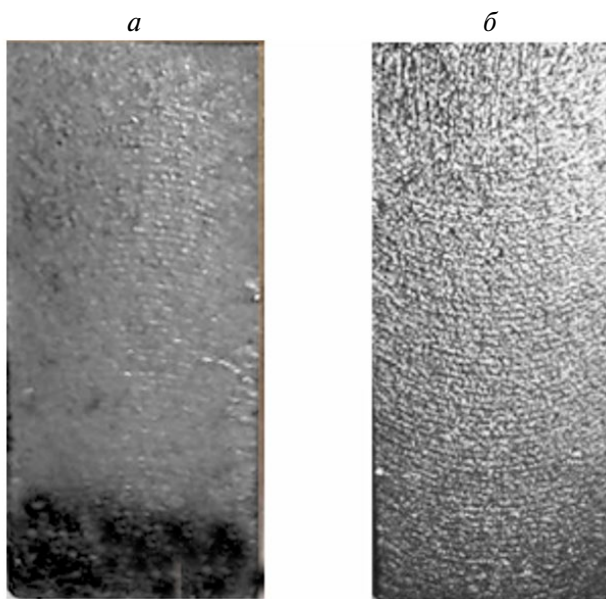


Рис. 7. Фотографии образцов композита магнитная жидкость — эпоксидная смола с объемной долей магнитной жидкости 0.350: а) образец № 1.8 (без «Аэросила»), б) образец № 2.8 (с «Аэросилом»).

Добавление незначительного количества (менее 0.010 по объему) загустителя «Аэросил» в композит приводит к увеличению вязкости, вследствие чего магнитная жидкость распределяется по образцу однородно даже при больших концентрациях (рис. 7б), при таких малых объемных долях диэлектрическая проницаемость композита практически не изменяется.

Однородное распределение магнитной жидкости по образцу приводит к отсутствию падающего участка зависимости на рис. 6 (кривая 2).

На рис. 8 приведена зависимость минимума коэффициента отражения, при приложении магнитного поля B_{Rmax} , соответствующего максимальному подавлению пика, от объемной доли «Аэросила». При объемной доле «Аэросила» более 0.01 кривая выходит на насыщение, что свидетельствует об уменьшении роли седиментации капель в композите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, был создан фотонный кристалл, где в качестве нарушения использовался слой композита магнитной жидкости в матрице из эпоксидной смолы. Приложение магнитного поля к нарушенному слою открывает возможность управления свойствами фотонного кристалла. В отсутствии магнитного поля на частотной зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения СВЧ диапазона от фотонного кристалла наблюдается резкий пик с некоторым минимальным значением коэффициента отражения. При приложении к нарушенному слою магнитного поля значение минимума коэффициента отражения начинает увеличиваться до некоторого максимального значения, таким образом, происходит подавление пика. При дальнейшем увеличении индукции магнитного поля минимум коэффициента отражения принимает прежнее значение, которое было до приложения магнитного поля.

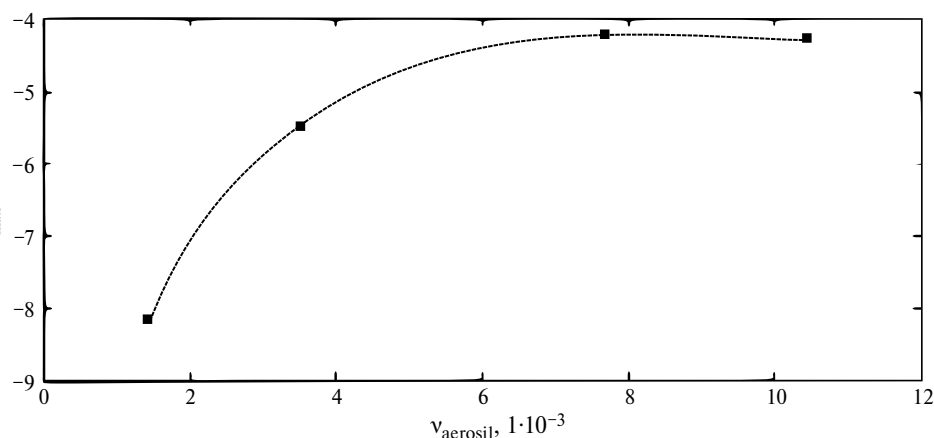


Рис. 8. Зависимость минимума коэффициента отражения при приложении магнитного поля от объемной доли «Аэросила» в композите с объемной долей магнитной жидкости 0.350 (образцы № 3.1—3.4).

Подавление пика коэффициента отражения при приложении магнитного поля возрастает с увеличением объемной доли магнитной жидкости. Однако, установлено, что при больших объемных долях магнитной жидкости происходит ее оседание, вследствие чего подавление пика уменьшается. Введение в композит загустителя «Аэросил» позволяет получить однородный образец, из-за чего подавление пика коэффициента отражения продолжает увеличиваться даже при больших объемных долях магнитной жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вендик И.Б., Вендик О.Г. // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 1. С. 3; Vendik I.B., Vendik O.G. // Tech. Phys. 2013. V. 58. No. 1. P. 1.
2. Усанов Д.А., Никитов С.А., Скрипаль А.В. и др. // Электрон. Микроэлектрон. СВЧ. 2019. Т. 1. С. 194.
3. Усанов Д.А., Мерданов М.К., Скрипаль А.В., Пономарев Д.В. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физ. 2015. Т. 15. № 1. С. 57.
4. Su S.-C., Chang T.-H. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. No. 20. Art. No. 202904.
5. Коренькова С.Ю., Тихонов И.А., Чубенко Е.Б. // Докл. БГУИР. 2020. Т. 18. № 6. С. 25.
6. Hallouet B., Wetzel B., Pelster R. // J. Nanomaterials. 2007. V. 2007. Art. No. 34527.
7. Teusdea A., Malaescu I., Sfirloaga P. // Materials. 2022. V. 15. No. 6. Art. No. 2309.
8. Varshney S., Ohlan A., Jain V. et al. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 143. No. 2. P. 806.
9. Бочкова Т.С., Игонин С.В., Усанов Д.А., Постельга А.Э. // Дефектоскопия. 2018. № 8. С. 41; Bockova T.S., Igonin S.V., Usanov D.A., Postelga A.E. // Russ. J. Nondestruct. Test. 2018. V. 54. No. 8. P. 576.
10. Turkin S.D., Dikansky Y.I. // Radiophys. Quantum Electron. 2021. V. 64. No. 4. P. 251.
11. Philip J., Laskar J.M. // Adv. Coll. Interface Sci. 2023. V. 311. Art. No. 102810.
12. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Калужная Д.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 348; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 300.
13. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
14. Burya P., Černobilaa F., Veverička M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 501. Art. No. 16639.
15. Тятюшкин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 885; Tyatyushkin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 804.
16. Гареев К.Г., Непомнящая Э.К. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 990; Gareev K.G., Nepomnyashchaya E.K. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 904.
17. Ivey M., Liu J., Zhu Y., Cutillas S. // Phys. Rev. E. 2000. V. 63. Art. No. 011403.
18. Zakinyan A., Dikansky Y., Bedzhanyan M. // J. Dispersion. Sci. Technol. 2014. V. 35. No. 1. P. 111.
19. Zakinyan A., Dikansky Y. // Colloids Surf. 2011. V. 380. No. 1—3. P. 314.
20. Туркин С.Д., Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Константинова Н.Ю. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 1. С. 131; Turkin S.D., Dikansky Yu.I., Zakinyan A.R., Konstantinova N.Yu. // Tech. Phys. 2021. V. 66. No. 1. P. 124.
21. Berejnov V., Raikher Yu., Cabuil V. et al. // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 199. P. 215.
22. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Абрамов А.В., Боголюбов А.С. // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 5. С. 112; Usanov D.A., Skripal A.V., Abramov A.V., Bogolyubov A.S. // Tech. Phys. 2006. V. 51. No. 5. P. 644.
23. Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. С. 1060.
24. Гехт Р.С., Игнатченко В.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 1300.
25. Усанов Д.А., Скрипаль Ал.В., Скрипаль Ан.В. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 11. С. 126; Usanov D.A., Skripal Al.V., Skripal An.V. et al. // Tech. Phys. 2006. V. 51. No. 11. P. 1520.
26. Усанов Д.А., Постельга А.Э., Алтынбаев С.В. // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 11. С. 30; Usanov D.A., Postel'ga A.E., Altynbaev S.V. // Tech. Phys. 2013. V. 58. No. 11. P. 1578.
27. Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Константинова Н.Ю. // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 1. С. 21; Dikanski Yu.I., Zakinyan A.R., Konstantinova N. Yu. // Tech. Phys. 2008. V. 53. No. 1. P. 19.
28. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981. 736 с.
29. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Романов А.В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 1. С. 106; Usanov D.A., Skripal' A.V., Romanov A.V. // Tech. Phys. 2011. V. 56. No. 11. P. 102.

Using magnetic composites to create controlled photon crystals

A. E. Postelga^{1, *}, S. V. Igonin¹, J. A. Agapova¹

¹Saratov National Research State University, Saratov, 413100, Russia

**e-mail: sanyalace@list.ru*

A photonic crystal was created using a magnetic fluid–epoxy resin composite. The amplitude-frequency characteristics of the reflection coefficient of electromagnetic radiation in the microwave range from the resulting structure were experimentally studied. The possibility of using magnetic composites to create controlled photonic crystals has been demonstrated.

Key words: photonic crystals, composite materials, magnetic fluid, epoxy resin, reflection coefficient, microwave radiation.

Микрофлюидика и феррогидродинамика магнитных коллоидов

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **К. В. Ерин**

УДК 537.621

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛАБИРИНТНОЙ СТРУКТУРЫ В ТОНКИХ СЛОЯХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2024 г. Е. С. Бекетова¹, *, В. Д. Мкртчян¹, Ю. И. Диканский¹

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

*E-mail: tkacheva_es.86@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Изучены особенности формирования структурных решеток в тонких слоях коллоидов в направленном перпендикулярно плоскости слоя электрическом поле, а также при дополнительном воздействии магнитного поля. Получены новые данные о зависимости порогового (критического) значения напряженности электрического поля, соответствующего формированию лабиринтной структуры от напряженности дополнительно приложенного магнитного поля, толщины слоя и температуры. Исследованы зависимости времени формирования исследуемой структуры от температуры и напряженности дополнительно приложенного магнитного поля. Обнаружен термоиндуцированный эффект возникновения лабиринтной структуры в магнитном коллоиде в докритической области напряженностей действующего электрического поля при дополнительном воздействии лазерного излучения.

Ключевые слова: магнитный коллоид, структурные решетки, электрогидродинамические течения, термоиндуцированный эффект

DOI: 10.31857/S0367676524100142, **EDN:** DSMAFW

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные коллоидные системы, представляющие собой взвесь однодоменных наночастиц ферро- или ферримagnetика в жидкой среде, получившие название магнитные жидкости, являются жидкими средами, способными эффективно взаимодействовать с магнитным полем. Несмотря на их интенсивное исследование в течение более чем полувека [1–3], они до настоящего времени продолжают привлекать внимание исследователей [4–8]. Кроме того, развиваются исследования композиционных систем, созданных на их основе [9, 10]. В соответствии с уникальными магнитными свойствами таких сред, очень большое количество работ в области их исследования посвящено магнитным, магнито-гидродинамическим и магнитооптическим эффектам. Вместе с тем, немаловажное значение имеют также исследования эффектов их взаимодействия с электрическим полем. Его воздействие вызывает не только электрофоретические эффекты (что является характерным для коллоидов на водной основе), но и приводит к структурным превращениям в магнитных коллоидах различного типа, в том числе синтезированных и на углеводородных основах. Ранее о возникновении лабиринтной структуры в тонких

слоях магнитных коллоидов на основе керосина в постоянном электрическом поле, сообщалось в работе [11]. Исследование этих процессов было продолжено в работах [12, 13], в которых установлен их пороговый характер, изучены зависимости порогового напряжения, соответствующего формированию такой структуры, от толщины слоя, электропроводности магнитного коллоида и дополнительно приложенного магнитного поля. В настоящей работе продолжены исследования в этом направлении, выявлены некоторые особенности зависимости порогового напряжения, соответствующие формированию структурных решеток, от толщины образца и напряженности магнитного поля. Исследованы зависимости времени формирования структурных решеток от напряженностей электрического и магнитного полей и времени растворения этих структур как при одновременном отключении обоих полей, так и по-отдельности каждого из них. Кроме того, обнаружено и исследовано влияние лазерного излучения на процессы формирования структуры. Так же показана возможность и определены условия формирования структурных решеток при использовании в качестве объектов исследования магнитных коллоидов на других основах.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве основного объекта исследования (образец № 1) был использован образец магнитного коллоида с магнетитовыми однодоменными частицами, дисперсионной средой которого являлся керосин. Стабилизация коллоида осуществлялась за счет адсорбированных на поверхности частиц длинноцепочечных молекул олеиновой кислоты. Объемная концентрация дисперсной фазы в образце составляла 12.3 %. Электрическая проводимость образца $\gamma = 1.2 \cdot 10^{-6}$ См/м и могла изменяться путем добавления в него кристаллического йода или тетрабутиламмония бромиды. Диэлектрическая проницаемость составляла $\epsilon = 2.7$, динамическая вязкость $\eta = 12$ мПа·с. Как показано нами в [14] коллоидные частицы в таких коллоидах не имеют заряда. Возможность образования структурных решеток в магнитных жидкостях другого типа показана при использовании магнитных жидкостей на основе вакуумного масла (образец № 2, объемная концентрация магнитной фазы $\theta = 9.3$ %), додекана (образец № 3, $\theta = 9.8$ %), а так же на основе воды (образец № 4, $\theta = 0.38$ %). Так же как и в первом образце, их дисперсной фазой являлся магнетит, стабильность осуществлялась, как и образца № 1 за счет стерического взаимодействия оболочек частиц, образованных адсорбированных на поверхности частиц молекул олеиновой кислоты. Стабилизация образца № 4 осуществлялась за счет электростатического взаимодействия заряженных коллоидных частиц.

Размер твердого ядра частиц определялся с помощью просвечивающегося электронного микроскопа FEI Tecnai G2 F20 S-Twin при увеличении $\times 97000$. Средний диаметр частиц всех исследованных образцов составлял величину около 10 нм.

Исследование структурных превращений в тонких слоях образцов осуществлялось с помощью установки, подробно описанной в [15]. Ее основной частью являлся оптический микроскоп, на предметном столике которого размещалась ячейка с образцом.

Ячейка состояла из двух прозрачных прямоугольных стеклянных пластинок с токопроводящим

покрытием, между которыми в качестве прокладки помещалась полимерная пленка с круглым отверстием посередине, которое заполнялось магнитной жидкостью. Толщина слоя образца регулировалась в пределах от 6 до 36 мкм за счет использования прокладок разной толщины. Ячейка помещалась на предметный столик оптического микроскопа типа Биолам, не содержащего намагничивающихся деталей. Микроскоп был снабжен видеокамерой, сопряженной с компьютером. Однородное электрическое поле, перпендикулярное плоскости слоя образца создавалось путем подачи напряжения на пластины от источника постоянного напряжения типа GW Instek GPR-73060D. Для осуществления дополнительного воздействия магнитным полем, ячейка была снабжена намагничивающей системой (катушками Гельмгольца). Для возможности температурных исследований кювету с исследуемой жидкостью прижимали с помощью механического зажима к термостатирующей системе, которая представляла собой массивный медный параллелепипед, через пазы в толще которого прокачивался тосол с заданной температурой с помощью термостата типа TERMEX M12M—X232B. Дополнительное исследование формирования структурных образований осуществлялось путем наблюдения рассеяния луча лазера. Для этого было использовано два лазера, отличающиеся мощностью излучения (LASOS и Laser 301). Длина волны первого лазера составляла 633 нм, мощность 15 мВт, второго — 532 нм и 500 мВт соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как показали наблюдения, воздействие постоянного электрического поля приводит при некотором пороговом значении напряженности поля к появлению во всех образцах структурных решеток (рис. 1).

Величина порогового значения напряженности $E_{\text{п}}$, соответствующая появлению структуры, имеет различные значения для исследованных образцов. Так, наибольшее значение оно имеет для образца

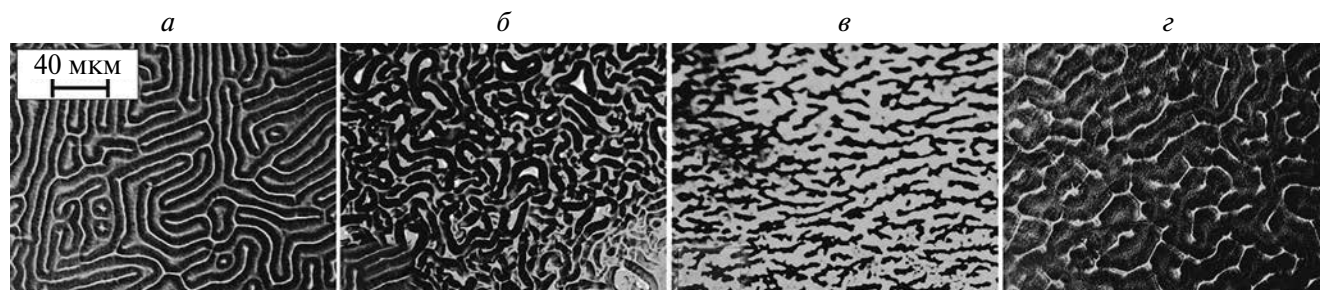


Рис. 1. Структура, сформировавшаяся под воздействием постоянного электрического поля в тонком слое различных образцов: образец № 1 (толщина слоя 20 мкм, напряженность поля 200 кВ/м) (а), образец № 2 (толщина слоя 20 мкм, напряженность поля 495 кВ/м) (б), образец № 3 (толщина слоя 20 мкм, напряженность поля 1 МВ/м) (в), образец № 4 (толщина слоя 40 мкм, напряженность поля 40 кВ/м) (г).

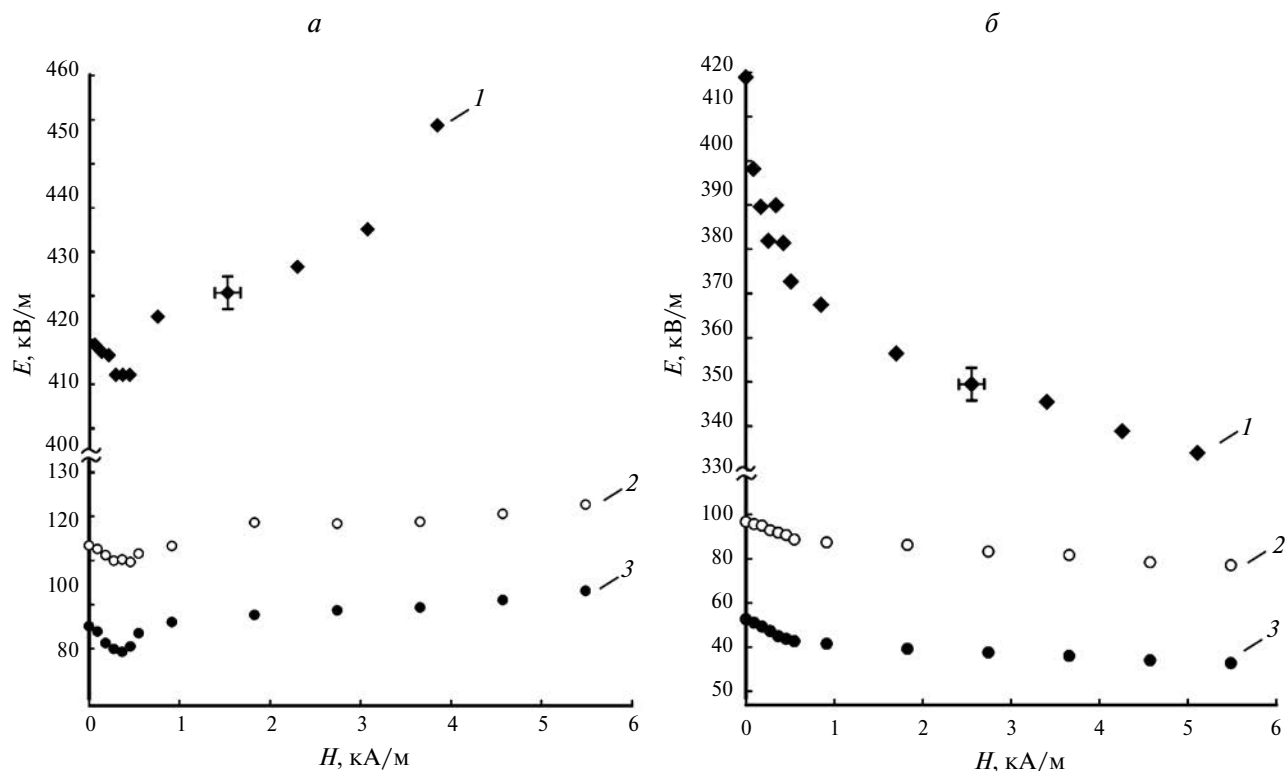


Рис. 2. Зависимость порогового напряжения, соответствующего началу формирования структуры от дополнительного воздействия магнитного поля при различной толщине слоя образца; магнитное поле направлено перпендикулярно вектору напряженности электрического поля (вдоль плоскости слоя) (а); магнитное поле направлено параллельно вектору электрического поля (перпендикулярно плоскости слоя) (б). Кривые 1, 2 и 3 на обоих графиках соответствуют толщинам слоя 6 мкм, 24 мкм и 36 мкм соответственно.

№ 3 — $E_{\text{п}} = 800$ кВ/м, для образца № 2—450 кВ/м, № 1—150 кВ/м и № 4—17.5 кВ/м, соответственно. Как видно из рисунка, наиболее выраженной является структурная решетка, сформировавшаяся в слое образца № 1. В связи с этим он был выбран в качестве основного объекта исследования особенностей формирования структурных решеток в тонких слоях магнитных жидкостей.

Величина $E_{\text{п}}$, зависит от температуры, толщины слоя, проводимости образца, а также от дополнительного воздействия магнитного поля различной ориентации. Так, при повышении электропроводности образца, величина порогового значения напряженности электрического поля уменьшается, к аналогичному результату приводит также повышение температуры [14]. Вместе с тем, оказалось, что зависимость пороговой напряженности электрического поля от напряженности магнитного поля имеет более сложный характер, чем об этом сообщалось в предыдущих работах [12, 13]. В частности, в достаточно слабых магнитных полях (до 0.5 кА/м), направленных перпендикулярно вектору напряженности электрического поля, наблюдалось уменьшение порогового напряжения, тогда как при напряженности магнитного поля более 0.5 кА/м — зависимость $E_{\text{п}}$ носит возрастающий характер (рис. 2а). Если же

магнитное поле сонаправлено с вектором напряженности электрического поля, то эта зависимость всегда имеет убывающий характер (рис. 2б).

Как оказалось, изменение температуры приводит не только к уменьшению порогового значения напряженности электрического поля, соответствующего формированию лабиринтной структуры, но и оказывает также существенное влияние на характер образующейся в электрическом поле структурной решетки. В качестве примера на рис. 3а представлены фотографии лабиринтной структуры, полученной при различных температурах (толщина слоя 18 мкм, напряженность электрического поля $E = 195$ кВ/м). Как видно из рисунка, понижение температуры приводит к укорачиванию рукавов лабиринтов вплоть до стягивании некоторых из них в капельные образования.

Дополнительно приложенное магнитное поле приводит к изменению характера структурной решетки. В качестве примера на рис. 3б показана трансформация структурной решетки лабиринтного типа, полученная в образце № 1 при воздействии электрического поля, в полосовую структуру при дополнительном воздействии однородного магнитного поля, направленного вдоль слоя образца.

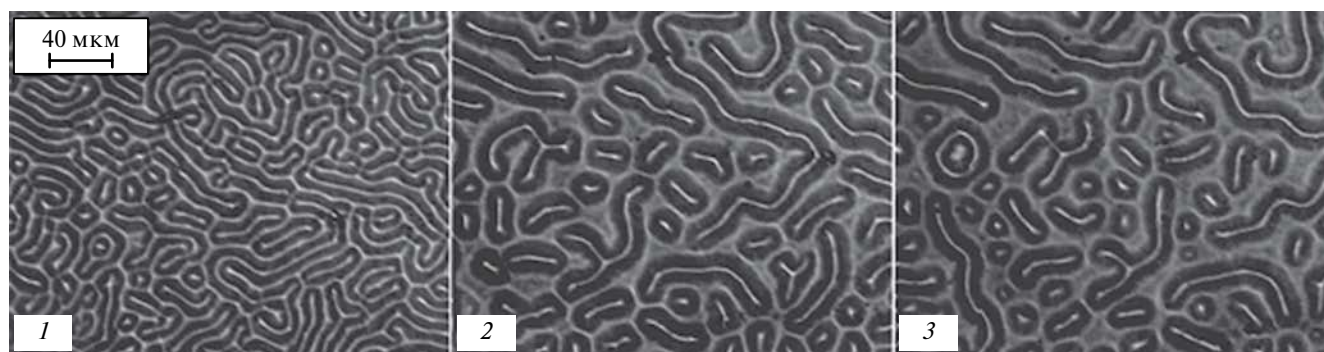
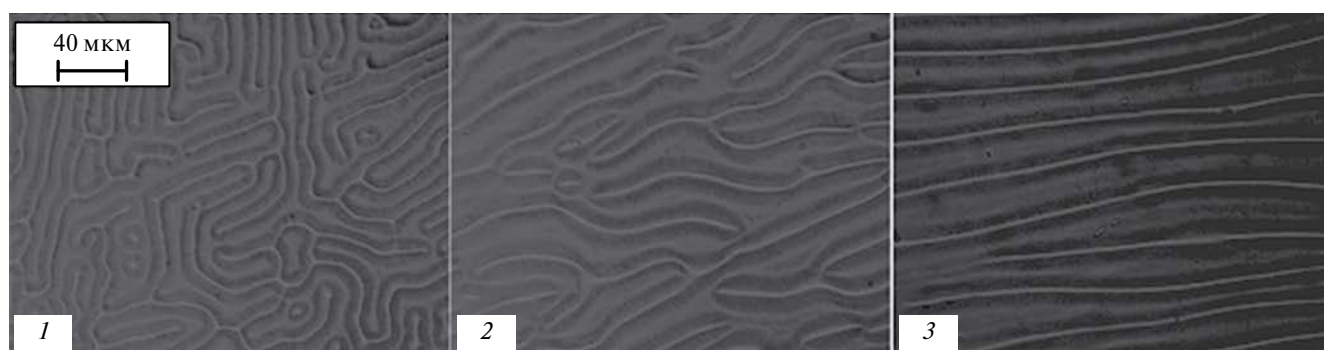
a*б*

Рис. 3. Изменение лабиринтной структуры при понижении температуры образца: 1 — $t = 25^\circ\text{C}$, 2 — $t = 20^\circ\text{C}$, 3 — $t = 15^\circ\text{C}$ и при дополнительном приложении постоянного магнитного поля, направленного вдоль плоскости слоя (*a*); 1 — $H = 0$ А/м, 2 — $H = 550$ А/м, 3 — $H = 1.3$ кА/м (*б*).

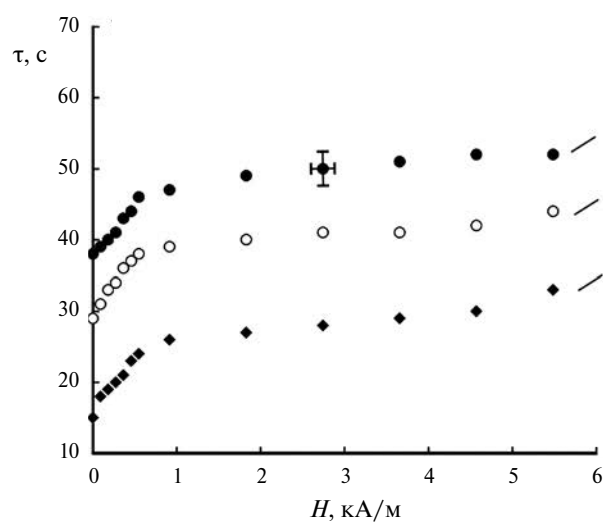
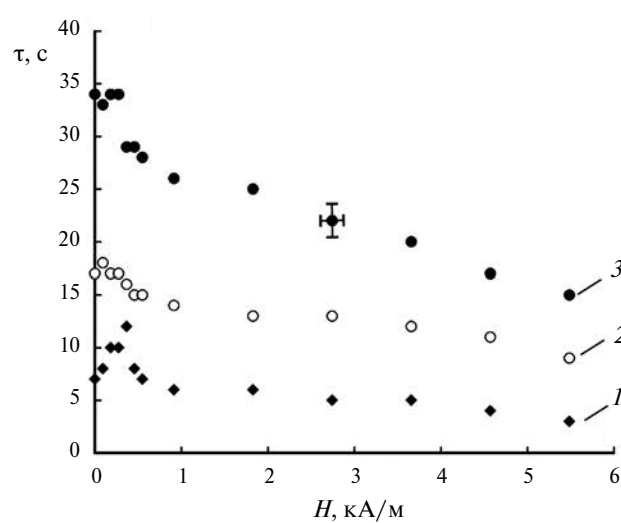
a*б*

Рис. 4. Зависимость времени формирования структуры от напряженности магнитного поля, направленного перпендикулярно вектору электрического поля (*a*) и параллельно ему (*б*) при различной толщине слоя образца (1—6 мкм, 2—24 мкм, 3—36 мкм).

Было обнаружено, что время формирования исследуемой структуры также зависит от температуры и напряженности дополнительно приложенного магнитного поля. При этом оказалось, что воздействие магнитного поля, направленного вдоль слоя (перпендикулярно электрическому полю) приводит к увеличению времени формирования структуры (рис. 4а).

Однако, при направлении магнитного поля вдоль электрического (перпендикулярно плоскости слоя) характер зависимости времени формирования структуры от напряженности определяется также и толщиной слоя образца. Так, оказалось, что при толщине слоя превышающим 25 мкм время формирования структуры при воздействии магнитного поля уменьшается, тогда, как при более меньших значениях толщины слоя зависимость этого времени от напряженности магнитного поля претерпевает максимум (рис. 4б).

Кроме этого, проведено исследование зависимости времени переформирования лабиринтной структуры в полосовую при дополнительном воздействии магнитного поля от величины его напряженности и напряженности электрического поля. Установлено, что время превращения лабиринтной структуры в полосовую уменьшается при увеличении напряженности магнитного поля. При этом, чем больше напряжение, при котором получена лабиринтная структура, тем медленнее она переформируется в полосовую структуру. Иллюстрацией этого являются кривые графиков, приведенные на рис. 5.

Последующее выключение магнитного поля вновь приводит к лабиринтному формату структурной сетки. Как уже было указано выше, при выключении электрического поля происходит растворение лабиринтной структуры и восстановление однородности образца. Как оказалось, время растворения структуры всегда больше времени ее формирования. В случае полосовой структуры, сформированной воздействием электрического и магнитного поля, при одновременном выключении обоих полей также происходит растворение структурных образований, однако время растворения такой структуры оказывается большим, чем лабиринтной структуры, созданной только электрическим полем. Следует отметить, что при выключении только электрического поля, сформированная полосовая структура также растворяется, несмотря на наличие магнитного поля. При этом, время растворения в этом случае оказывается большим, чем при одновременном выключении обоих полей.

Так, время растворения структуры, созданной электрическим полем, напряженностью $E = 200$ кВ/м и магнитным полем, напряженностью $H = 2.7$ кА/м при их одновременном выключении составило 103 секунды, тогда как при выключении только

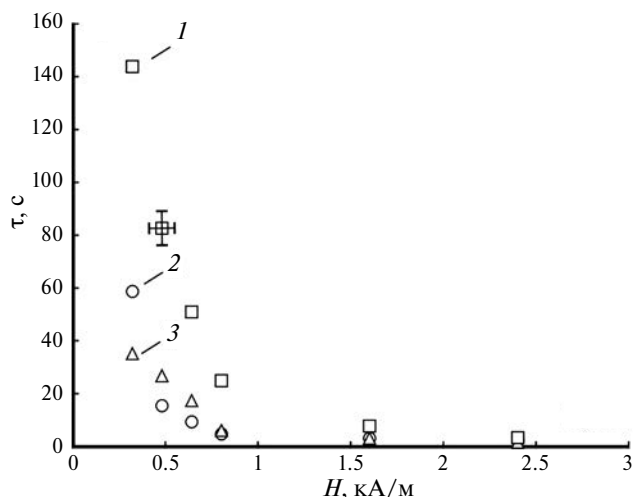


Рис. 5. Зависимость времени перестройки лабиринтной структуры в полосовую структуру от напряженности магнитного поля при различных значениях напряжения на электродах ячейки: 1—3.4 В, 2—2.8 В, 3—3 В, толщина слоя 20 мкм.

одного электрического поля структура растворилась за 123 секунды.

Возникновение и исследования структуры, образующейся при воздействии электрического поля на тонкие слои магнитных коллоидов, возможно при наблюдении рассеяния лазерного луча, направленного перпендикулярно слою. Как показано в [16], при пропускании лазерного луча через слой, содержащий лабиринтную структуру, происходит дифракционное рассеяние света. При этом дифракционная картина, полученная на экране, расположенном на пути луча после его прохождения через слой образца, представляет собой одно или несколько дифракционных колец. При подобных исследованиях полученной нами лабиринтной решетки было обнаружено, что при использовании лазера малой мощности (LASOS) в докритической области напряженностей электрического поля (110 кВ/м) видимой дифракции света не происходит (рис. 6а). Напротив, при прохождении луча более мощного лазера Laser 301 через образец в тех же условиях, на экране, наблюдается дифракционная картина в виде одного или двух колец (рис. 6б). В случае одновременного пропускания лучей обоих лазеров через одну и ту же область слоя, происходит дифракция обоих лучей.

Так как при отсутствии лазерного луча структура в слое отсутствовала (напряжение на ячейке в этом случае меньше критического), то, очевидно, лазерное излучение приводит к снижению критического значения напряжения, соответствующего началу структурирования.

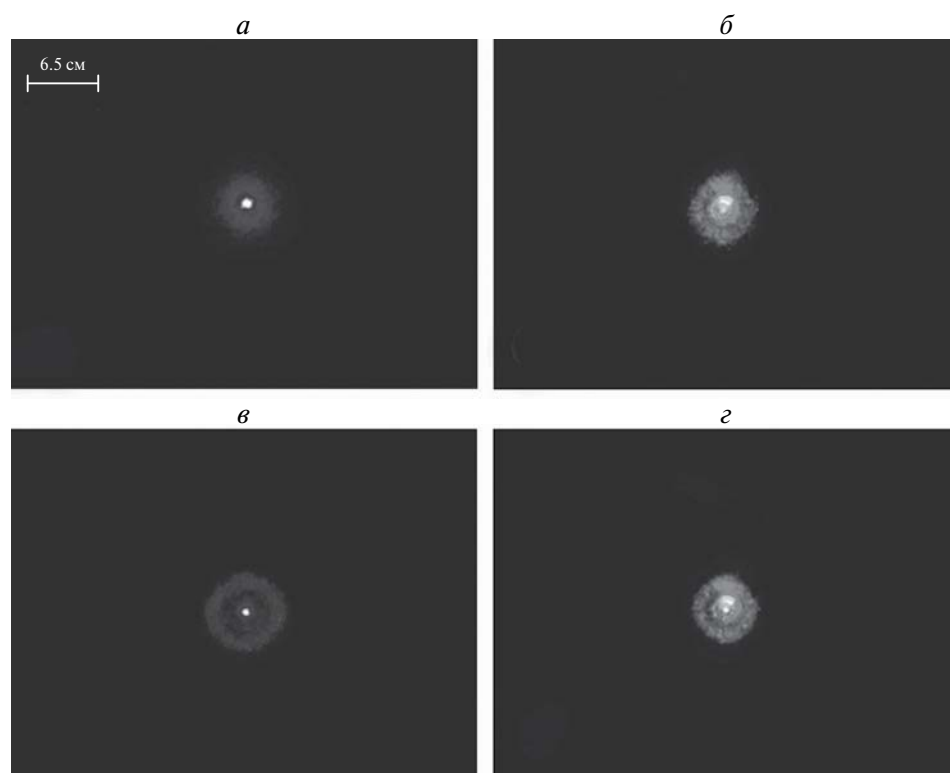


Рис. 6. Картины дифракционного рассеяния лазерного лучей разной мощности, полученные на экране после прохождения ими через тонкий слой магнитного коллоида (образец № 1), подверженный действию электрического поля, напряженность которого не превышает пороговое значение: при использовании маломощного лазера (слева) (*a*), лазера с большей мощностью (справа) (*b*), то же, при одновременном пропускании лучей обоих лазеров через одну и ту же область слоя (*v*, *z*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что воздействие электрического поля приводит к возникновению в исследованных первоначально однородных магнитных коллоидах новой, более концентрированной фазы, принимающей форму лабиринтных образований.

Следует отметить, что наличие магнитных моментов у частиц магнитных коллоидов приводит к искажению потенциальной кривой их взаимодействию (углублению второй потенциальной ямы). В результате этого возможно образование агрегатов с более плотной упаковкой частиц при расстояниях между частицами, соответствующем второй потенциальной яме.

Подтверждением этого может служить неоднократно наблюдавшееся в магнитных коллоидах образование микрокапельных агрегатов, состоящих из более концентрированной фазы [17—20], при этом оно может быть обратимым [21]. Вместе с тем, сольватные слои из адсорбированных на поверхности частиц длинноцепочечных молекул олеиновой кислоты, могут перекрывать не только первую, но и вторую потенциальную ямы. Это приводит к достаточно хорошей устойчивости таких коллоидов к агрегированию. Можно предположить, что воздействие электрического поля приводит

к дополнительному усилению взаимодействия частиц за счет появления у них наведенных электрических моментов. На необходимость такого учета указывалось в [22, 23]. Однако проведенные расчеты энергии взаимодействия наведенных электрических моментов [24] дало значение почти на порядок меньшее энергии магнитодипольного взаимодействия частиц. Вследствие этого учет взаимодействия электрических моментов частиц практически не повлиял на глубину второй потенциальной ямы, соответствующей обратимому агрегированию. Таким образом, причиной появления структуры в магнитных коллоидах при воздействии электрического поля не может быть усиление взаимодействия коллоидных частиц за счет индуцирования в них электрических моментов. Ранее формирование структурных образований в коллоидных системах при развитии электрогидродинамических течений рассматривалось в ряде работ [25—28]. При этом в большинстве из них исследования проводились в коллоидах, частицы которых не имели магнитных моментов. Кроме того, в качестве объектов исследования в основном были использованы коллоиды на водной основе, в которых частицы микронных размеров имели заряд. Образование структуры связывалось с электрокинетическими и гидродинамическими взаимодействиями. В настоящей работе при наблюдении образования структурных решеток в качестве основного образца

использовался магнитный коллоид на основе керосина. Стабилизация магнитных жидкостей на углеводородных основах осуществляется за счет отталкивающего действия оболочек из молекул олеиновой кислоты, адсорбированной на поверхности частиц. При этом, согласно [29] изначально они не имеют заряда. Однако, впоследствии было показано, что они не могут его приобретать при воздействии электрического поля [30]. Вместе с тем такие магнитные коллоиды остаются слабо проводящими средами. Как известно, в слабо проводящих неоднородных жидких средах в межэлектродном пространстве характерно развитие электрогидродинамических вихревых течений [31], что также наблюдается в исследованных коллоидах. Именно с ними и можно связать возникновение структурных решеток в тонких слоях таких систем при воздействии постоянного электрического поля. В этом случае сближение частиц происходит за счет вытеснения их из потоков и повышения концентрации в областях с меньшей скоростью среды. Возникновение электроконвекционных течений происходит при достижении некоторой пороговой величины напряженности электрического поля, а их развитие и последующее формирование структуры за некоторое время. Очевидно, этим объясняется наличие порогового значения напряженности поля, соответствующего формированию структуры, а также времени ее формирования. Характер геометрии течений определяется в том числе и межэлектродным расстоянием, с чем, по-видимому и связаны особенности характера архитектуры образующихся структур и конечное время ее формирования. Зависимость порогового значения напряженности поля от воздействия магнитного поля можно связать с его влиянием на процессы образования областей с повышенной концентрацией частиц, из которых впоследствии формируются структурные решетки. Как было указано выше, воздействие магнитного поля на уже сформировавшуюся в электрическом поле лабиринтную структуру приводит к ее трансформации в полосовую решетку за некоторое время. При этом, время трансформации структуры зависит от напряженности как магнитного, так и электрического полей (рис. 4). Очевидно, это связано с конкуренцией действия этих полей, участвующих в формировании структуры. Можно предположить, что магнитные ponderomotive силы, приводят также к частичному изменению геометрии электрогидродинамических течений за счет изменения формы структурных образований. Особенности формирования структурных решеток в тонких слоях магнитной жидкости на водной основе, возможно, связаны также и с электрофоретическим движением заряженных коллоидных частиц, роль которого рассмотрена в [30—32] при исследовании коллоидов на водной основе с немагнитными частицами.

Исследование процессов формирования структурных решеток в тонких слоях коллоидов возможно при наблюдении дифракционного рассеяния лазерного луча, при пропускании его перпендикулярно слою. Результаты таких наблюдений (рис. 6) позволяют сделать

вывод о возможности инициирования формирования лабиринтной структуры в докритической области напряженностей поля за счет лазерного излучения достаточной мощности. Этот эффект связан с тепловым воздействием лазерного луча, приводящем к повышению температуры в месте его падения. Вследствие этого, проводимость среды в этой области слоя увеличивается [32], и, как следствие, приводит к смещению критического значения напряженности поля. При этом, в областях, удаленных от места падения лазерного луча, формирования структуры не происходит, что подтверждается отсутствием дифракции луча лазера малой мощности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, продолжены исследования структурных превращений в магнитных жидкостях при воздействии на них постоянного электрического поля. Получены новые результаты, связанные с зависимостью порогового напряжения, соответствующего формированию лабиринтной структуры от дополнительного воздействия магнитного поля, толщины слоя и температуры. Сделаны предположения о механизме формирования структурных решеток в тонких слоях коллоидов на углеводородных основах при воздействии однородного электрического поля. В качестве его подтверждения исследованы временные зависимости формирования лабиринтной структуры в электрическом поле и ее трансформации в полосовую при дополнительном воздействии магнитного поля. При использовании лазерного излучения обнаружен термоиндуцированный эффект возникновения лабиринтной структуры в магнитном коллоиде в постоянном электрическом поле в докритической области его напряженностей. Предложено объяснение его происхождения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rosensweig R.E.* Ferrohydrodynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
2. *Такетомы С., Тикадзумы С.* Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
3. *Blums E., Cebers A.O., Maiorov M.M.* Magnetic fluids. Berlin: Walter de Gruyter, 1997.
4. *Torres-Díaz I., Rinaldi C.* // Soft Matter. 2014. V. 10. Art. No. 8584.
5. *Zhang X., Sun L., Yu Y, Zhao Y.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. Art. No. 1903497.
6. *Shasha A., Krishnan K.M.* // Adv. Mater. 2020. V. 33. Art. No. 1904131.
7. *Гареев К.Г., Непомнящая Э.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 990; *Gareev K.G., Nepomnyashchaya E.K.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 904.

8. Диканский Ю.И., Куникин С.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1704.
9. Бельх С.С., Ерин К.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 962. *Belykh S.S., Yerin C.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 878.
10. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешева Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 347; *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
11. Диканский Ю.И., Нечаева О.А. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 3. С. 311; *Dikanskii Yu.I., Nechaeva O.A.* // Colloid J. 2003. V. 65. No. 3. P. 305.
12. Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Коробов М.И. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 1. С. 19; *Dikanskii Y.I., Zakinyan A.R., Korobov M.I.* // Colloid J. 2015. V. 77. No. 1. P. 16.
13. *Ahme A.M., Zakinyan A.R. Waleed S.A.* // Chem. Phys. Lett. 2023. V. 817. Art. No. 140413.
14. *Dikansky Y.I., Drozdov A.S., Eskova I.V. et al.* // Magnetochemistry. 2023. V. 9. No. 9. Art. No. 207.
15. Бекетова Е.С., Нечаева О.А., Мкртчян В.Д. и др. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 2. С. 157; *Beketova E.S., Nechaeva O.A., Mkrtchyan V.D. et al.* // Colloid J. 2021. V. 83. No. 2. P. 189.
16. Мкртчян В.Д., Диканский Ю.И. // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 6. С. 715; *Mkrtchyan V.D., Dikanskii Yu.I.* // Colloid J. 2022. V. 84. No. 6. P. 715.
17. Чеканов В.В. // В кн.: Физические свойства магнитных жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 4249.
18. Пшеничников А.Ф., Шурубур Ю.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 6. С. 1081.
19. Диканский Ю.И., Полихрониди Н.Г., Балабанов К.А. // Магнит. гидродинам. 1988. № 2. С. 87; *Dikanskii Yu.I., Polikhronidi N.G., Balabanov K.A.* // Magnetohydrodynamics. 1988. V. 24. No. 2. P. 211.
20. Бувевич Ю.А., Иванов А.О. // Магнит. гидродинам. 1990. № 2. С. 33; *Buevich Yu.A., Ivanov A.O.* // Magnetohydrodynamics. 1990. V. 26. No. 2. P. 160.
21. Балабанов К.А., Диканский Ю.И., Полихрониди Н.Г. // Магнит. гидродинам. 1989. № 1. С. 118; *Balabanov K.A., Dikanskii Yu.I., Polikhronidi N.G.* // Magnetohydrodynamics. 1989. V. 25. No. 1. P. 106.
22. Духин С.С., Экстрела-Льопис В.Р., Жолковский Э. Электроповерхностные явления и электрофилитрование. Киев: Наукова думка, 1985. 285 с.
23. Зубарев А.Ю., Исакова Л.Ю. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 2. С. 159; *Zubarev A.Y., Isakova L.Y.* // Colloid J. 2022. V. 65. No. 2. P. 151.
24. Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закинян Р.Г. и др. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 2. С. 327; *Dikanskii Y.I., Vegera Z.G., Zakinyan R.G. et al.* // Colloid J. 2005. V. 67. No. 2. P. 134.
25. Trau M., Sankaran S., Saville D.A. et al. // Langmuir. 1995. V. 11. No. 12. P. 4665.
26. Sato S., Sano M. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 10984.
27. Han Y., Grier D.G. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 144707.
28. Han Y., Grier D.G. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 14504.
29. Фертман Е.Е. Магнитные жидкости. Минск: Высшая школа, 1988. 184 с.
30. Жакин А.И., Кузько А.Е., Кузьменко А.П. и др. // Электр. обраб. матер. 2022. Т. 58. № 1. С. 41.
31. Стишков Ю.К. Электрофизические процессы в жидкостях при воздействии сильных электрических полей. М.: Юстицинформ, 2019. 262 с.
32. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М.: Наука, 1979. 320 с.

Features of the formation of a labyrinth structure in thin layers of magnetic fluids in a constant electric field

E. S. Beketova^{1, *}, V. D. Mkrtchyan¹, Yu. I. Dikanskii¹

¹North Caucasus Federal University, Stavropol, 355000 Russia

*e-mail: tkacheva_es.86@mail.ru

We presented the results of studies of structural transformations in magnetic fluids when exposed to a constant electric field. The features of the formation of structural lattices in thin layers of colloids in an electric field directed perpendicular to the plane of the layer, as well as under the additional influence of a magnetic field, have been studied. New results were obtained related to the dependence of the threshold (critical) value of the electric field strength corresponding to the formation of a labyrinthine structure on the strength of an additionally applied magnetic field, layer thickness and temperature. The dependences of the formation time of the structure under study on temperature and the strength of an additionally applied magnetic field have been studied. A thermally induced effect of the appearance of a labyrinthine structure in a magnetic colloid in the subcritical region of the operating electric field strength under additional exposure to laser radiation has been discovered.

Keywords: magnetic colloid, structural lattices, electrohydrodynamic flows, thermally induced effect

УДК 544.774.4:538.956

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

© 2024 г. К. В. Ерин¹, *, И. В. Еськова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», Физико-технический факультет, Ставрополь, Россия

*E-mail: exiton@inbox.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Экспериментально исследована электроконвекция в магнитных жидкостях на основе керосина методом динамического рассеяния света. Обнаружено уменьшение времени релаксации автокорреляционной функции при различных напряжениях и межэлектродных расстояниях. По экспериментальным данным определены зависимости максимальной скорости хаотического электроконвективного движения от напряжения на электродах и расстояния между ними.

Ключевые слова: электроконвективные течения, магнитные жидкости, динамическое рассеяние света, объемный заряд

DOI: 10.31857/S0367676524100152, EDN: DSLHRO

ВВЕДЕНИЕ

При воздействии электрического поля в магнитных жидкостях наблюдается комплекс физических эффектов, связанных с нарушением агрегативной устойчивости, образованием упорядоченных структур различного типа из коллоидных частиц [1–2], развитием электроконвективной неустойчивости [3–4], распространением концентрационных волн [5], возникновением анизотропии оптических свойств [6] и др.

Широко известным эффектом, наблюдающимся в жидких диэлектриках под действием электрического поля, является развитие электрогидродинамической неустойчивости, приводящей к появлению в жидкости интенсивных электроконвективных течений [7]. Физическая природа таких течений связана с появлением объемной силы, действующей со стороны электрического поля на приэлектродный объемный заряд. В последние два десятилетия исследованиям и особенно компьютерному моделированию электрогидродинамических течений посвящены десятки работ [8–10]. Особенность электрогидродинамических течений в коллоидах и, в том числе, в магнитных жидкостях в том, что течения способствуют возникновению агрегативных структур [1,3,11]. Информация об интенсивности электрогидродинамических течений в магнитных жидкостях и факторах, на нее влияющих, является важной для понимания механизмов электрофизических процессов в таких системах.

Благодаря зависимости оптических эффектов в коллоидах от концентрации частиц, температуры, величины внешнего поля и оптических параметров материалов, исследования таких эффектов дают широкий набор инструментов для изучения свойств частиц и их структурирования [12, 13], а также для создания сенсоров дистанционного контроля электрических и магнитных полей [14].

Целью настоящей работы является исследование процессов хаотической электроконвекции в магнитных жидкостях при различных напряжениях и межэлектродных расстояниях методом динамического рассеяния света.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования процессов хаотической электроконвекции использовалась магнитная жидкость типа магнетит в керосине с объемной концентрацией твердой фазы 0.01 % (производитель — НИПИ Газпереработки, г. Краснодар). Использовался спектрометр динамического рассеяния света PhotocorComplex, который позволяет изучать макромолекулярные и коллоидные системы методами динамического и статического рассеяния света в широком диапазоне углов рассеяния 10° – 150° . Для измерений была сконструирована специальная цилиндрическая ювета с внутренним диаметром 8 мм с встроенными латунными электродами, расстояние между которыми можно было изменять.

В настоящее время метод квазиупругого или динамического рассеяния света (англ. dynamic light scattering, DLS) широко используется для исследований дисперсных систем различной природы [15, 16]. Физической основой метода является измерение флуктуаций интенсивности света, рассеянного малым объемом коллоидного раствора на угол θ . Флуктуации интенсивности рассеянного света связаны с поступательным и вращательным броуновским движением частиц, а также отдельных частей структурно-сложных объектов, например, полимерных цепей. Из частотного спектра флуктуаций можно получить информацию о коэффициенте диффузии коллоидных частиц, который, в свою очередь, зависит от их размеров. Современные приборы, предназначенные для исследования DLS, обычно измеряют не спектр флуктуаций, а автокорреляционные функции (АКФ) интенсивности рассеянного света и электрического поля рассеянной волны:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2}, \quad |g^{(1)}(\tau)| = \frac{\langle E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle E \rangle^2}. \quad (1)$$

АКФ первого и второго порядка связаны между собой соотношением Зигерта [17]:

$$g^{(2)}(\tau) = A \left(1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2 \right), \quad (2)$$

где β — фактор когерентности, определяемый свойствами лазерного пучка и настройками оптической установки, A — константа, обычно близкая к единице. Для броуновских частиц автокорреляционная функция экспоненциально затухает во времени, и характерное время релаксации однозначно связано с коэффициентом диффузии частиц. В случае монодисперсного раствора невзаимодействующих сферических частиц АКФ представляет собой экспоненту со временем затухания Γ^{-1} :

$$g^{(1)}(\tau) \sim \exp(-\Gamma\tau). \quad (3)$$

Параметр $\Gamma = D_t q^2$ определяется коэффициентом диффузии коллоидных частиц и геометрией эксперимента $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$. В наших экспериментах использовался лазер с длиной волны $\lambda = 650$ нм, регистрировался свет, рассеянный на угол $\theta = 90^\circ$. Изучение спектральных или корреляционных характеристик флуктуаций интенсивности позволяет определить коэффициент поступательной броуновской диффузии частиц $D_t = kT/6\pi\eta R$, а при измерении деполяризованного света и вращательной диффузии — $D_r = kT/8\pi\eta R^3$. Метод динамического рассеяния света позволяет исследовать полидисперсные системы. В этом случае анализируется АКФ полидисперсной системы:

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma, \quad (4)$$

где $G(\Gamma)$ — функция распределения по обратным временам релаксации АКФ. Уравнение (4) является уравнением Фредгольма первого рода с достаточно простым экспоненциальным ядром. Мы использовали программу DynaLS для решения уравнений и восстановления функции распределения частиц по размерам. Это программное обеспечение реализует метод регуляризации. Результатом вычисления является функция $F(R)$ распределения по размерам оптических вкладов различных фракций частиц.

Метод динамического рассеяния света можно использовать для исследования не только хаотического броуновского движения, но и для упорядоченного движения коллоидных частиц под действием электрического поля. Такую модификацию называют электрофоретическим рассеянием света [18]. Для частиц, движущихся в вязкой среде с постоянной скоростью v , АКФ будет иметь вид:

$$g^{(2)}(t) = \exp(-2\Gamma t) \exp(2iqv \cos(\theta/2)t), \quad (5)$$

Измерение скорости движения частиц в электрическом поле позволяет измерить важные в коллоидной химии параметры — электрофоретическую подвижность μ и ζ (дзета)-потенциал частиц. В случае электрофоретического движения частиц скорость движения связана с подвижностью и напряженностью электрического поля, действующего на частицу: $v = \mu E$. Однако движение частиц в коллоиде может быть вызвано не только электрофорезом, но и течением жидкой основы под действием электрического поля. Особенно этот эффект будет выражен в коллоидах на основе жидких диэлектриков, в которых коллоидные частицы электрически нейтральны. Таким образом, метод динамического рассеяния света позволяет успешно исследовать электроконвективные течения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены АКФ рассеянного света в магнитной жидкости под действием электрического поля небольшой напряженности (0.3 МВ/м) и в отсутствие поля. Анализ автокорреляционных функций показывает, что поля подобной величины способствуют росту агрегатов, размер которых может достигать 1—10 мкм. При этом интенсивность рассеянного магнитной жидкостью света возрастает. Изменение интенсивности рассеянного света может быть очень значительным и достигать 5—8 раз в полях до 0.5—0.7 МВ/м особенно в свежеразбавленных магнитных жидкостях, не подвергавшихся ранее воздействию электрического поля. Формы АКФ существенно меняются при повышении напряжения между электродами. На рис. 2 представлены автокорреляционные функции для различных напряжений при межэлектродном расстоянии 2 мм. Видно, что характерное время спада функции уменьшается примерно на порядок при

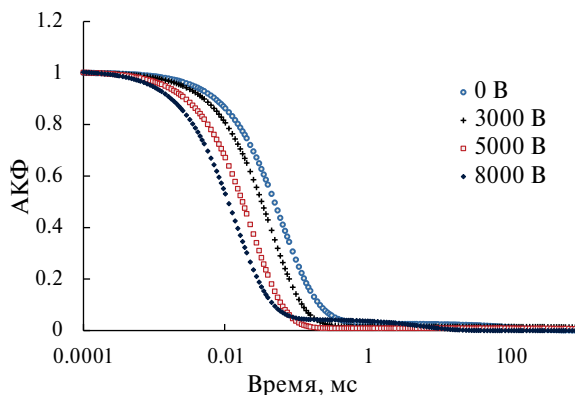


Рис. 1. Изменение формы автокорреляционных функций при увеличении напряжения между электродами (межэлектродное расстояние 5 мм).

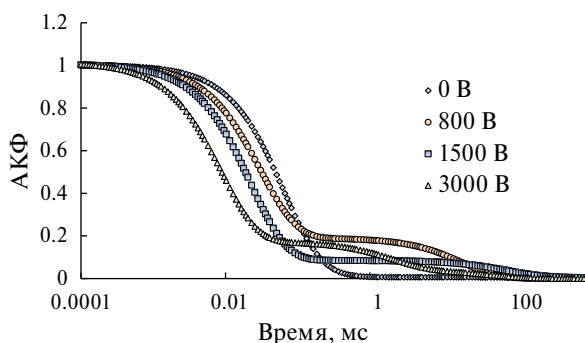


Рис. 2. Изменение формы автокорреляционных функций при увеличении напряжения между электродами (межэлектродное расстояние 2 мм).

увеличении напряжения до 3 кВ. Классическая интерпретация таких функций приводит к выводу об уменьшении характерного размера частиц до 1 нм и менее. Физически это представляется невероятным. Однако такой же эффект значительного уменьшения постоянной времени автокорреляционной функции можно объяснить и с других позиций. Уменьшение постоянной времени может быть связано с тем, что частицы магнитной жидкости помимо броуновского движения участвуют еще в одном достаточно быстром движении, также имеющем хаотический характер. Таким движением может быть электроконвекция, возникающая в жидких диэлектриках при достаточно высоких напряжениях между электродами.

Причиной развития электроконвективных течений в жидких диэлектриках является действие объемной силы:

$$f = \rho E - \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \nabla \epsilon + \frac{1}{2} \epsilon_0 \nabla \left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} E^2 \right), \quad (6)$$

где ρ — объемная плотность электрического заряда. Обычно учитывают только первое слагаемое, т. к. слагаемыми, описывающим дипольфорез и переопределяющим давление в диэлектрике можно пренебречь [10]. Действие объемной силы может вызывать циркулирующее движение жидкости, т. к. ротор объемной силы не равен нулю:

$$\text{rot } f = \rho \text{rot } E + \nabla \rho \times E = \nabla \rho \times E. \quad (7)$$

Такое движение возникает в случае, когда $\nabla \rho \uparrow \downarrow E$ [18].

В работах, посвященных теоретическому описанию и компьютерному моделированию процессов электроконвекции, для определения ее характерных режимов предлагается использовать безразмерное электрическое число Рэлея [19]:

$$Ra_e = \frac{\epsilon \epsilon_0 U}{\mu \eta}, \quad (8)$$

где μ — подвижность носителей заряда, η — динамическая вязкость. В зависимости от значения числа Рэлея выделяют статический режим ($Ra_e < 300$), режим устойчивых колебаний ($Ra_e = 300—500$) и хаотический режим ($Ra_e > 700$). Оценки числа Рэлея для магнитной жидкости в использованном нами диапазоне напряжений дает значения $Ra_e \approx 600—10000$. Таким образом, при достаточно высоких напряжениях в системе вполне возможно развитие хаотической электроконвекции, при которой потоки несущей жидкости увлекают за собой частицы магнетита. При этом движение частиц становится более интенсивным, чем при броуновском движении.

Электроконвективное движение коллоидных частиц можно учесть при расчете АКФ по формуле (4) следующим образом:

$$g^{(2)}(t) = \exp(-2\Gamma t) \text{Re} \left(\int_{v_{\min}}^{v_{\max}} f(v) \exp(2iqv \cos(\theta/2)t) dv \right). \quad (9)$$

Здесь $f(v) = \gamma / \pi(v^2 + \gamma^2)$ — функция распределения электроконвективных течений по скоростям. В качестве такой функции целесообразно выбрать распределение Коши, которое успешно применяется для описания турбулентных течений, близких по характеру к электроконвективным.

На рис. 3 представлены результаты расчета АКФ по формуле (9), учитывающего хаотическую электроконвекцию с характерным параметром $\gamma = 2.4$ мм/с, в сравнении с экспериментом. Можно видеть очень хорошее согласие расчетной формы АКФ с экспериментом. Анализ экспериментальных АКФ при различных напряжениях и межэлектродных расстояниях позволяет оценить максимальную скорость

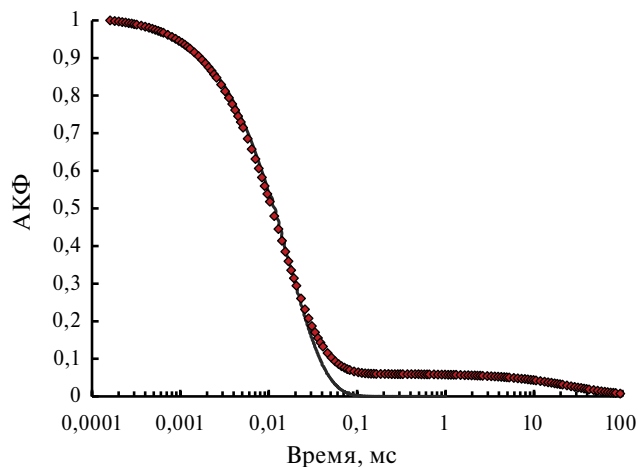


Рис. 3. Автокорреляционные функции в электрическом поле (напряжение 2 кВ, межэлектродное расстояние 2 мм). Точки — эксперимент, линия — расчет по формуле (3) при $\gamma=2.4$ мм/с.

электроконвекции в зависимости от напряжения между электродами. Под максимальным значением скорости электроконвекции мы понимаем величину $|\langle v \rangle|$, т. к. такие границы в распределении Коши покрывают 90 % всех возможных скоростей. На рисунке 4 представлены зависимости максимальной скорости электроконвективных течений в зависимости от напряжения между электродами для расстояний 2 и 5 мм. Зависимости имеют практически линейный характер, причем их экстраполяция показывает наличие пороговых напряжений развития электроконвекции для различных межэлектродных расстояний, что согласуется с известными данными по изучению электрогидродинамических течений в магнитных жидкостях в тонких слоях [11].

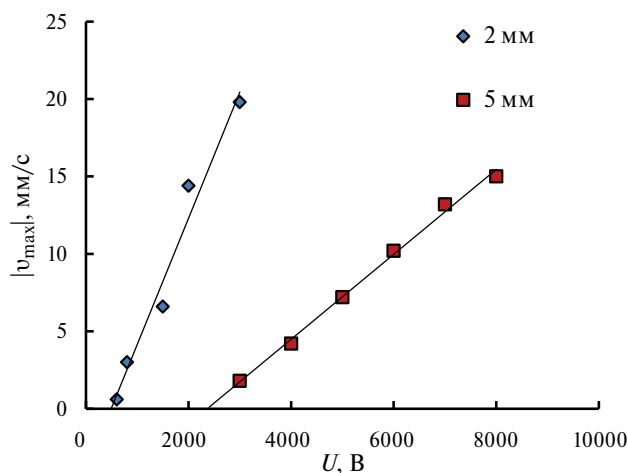


Рис. 4. Зависимость максимальной скорости ЭГД-течений от напряжения между электродами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование магнитных жидкостей на основе керосина в электрическом поле методом динамического рассеяния света показало как наличие признаков агрегирования частиц в полях небольшой напряженности, так и существенное уменьшение характерного времени релаксации АКФ, которое может быть связано интенсивным движением наночастиц магнетита, имеющим неброуновский характер. Причиной такого движения может быть электроконвекция в хаотическом режиме. Определены зависимости максимальной скорости электроконвективного движения от напряжения и расстояния между электродами. Определены критические напряжения возникновения электроконвекции для различных межэлектродных расстояний.

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. Диканский Ю.И., Нечаева О.А. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 3. С. 338; *Dikanskii Yu.I., Nechaeva O.A. // Colloid J. 2003. V. 65. No. 3. P. 305.*
2. Yerin C.V., Padalka V.V. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289. P. 105.
3. Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Коробов М.И. // Коллоид. Журн. 2015. Т. 77. № 1. С. 16; *Dikanskii Yu.I., Zakinyan A.R., Korobov M.I. // Colloid J. 2015. V. 77. No. 1. P. 16.*
4. Кожевников В.М., Чуенкова И.Ю., Данилов М.И., Ястребов С.С. // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 2. С. 51; *Kozhevnikov V.M., Chuenkova I.Y., Danilov M.I. et al. // Tech. Phys. 2008. V. 53. P. 192.*
5. Ерин К.В. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 4. С. 481; *Erin K.V. // Colloid J. 2010. V. 72. No. 4. P. 486.*
6. Ерин К.В. // Опт. и спектроск. 2010. Т. 109. № 3. С. 498; *Yerin C.V. // Opt. Spectrosc. 2010. V. 109. No. 3. P. 454.*
7. Жакин А.И. // УФН. 2012. Т. 182. № 5. С. 495; *Zhakin A.I. // Phys. Usp. 2012. V. 55. No. 5. P. 465.*
8. Kim J., Davidson S., Mani A. // Micromachines. 2019. V. 10. No. 3. P. 161.
9. Davidson S.M., Wessling M., Mani A. // Sci. Reports. 2016. V. 6. Art. No. 22505.
10. Ильин В.А. // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 1. С. 64; *Il'in V.A. // Tech. Phys. 2013. V. 58. No. 1. P. 60.*

11. *Ahmed A.M., Zakinyan A.R., Wahab W.S.A.* // Chem. Phys. Lett. 2023. V.817. Art. No. 140413.
12. *Белых С.С., Ерин К.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 962; *Belykh S.S., Yerin C.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No 7. P. 878.
13. *Белых С.С., Ерин К.В., Фурсова В.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 333; *Belykh S.S., Yerin C.V., Fursova V.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No 3. P. 287.
14. *Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Марданов Г.Д., Семенников А.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 1. С. 125; *Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Mardanov G.D. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No 3. P. 353.
15. *Goldburg W.I.* // Amer. J. Phys. 1999. V. 67. No. 12. P. 1152.
16. *Иванова А.В., Никитин А.А., Абакумов М.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1580.
17. *Kokufuta E.* / In: Encyclopedia of biocolloid and bio-interface science. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2016. P. 619.
18. *Коваленко А.В.* // Экол. вест. научн. центра ЧЭС. 2016. № 4. С. 61.
19. *Luo K., Wu J., Yi H.-L., Tan He-Ping* // Phys. Fluids. 2018. V. 30. Art. No. 023602.

Study of electroconvection in magnetic fluids by dynamic light scattering

C. V. Yerin¹, I. V. Eskova¹

¹*North Caucasus Federal University, Stavropol 355017, Russia*

Electroconvection in kerosene-based magnetic fluids was experimentally studied using the method of dynamic light scattering. A decrease in the relaxation time of the autocorrelation function was discovered at various voltages and interelectrode distances. Based on experimental data, the dependences of the maximum speed of chaotic electroconvective flows on the voltage on the electrodes and the distance between them were determined.

Keywords: electroconvective flows, magnetic fluids, dynamic light scattering, space charge

УДК 538.93

ФОРМИРОВАНИЕ И ДИНАМИКА КАПЕЛЬ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В МИКРОКАНАЛАХ В НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ КОЛЬЦЕВОГО МАГНИТА

© 2024 г. Д. А. Калюжная¹, Е. А. Соколов¹, Г. А. Жуков¹, П. А. Ряполов¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет», Курск, Россия

*E-mail: r-piter@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Изучена динамика немагнитных капель в магнитных жидкостях в микроканалах с конфигурацией «фокусировка потока» под действием неоднородного магнитного поля кольцевого магнита. Исследованы два типа многофазных систем: немагнитных эмульсий «масло в воде», «вода в масле», а также «вода в масле в воде» и магнитных прямых эмульсий, в которых магнитная жидкость использовалась в качестве непрерывной фазы. Получены зависимости размеров генерируемых немагнитных включений от скорости потока непрерывной магнитной фазы и смещения источника магнитного поля относительно разъема подачи дисперсной фазы горизонтально вдоль оси канала.

Ключевые слова: микрофлюидика, эмульсия, микрофлюидный чип, динамика капель, магнитные жидкости, магнитное поле

DOI: 10.31857/S0367676524100162, EDN: DSKQEX

ВВЕДЕНИЕ

Микрофлюидика — это растущая область исследований, которая относится к манипулированию жидкостями на микромасштабном уровне [1]. Микрофлюидные устройства в настоящее время играют важную роль во многих биологических, химических и инженерных областях. Они позволяют точно контролировать потоки жидкостей, газов, частиц в микрометровом или даже в нанометровом масштабе. В зависимости от задачи микрофлюидные устройства изготавливаются из различных материалов [2].

Развитие каплевой микрофлюидики, которая рассматривает процессы образования, контроля и динамики эмульсий различных систем, открывает новые возможности для получения, а также изучения свойств и поведения эмульсий [3–5]. Преимущество данной науки состоит в том, что размер капель в микроканалах можно регулировать изменением скорости потока фаз или конфигурации канала [6].

Эмульсии, образующиеся обычными методами [7, 8], в большинстве случаев состоят из полидисперсных капель. Микрофлюидика предлагает альтернативный способ производства эмульсий, путем точного изготовления одной капли за раз. В результате этого процесса образуются монодисперсные эмульсии. Одной из самых привлекательных особенностей

микрофлюидных технологий является то, что они позволяют создавать эмульсии двойного, тройного и даже более высокого порядка, где размером и количеством инкапсулированных капель можно управлять с большой точностью [9].

Использование магнитной жидкости открывает возможность для активной генерации капель с помощью влияния внешнего магнитного поля [10]. Феррожидкость представляет собой коллоидную систему, состоящую из ферро- или ферромагнитных однодоменных частиц, покрытых поверхностно-активными веществами (ПАВ) и диспергированных в жидкости-носителе [11]. Магнитные коллоиды в эмульсиях могут выступать как в качестве дисперсной фазы [12], так и непрерывной [13].

На данный момент встречаются работы, в которых исследуются немагнитные объекты, погруженные в магнитную среду. Чаще всего для этого используют твердые тела, например сферы, не обладающие магнитными свойствами [14, 15].

Манипулирование жидкими немагнитными объектами рассматривается в работе [16], где изучается влияние однородного магнитного поля на гидродинамику и неустойчивость немагнитных включений (пузырьков и капель), всплывающих в зазоре, заполненном магнитной жидкостью. В работе

[17] во внешнем магнитном поле исследовалось поведение немагнитной капли масла в магнитной жидкости в микрокувете. Авторы работы [18] продемонстрировали магнитофоретический контроль капель воды в объемной феррожидкости на основе углеводородного масла, который основан на использовании единого магнитного поля, приводящего все капли в движение. Манипулирование каплями воды в магнитной жидкости в присутствии неоднородного магнитного поля в микрофлюидном устройстве также описывается в работе [19], где показано влияние магнитного поля, диаметра капель и скорости потока МЖ на перемещение капель и их слияние с совместно текущим водным потоком.

В настоящий момент ведутся исследования множества эмульсий на основе магнитных жидкостей, получаемых в микроканалах, благодаря которым открывается возможность адресной доставки лекарств с помощью бесконтактного магнитного манипулирования [20].

Целью настоящей работы является исследование динамики немагнитных и магнитных эмульсий в стеклянных микроканалах.

Для этого были самостоятельно изготовлены стеклянные микрофлюидные чипы с конфигурацией «фокусировка потока» для производства одинарных и двойных многофазных систем. Получены немагнитные прямые, обратные и двойные («вода в масле») эмульсии и магнитные прямые эмульсии. Исследованы зависимости размеров формирующихся капель минерального масла в магнитной жидкости, выступающей в качестве непрерывной среды, от расхода МЖ а также впервые рассмотрено влияние горизонтального смещения кольцевого магнита относительно разъема подачи дисперсной фазы на объем формирующихся капель.

Проведенные исследования открывают возможность организации бесконтактного контроля размера капель, который может быть использован в газовых счетчиках и дозаторах в микрофлюидике.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование капельных течений в микрофлюидных чипах проведено на экспериментальной установке, внешний вид и блок-схема которой представлена на рис. 1а и 1б, соответственно.

Микрофлюидный чип 1 помещается соосно кольцевому постоянному магниту 2, который состоит из сплава неодима, бора и железа (NdFeB). Двухканальный шприцевой насос 3,4 осуществляет подачу в устройство непрерывной и дисперсной фазы. Управление системой подачи жидкости/газа, а также съемка на цифровой микроскоп (Микмед 5.0) 5 в проходящем свете осветителя 6 происходит при помощи компьютера 7. Полученные результаты, предающиеся на компьютер, обрабатываются в программе NI LabView для вычисления площади

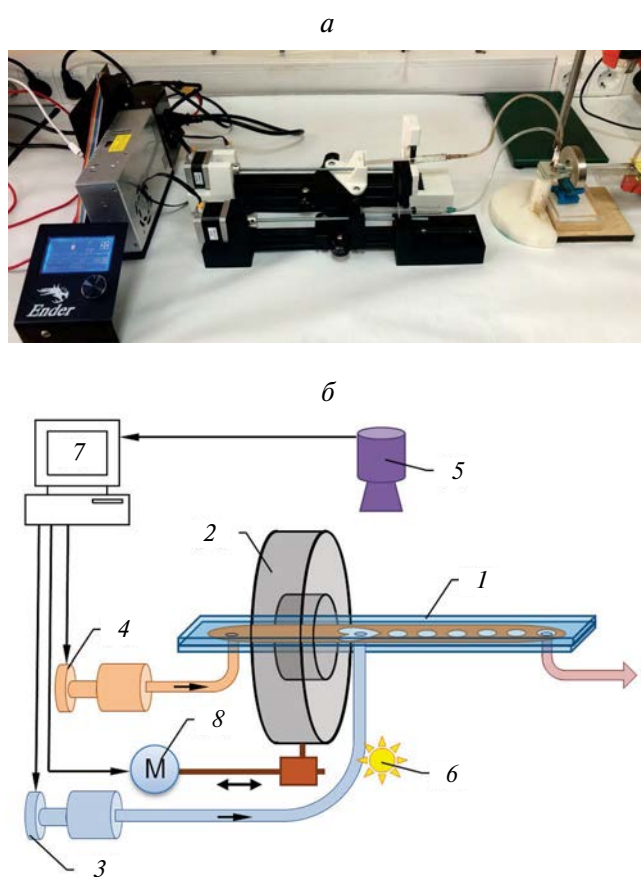


Рис. 1. Экспериментальная установка: внешний вид (а); блок-схема (б): 1 — микрофлюидное устройство, 2 — кольцевой постоянный магнит, 3,4 — шприцевой насос, 5 — цифровой микроскоп, 6 — осветитель, 7 — компьютер, 8 — мехатронный привод.

включения, которая пересчитывается в объем путем ее умножения на толщину микроканала. Движение магнита 2 по горизонтали относительно разъема подачи дисперсной фазы канала обеспечивалось мехатронным приводом 8.

В работе использовались микрофлюидные чипы для производства одиночных (рис. 2а) и двойных эмульсий (рис. 2б) с конфигурацией «фокусировка потока», изготовленных по технологии сэндвич-структур «стекло-Parafilm®-стекло» [21]. Толщина микроканала представленных устройств составляет 0.13 мм.

В проведенных исследованиях использовались два кольцевых постоянных неодимовых магнита с различной геометрией (Магнит1: внешний диаметр — 60 мм, внутренний диаметр — 24 мм и высота — 10 мм, максимальное значение напряженности магнитного поля 214 кА/м и Магнит2: внешний диаметр — 50 мм, внутренний диаметр — 25 мм и высота — 5 мм, максимальное значение напряженности магнитного поля 85 кА/м). Моделирование области

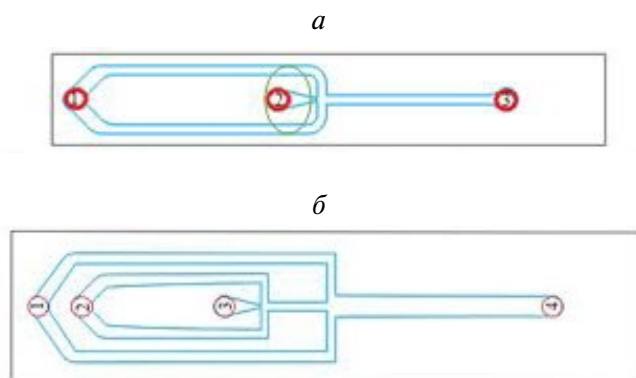


Рис. 2. Конфигурация микрофлюидных устройств: чип для одиночных эмульсий (а): 1 — коннектор для подачи непрерывной фазы, 2 — коннектор для подачи дисперсной фазы, 3 — выходной коннектор; чип для двойных эмульсий (б): 1 — коннектор для подачи внешней фазы. Зеленым цветом выделена область магнитной левитации при нулевом положении кольцевого магнита, 2 — коннектор для подачи средней фазы, 3 — коннектор для подачи внутренней фазы, 4 — выходной коннектор.

«магнитного вакуума» для используемых кольцевых магнитов изображено на рис. 3.

В работе для получения прямых и обратных одиночных эмульсий использовали минеральное масло, с плотностью $\rho = 841 \text{ кг/м}^3$ и вязкостью $\eta = 17 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, и 5%-ный водный раствор пищевого красителя E133 синего цвета. Двойная эмульсия типа «вода/масло/вода» состояла из внешней фазы — 5%-ного водного раствора красного красителя E129 с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ) Tween 80 5%, средней фазы — минерального масла с добавлением ПАВ Span 80 3%; и внутренней фазы — 5%-ного водного раствора синего красителя E133. Также часть микроканала обрабатывалась гидрофобным покрытием FTORSIC CF.

Далее в работе использовались образцы феррожидкостей на водной основе, произведенных в Юго-Западном государственном университете (ЮЗГУ). В качестве дисперсной фазы использовался магнетит Fe_3O_4 . Стабилизатором являлась олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Размер частиц магнитной жидкости с учетом ПАВ составляла $\approx 12 \text{ нм}$. Измерения физических параметров исследуемых образцов МЖ

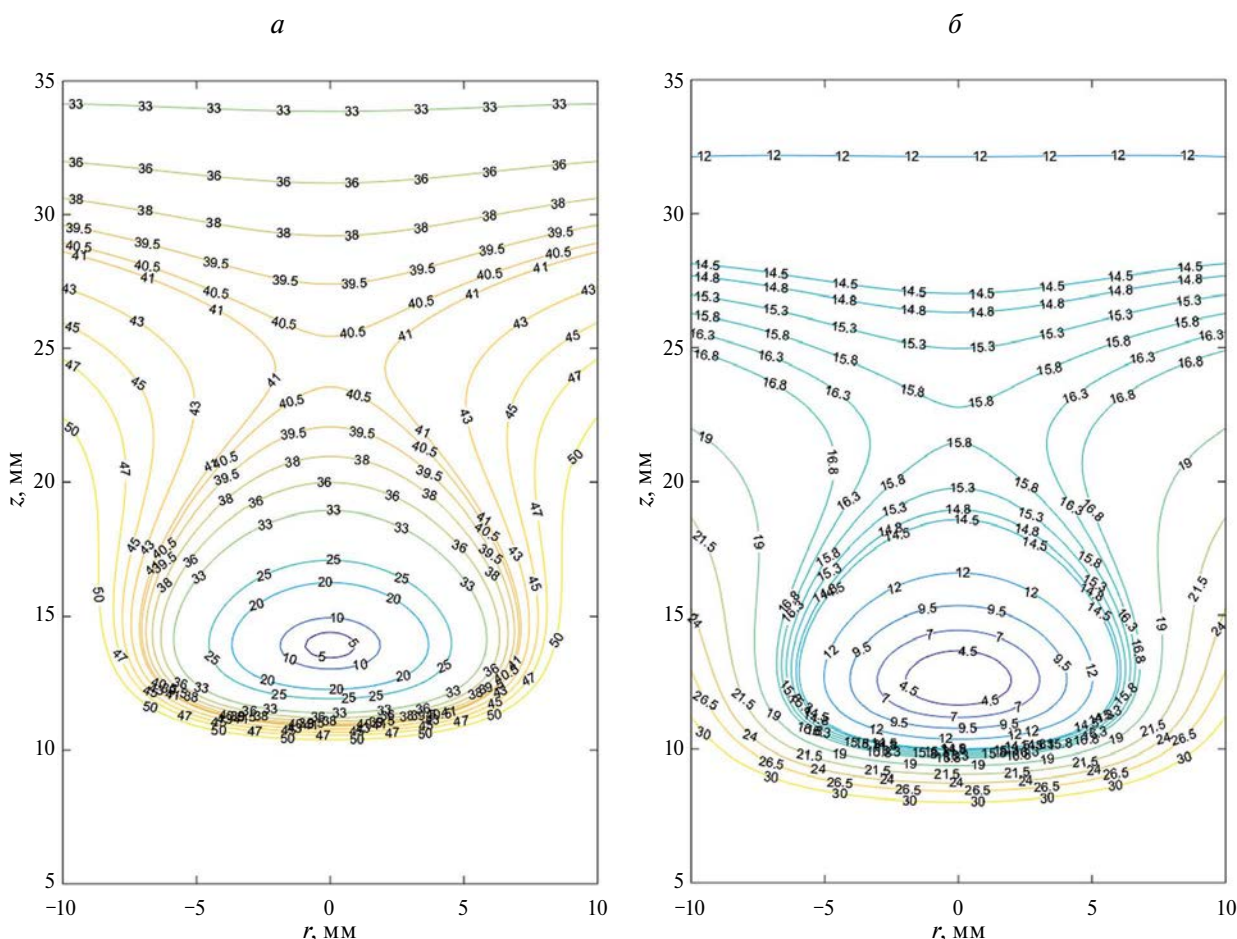


Рис. 3. Пространственное распределение изолиний модуля напряженности неоднородного магнитного поля в Декартовой системе координат, центром которой является центр симметрии магнита: для Магнита1 (а); для Магнита2 (б).

проводили по методикам и на установках, разработанных в лаборатории наномасштабной акустики ЮЗГУ. Характеристики исследуемых образцов МЖ указаны в табл. 1.

Таблица 1. Физические характеристики исследуемых образцов МЖ.

Параметры МЖ	МЖ-1	МЖ-2
Жидкость-носитель	вода	
Плотность ρ , кг/м ³	1082.0	1056.0
Объемная концентрация φ , %	2.12	1.47
Вязкость η , мПа·с	2.15	1.65
Намагниченность насыщения M_s , кА/м	11.0	6.98

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Стенки стеклянного микрофлюидного устройства обладают хорошим смачиванием, капельное течение отмечается при приготовлении прямой эмульсии «масло в воде» (рис. 4а). В обратном случае наблюдается струйное течение воды в масле (рис. 4б) [22]. На рис. 4в изображена попытка получения двойной эмульсии. Однако в данном случае не удалось осуществить

формирование среднего слоя капли в итоге получилось струйное течение масла в воде с каплями воды внутри.

В микроканале с конфигурацией, изображенной на рис. 2а, получены капли минерального масла в образцах магнитной жидкости МЖ-1 и МЖ-2 на основе воды — прямая магнитожидкостная эмульсия. В образцы магнитных коллоидов добавлялось ПАВ Tween 80 с массовой долей 5 %.

Контроль размера капель осуществлялся посредством изменения скорости потока непрерывной фазы ($q_1 = 0.74, 1.10, 1.47$ и 1.84 мкл/с, скорость потока дисперсной фазы оставалась постоянной $q_2 = 0.04$ мкл/с) и магнитного «зума» кольцевых магнитов, перемещающихся горизонтально относительно разъема подачи дисперсной фазы на расстоянии $+1, 0, -1, -2, -3, -4$ и -5 мм. Нулевое положение магнита соответствует зоне введения дисперсной фазы в область магнитного вакуума (область, отмеченная зеленым цветом на рис. 2а).

Рис. 5 иллюстрирует образование капель минерального масла в МЖ-1 при разных скоростях расхода

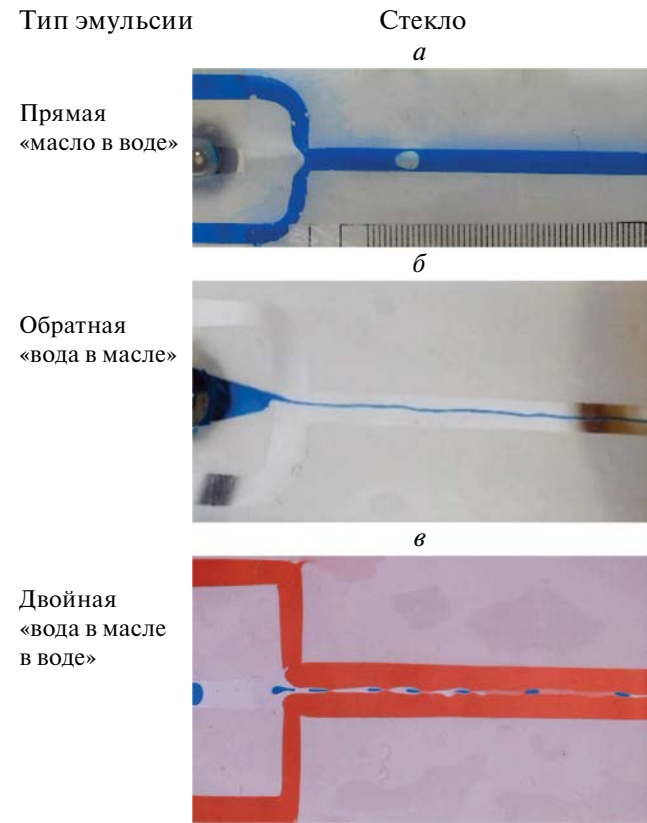


Рис. 4. Эмульсии в микроканалах: одиночная прямая эмульсия (а); одиночная обратная эмульсия (б); двойная эмульсия «вода/масло/вода» [22] (в).

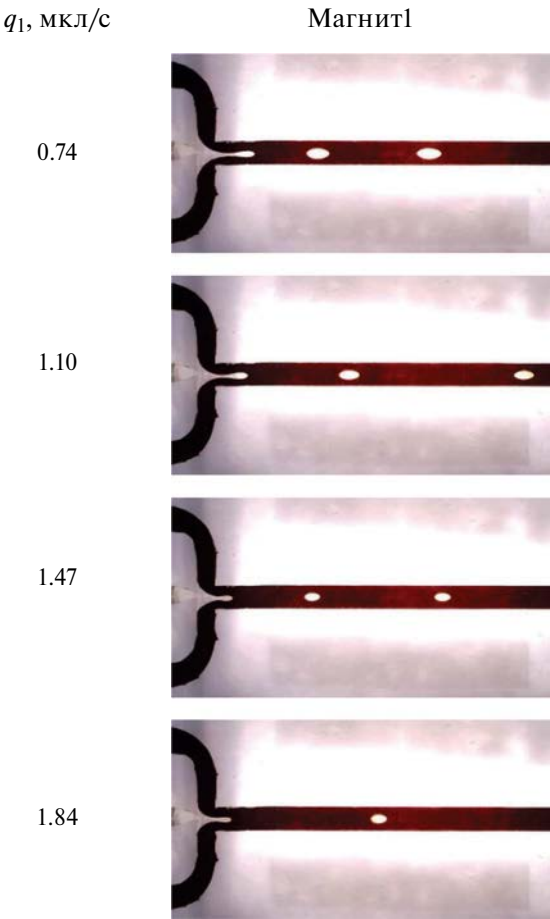


Рис. 5. Динамика капель минерального масла в образце магнитной жидкости МЖ-1 при различных скоростях подачи непрерывной фазы q_1 под действием магнитного поля кольцевого Магнита1, находящегося в нулевом положении относительно разъема подачи дисперсной фазы в микроканал.

непрерывной магнитной в магнитном поле Магнита1, находящегося в нулевом положении. Видно, что с увеличением расхода магнитной жидкости размер немагнитных включений постепенно уменьшается. Капли масла имеют форму эллипса из-за действия внешнего магнитного поля на магнитную жидкость. Аналогичные результаты были получены при использовании Магнита2.

На рис. 6 представлены зависимости объема капли минерального масла от скорости подачи образца магнитной жидкости МЖ-1 и горизонтального смещения кольцевых магнитов вдоль оси микроканала.

Из графиков на рис. 6а наблюдается уменьшение размера дисперсий при увеличении скорости потока магнитной жидкости. Это объясняется тем,

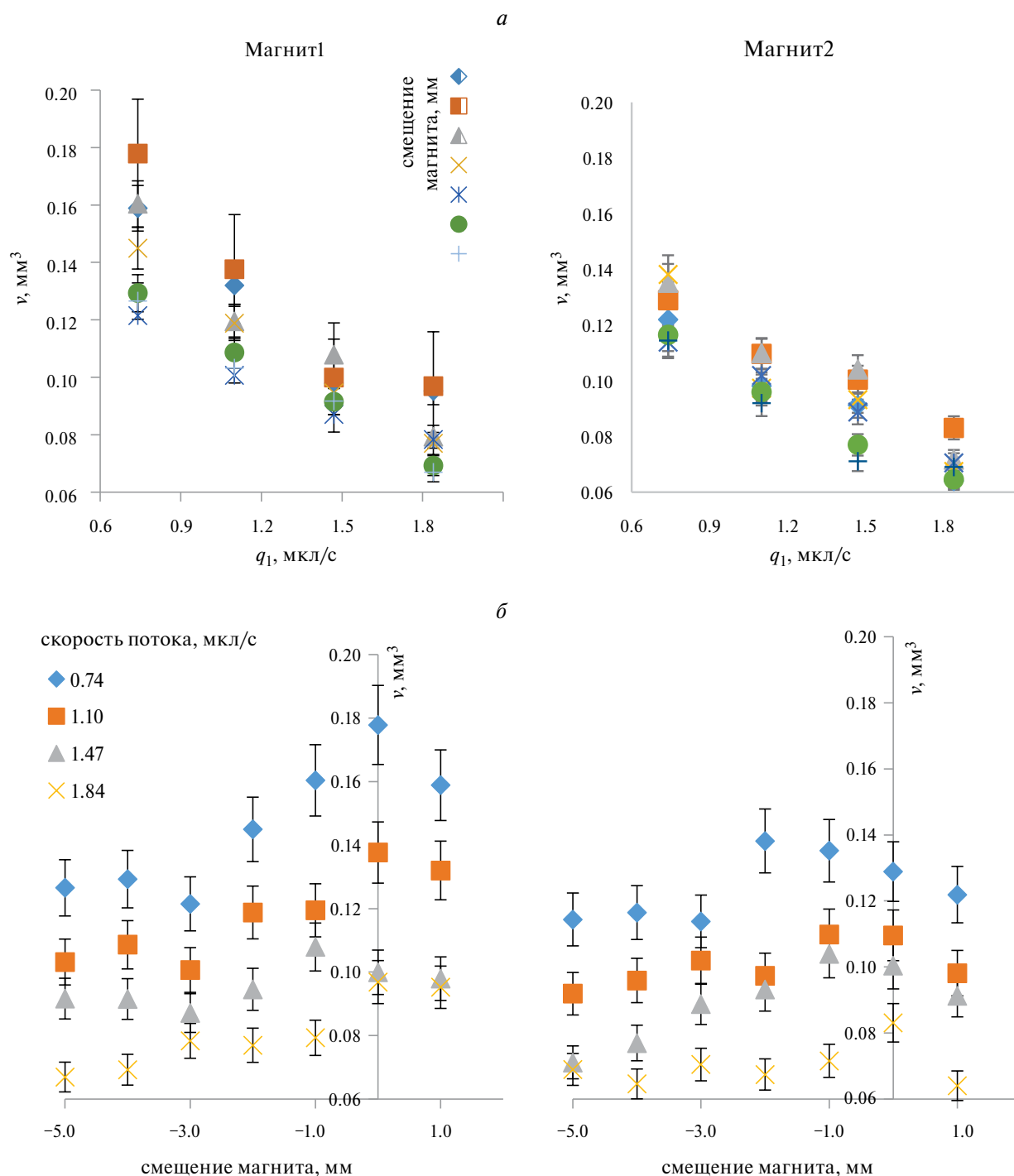


Рис. 6. Зависимости объема капель масла в микрофлюидном чипе: от скорости потока магнитной жидкости МЖ-1 (а); от перемещения магнитов (б).

что на более ранний отрыв капли, а, следовательно, и уменьшение ее объема влияет увеличение давления струй МЖ на поток масла [23].

Из рис. 6б следует, что максимального объема отрывающихся капель можно добиться при нулевом положении Магнита1, так как зона смешения фаз соответствует области максимального значения напряженности магнитного поля, где на процесс формирования включения действует максимальная пондеромоторная сила, которая придает капле дополнительное ускорение и за время сужения и отрыва капли образуется включение большего объема. При смещении из нулевого положения Магнита1 относительно разъема подачи дисперсной фазы горизонтально зона смешивания также смещается в область с меньшим градиентом и значением напряженности магнитного поля, что влияет на уменьшение размера капель.

Наибольший объем дисперсий масла для Магнита2 достигается при его положении -1 мм. В данном случае область с максимальным значением напряженности магнитного поля располагается на 1 мм ближе к зоне введения дисперсной фазы, чем в случае использования Магнита1. Последующее перемещение магнита влево или вправо снижает размер немагнитных включений.

Для менее концентрированного образца магнитной жидкости МЖ-2 удалось добиться капельного потока при только максимальной скорости потока 1.84 мкл/с. Графики зависимости объема капель от смещения магнитов показаны на рис. 7.

В данном случае наибольший объем капель масла образовывался при максимальном удалении магнитов от коннектора подачи дисперсной фазы

в микрофлюидное устройство. По мере его приближения наблюдалось постепенное уменьшение размеров немагнитных включений. Отличие зависимостей, показанных на рис. 6б от зависимостей на рис. 7 объясняется тем, что на рис. 7 представлены результаты с использованием малоконцентрированного образца МЖ-2 (см. таблицу 1). Поэтому перемещение магнита и вклад пондеромоторных сил оказывает меньшее влияние по сравнению с влиянием гидродинамических сил.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены многофазные немагнитные и магнитные системы в микроканалах с конфигурацией «фокусировка потока», которая является оптимальной для изучения микропотоков различных несмешивающихся веществ.

Показано образование одиночных прямых и обратных эмульсий, а также двойных эмульсий типа «В/М/В» в стеклянных микрофлюидных чипах, стенки которого обладают хорошей смачиваемостью.

Получены зависимости размеров формирующихся капель масла в образцах магнитных жидкостей на основе воды от скорости потока непрерывной магнитной фазы и смещения магнита относительно разъема подачи дисперсной фазы горизонтально вдоль оси канала.

Размеры генерируемых капель уменьшаются по мере увеличения скорости потока магнитной жидкости для всех комбинаций магнитного поля и концентраций образцов МЖ. Горизонтальное смещение магнитов вдоль оси микроканала также влияет на размеры немагнитных включений.

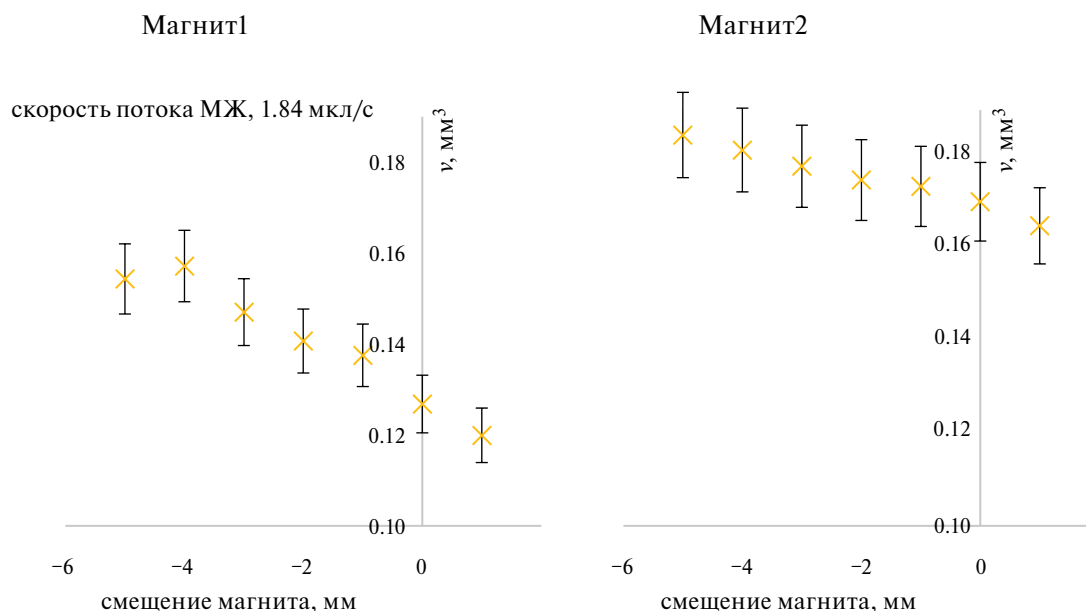


Рис. 7. Зависимости объема капель минерального масла от перемещения магнитов для образца магнитной жидкости МЖ-2.

Представленные результаты объясняются возникновением неустойчивостей межфазной границы «масло-магнитная жидкость» под воздействием неоднородного магнитного поля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-00309 (<https://rscf.ru/project/24-22-00309/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han W., Chen X. // J. Brazil. Soc. Mech. Sci. Eng. 2021. V. 43. No. 5. P. 247.
2. Ren K., Zhou J., Wu H. // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. No. 11. P. 2396.
3. Bremond N., Bibette J. // Soft Matter. 2012. V. 8. No. 41. P. 10549.
4. Seemann R., Brinkmann M., Pfohl T. et al. // Rep. Progr. Phys. 2011. V. 75. No. 1. Art. No. 016601.
5. Baret J.C. // Lab on a Chip. 2012. V. 12. No. 3. P. 422.
6. Shui L., Eijkel J.C.T., Van den Berg A. // Adv. Coll. Interface Sci. 2007. V. 133. No. 1. P. 35.
7. Nakashima T., Shimizu M., Kukizaki M. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2000. V. 45. No. 1. P. 47.
8. Mason T.G., Bibette J. // Langmuir. 1997. V. 13. No. 17. P. 4600.
9. Zhao Z., Wang Z., Li G. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. No. 31. Art. No. 2103339.
10. Zhang Y., Nguyen N.T. // Lab on a Chip. 2017. V. 17. No. 6. P. 994.
11. Розенцвейг Р.Е. Феррогидродинамика. М.: Мир. 1989. 240 с.
12. Liang D., Ma P., Zhu C. et al. // IEC Res. 2019. V. 58. No. 41. P. 19226.
13. Dunne P., Adachi T., Dev A.A. et al. // Nature. 2020. V. 581. No. 7806. P. 58.
14. Toussaint R., Akselvoll J., Helgesen G. et al. // Phys. Rev. 2004. V. 69. Art. No. 011407.
15. De Gans B., Duin N., Van den Ende D. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 2032.
16. Bashtovoi V., Kovalev M., Reks A. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289. P. 350.
17. Диканский Ю.И., Закиян А.Р. // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 8. С. 8; Dikansky Yu.I., Zakinyan A.R. // Tech. Phys. 2010. V. 55. No. 8. P. 1082.
18. Katsikis G., Breant A., Rinberg A. et al. // Soft Matter. 2018. V. 14. No. 5. P. 681.
19. Banerjee U., Mandal C., Jain S.K. // Proc. 46th National Conf. FMFP (Coimbatore, 2019). P. 1.
20. Huang X., Saadat M., Bijarchi M.A. et al. // Chem. Eng. Sci. 2023. V. 270. Art. No. 118519.
21. Соколов Е.А., Калюжная Д.А., Васильева А.О., и др. // Изв. ЮЗГУ Сер. тех. и технол. 2022. Т. 12. № 1. С. 118.
22. Kalyuzhnaya D., Sokolov E., Vasilyeva A. et al. // Fluids. 2023. V. 8. No. 2. Art. No. 42.
23. Рыполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.

Formation and dynamics of droplets in a magnetic fluid in microchannels in an inhomogeneous magnetic field of ring magnet

D.A. Kalyuzhnaya¹, E.A. Sokolov¹, G.A. Zhukov¹, P.A. Ryapolov¹, *

¹Southwest State University, Kursk, Russia

*e-mail: r-piter@yandex.ru

We studied the dynamics of non-magnetic droplets in magnetic liquids in microchannels with a “flow focusing” configuration under the action of an inhomogeneous magnetic field of an annular magnet. Two types of multiphase systems were studied: non-magnetic emulsions “oil in water”, “water in oil”, as well as “water in oil in water” and magnetic direct emulsions in which the magnetic liquid was used as a continuous phase. The dependences of the sizes of the generated non-magnetic inclusions on the flow rate of the continuous magnetic phase and the displacement of the magnetic field source relative to the dispersed phase supply connector horizontally along the channel axis are obtained.

Keywords: microfluidics, emulsion, wall wettability, microfluidic chip, droplet dynamics, magnetic fluids.

УДК 532.5

К ПРОБЛЕМЕ МАГНИТОИНДУЦИРОВАННЫХ ЦИРКУЛЯЦИЙ В ТРОМБИРОВАННЫХ КАНАЛАХ

© 2024 г. А. Ю. Мусихин¹*, А. Ю. Зубарев¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: antoniusmagna@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Разработана теоретическая модель и метод ее аппроксимационного анализа для изучения циркуляционных течений, возникающих в канале с неоднородным переменным вращающимся магнитным полем. В этом канале находится немагнитная жидкость, в которую инжектируется облако феррожидкости, частицы которой распределены по Гауссовому закону вдоль канала. Предполагается, что правый конец канала блокирован, чтобы моделировать тромбированный сосуд. Главная цель исследования заключается в развитии научной основы для повышения эффективности транспорта тромболитических препаратов в тромбированных кровеносных сосудах с помощью магнитного воздействия.

Ключевые слова: магнитная жидкость, осциллирующее магнитное поле, магнитоиндуцированные течения, тромб

DOI: 10.31857/S0367676524100177, **EDN:** DSIYH

ВВЕДЕНИЕ

Тромбоз сосудов — серьезное, трудно поддающееся лечению и часто приводящее к летальному исходу заболевание. Основным методом лечения тромбоза является введение специальных препаратов (тромболитиков) для растворения тромбов и восстановления кровотока. Однако внутри тромботических сосудов, где кровоток остановлен, распространение тромболитических препаратов возможно только путем диффузии. Многообещающий метод решения этой проблемы был предложен и запатентован в работах [1,2]. Метод основан на введении наноразмерных магнитных частиц, растворенных в ферромагнитной жидкости [3–6], в тромботические сосуды. Затем на это место воздействует переменное магнитное поле, генерируемое внешним электромагнитом. Под воздействием этого поля частицы начинают двигаться в направлении вращения и поступательного движения, передавая движение жидкости-носителя. Это приводит к появлению циркулирующего тока в кровеносных сосудах, который способствует смешиванию жидкости-носителя с вводимым тромболитическим средством. В результате доставка препарата к месту тромбоза становится более эффективной.

Одним из важных аспектов, которые требуют дальнейшего изучения, является влияние тромба на генерируемые течения в бесконечно длинном канале с каплей феррожидкости в зависимости

от конфигурации внешнего магнитного поля. В существующих теоретических моделях [2,7,8] этот аспект не был учтен. В работах [7,8] мы провели теоретический анализ течений в системах со сферическими частицами, которые подвергаются воздействию сильно неоднородного вращающегося поля. Экспериментально было показано, что эти течения могут возникать в системах с большим градиентом напряженности поля и пространственно неоднородным распределением частиц [10].

Мы в данной работе представляем теоретическую модель циркуляционного течения, которое возникает внутри канала, моделирующего кровеносный сосуд. В канале находится жидкость без магнитных свойств (с вязкостью воды), в которой рядом с тромбом содержится облако феррожидкости с пространственно неоднородным распределением магнитных частиц. Цель работы — изучить влияние конфигурации магнитного поля на течения в канале, а также рассмотреть другую реологию несущей среды. Воздействие на систему переменного градиентного поля обеспечено приложенными к каналу двух соленоидов, работающих по разным тригонометрическим законам. Исследования, проведенные в данной работе и в [7,8,9], позволят определить оптимальную конфигурацию магнитного поля и других физических характеристик системы для практического применения магнитного метода интенсификации растворения тромба.

ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для упрощения математических вопросов мы будем использовать модель полубесконечной плоской щели вместо цилиндрического канала. В этой модели щель заполнена немагнитной ньютоновской жидкостью. Важно отметить, что переход к цилиндрическому каналу не создает серьезных трудностей, но усложняет вычисления и затрудняет их понимание. На рис. 1 показана модельная система, которую мы исследуем. Правый конец щели закрыт непроницаемой стенкой, которая моделирует тромб. Вблизи стенки в щели находится облако растворимой феррожидкости

Здесь мы рассмотрим пример неоднородного вращающегося магнитного поля, создаваемого двумя соленоидами, как показано на рис. 1, варьируя конфигурацию по сравнению с [8].

Предполагается, что расстояние от оси щели до соленоидов много больше толщины щели l и характерного размера облака. Вязкость несущей жидкости вне облака и эффективная вязкость среды внутри облака феррожидкости практически одинаковы. Эта оценка точна, если объемная концентрация частиц в капле не превышает всего 1 %. В нулевой момент времени начальная концентрация частиц полагается равной $\Phi_0(x, z)$. Самый простой подход к упрощению вычислений — использование двумерной модели, в которой все физические величины зависят от времени, координат z и x . Наконец, мы предполагаем, что магнитное поле достаточно сильное, чтобы позволить зеemannовскому энергетическому взаимодействию между каждой наночастицей и полем быть намного выше, чем тепловая энергия системы. Следовательно, мы упустим из виду броуновское вращение частиц.

Если предположить, что соленоиды создают неоднородное переменное поле с частотой ω , то суммарное поле в точке x и z будет иметь вид:

$$H_x = H_{01x}(x, z)\cos\omega t - H_{02x}(x, z)\sin\omega t, \quad (1)$$

$$H_z = H_{01z}(x, z)\cos\omega t - H_{02z}(x, z)\sin\omega t.$$

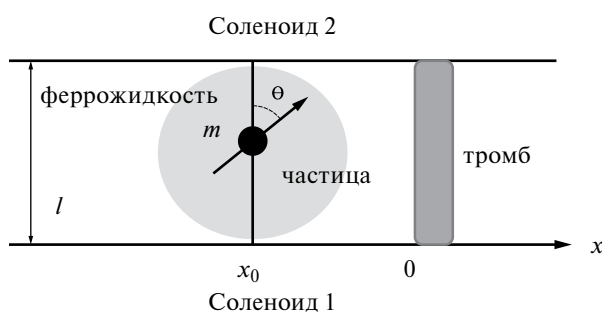


Рис. 1. Иллюстрация рассматриваемой системы. Расстояния от соленоидов до центра облака одинаковые.

Здесь H_{01}, H_{02} — амплитуды полей, создаваемых соленоидами с номерами 1—2 на рис. 1. Формула (1) означает, что северный полюс соленоида 1 находится напротив северного полюса соленоида 2. Соленоиды создают переменные поля, колеблющиеся по разному гармоническому закону. Амплитуды H_{01}, H_{02} могут быть определены из стандартных результатов расчетов полей, генерируемых соленоидами. Явные соотношения для них даны в Приложении.

В приближении механики сплошной среды уравнение течения жидкости с феррочастицами может быть записано в виде (см., например, [12,13]):

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \Delta v_x + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma + F_x,$$

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \Delta v_z - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \Gamma + F_z, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} v_x + \frac{\partial}{\partial z} v_z = 0, \quad \Gamma = \mu_0 M \Phi (H_z \sin\theta - H_x \cos\theta).$$

Здесь $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа, Γ — момент магнитных сил, действующих на единичный объем жидкости, θ — угол между направлением магнитного момента $\vec{m}$ частицы и осью Oz , проиллюстрированной на рис. 1; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$ — магнитная проницаемость вакуума; M — намагниченность материала частицы; $\vec{F} = \mu_0 \Phi (\vec{M} \cdot \nabla) \vec{H}$ — пондеромоторная сила, действующая на единичный объем жидкости в неоднородном магнитном поле $\vec{H}$; $\vec{M} = \vec{m}/V_p$, $M = |\vec{M}|$; V_p — объем частицы. Величина $\frac{1}{2} \Gamma'$ в (1) — антисимметричное напряжение, возникающее в феррожидкости из-за действия момента сил Γ [12,13].

Граничные условия для уравнения (1) запишутся как:

$$v_x = v_z = 0 \text{ при } z = 0, l,$$

$$v_x, v_z \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow \infty, \quad (3)$$

$$v_x, v_z = 0 \text{ при } x = 0.$$

В рамках «не броуновского приближения» уравнение для угла θ представим в виде [13]

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) - \frac{1}{6\eta\Phi} \Gamma. \quad (4)$$

Расчеты [10,11] показывают, что для реалистических условий слагаемое $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right)$ в (4) мало по сравнению с двумя другими. Очевидно, по порядку величины будет выполняться отношение $\frac{\partial \theta}{\partial t} \sim \omega$. Тогда, из (4) получаем оценку $\Gamma \sim 6\eta\Phi\omega$. Учитывая, что характерный размер облака, инжескированного в канал, в поперечном к его оси направлении не может

быть больше соответствующего размера канала l , производная $\frac{\partial}{\partial z} \Gamma$ может быть оценена так $\frac{\partial}{\partial z} \Gamma \sim \Gamma/l$. В экспериментах как правило $\omega \sim 10\text{с}^{-1}$, для оценки вязкости несущей жидкости учтем, что она примерно равна вязкости воды $\eta \sim 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Необходимо здесь отметить, что в рамках предлагаемого подхода учет неньютоновости крови потребует более громоздких численных расчетов, поэтому это будет рассматриваться в перспективных исследованиях. Кровеносные сосуды, вероятнее всего, подвержены риску тромбирования, если они имеют диаметр порядка нескольких миллиметров. Таким образом, по порядку величины $\frac{\partial}{\partial z} \Gamma \sim 6\eta\Phi\omega/l \sim 60\Phi\text{Па/м}$. Очевидно, в продольном к оси канала направлении размер облака может быть больше, чем толщина канала, следовательно, должно выполняться условие $\frac{\partial}{\partial x} \Gamma < \frac{\partial}{\partial z} \Gamma$.

Оценим сейчас величину плотности пондеромоторной силы F . В медико-биологических приложениях как правило используются частицы окислов железа — магнетита или маггемита. Их преимущества: доступность, достаточно высокие магнитные характеристики и, главное, биосовместимость. Для этих частиц намагниченность насыщения материала $M \sim 5 \cdot 10^5 \text{ А/м}$ (см., например, [14]). В экспериментах обычно используются поля с напряженностью $H \sim 5 \cdot 10^4 \text{ А/м}$. Характерный линейный масштаб изменения поля в области облака феррожидкости по порядку величины определяется ее расстоянием а до соленоидов. Учтя, что эти соленоиды должны находиться вне тела пациента, можно допустить, что это расстояние будет порядка десяти сантиметров. Отсюда $F \sim 4\pi \cdot \Phi \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^4/10^{-1} \text{ Па/м} \sim 10^5 \text{ Па/м}$. Тогда плотность пондеромоторной силы F для типичных ситуаций получается намного больше плотности сил $\frac{\partial}{\partial x} \Gamma$, $\frac{\partial}{\partial z} \Gamma$ антисимметричных напряжений. Поэтому эти слагаемые можно не учитывать в уравнениях (2).

По порядку величины характерное время инерционной релаксации жидкости в щели шириной l может быть оценено как $l^2\rho/\eta$. Для жидкости со свойствами, близкими к свойствам воды, заполняющей щель с шириной $l \sim 1\text{—}2 \text{ мм}$ (что соответствует диаметру кровеносных сосудов, чье тромбирование опасно для здоровья и жизни человека) это время порядка 1с . Поэтому здесь мы пренебрежем коротким периодом инерционного перехода от состояния покоя жидкости к ее течению, пренебрегая в (2) производной $\frac{\partial v_i}{\partial t}$.

Учитывая все вышесказанные приближения, уравнения течения в канале запишем в квазистационарном виде

$$-\nabla p + \eta \Delta \vec{v} + \vec{F} = 0, \quad \text{div } \vec{v} = 0 \quad (5)$$

с граничными условиями (3).

Плотность пондеромоторной силы $\vec{F}$ можно записать как:

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \mu_0 \Phi (\vec{M} \cdot \nabla) \vec{H} = \\ &= \mu_0 \Phi M \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \right) \vec{H}. \end{aligned} \quad (6)$$

Из уравнения (4) с учетом явного вида магнитного момента Γ , приведенного в (2), получается, что по порядку величины характерное время τ_θ релаксации угла θ должно быть оценено так: $\tau_\theta \sim \eta/\mu_0 M H$. Подставляя сюда записанные выше оценки для η , M и H , получаем $\tau_\theta \sim 10^{-6} \text{ с}$. При частоте поля $\omega \sim 10\text{с}^{-1}$, время τ_θ намного меньше периода поля $2\pi/\omega$. Тогда можно считать, что в любой момент времени вектор $\vec{M}$ почти параллелен вектору $\vec{H}$. Это дает возможность использовать следующую аппроксимационную форму формулы (6):

$$\vec{F} = \mu_0 \Phi (\vec{M} \cdot \nabla) \vec{H} = \mu_0 \Phi M \left(\frac{H_x}{H} \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \frac{H_z}{H} \frac{\partial}{\partial z} \right) \vec{H}, \quad (7)$$

$$H = \sqrt{H_x^2 + H_z^2}.$$

Далее удобно записать функцию тока Ψ так что

$$v_x = \frac{\partial}{\partial z} \Psi, \quad v_z = -\frac{\partial}{\partial x} \Psi. \quad (8)$$

Отметим, что при таком виде записи компонент скорости $\vec{v}$, условие несжимаемости $\text{div } \vec{v} = 0$ выполняется автоматически.

Взяв ротор от обеих частей первых двух уравнений (2) и имея ввиду (7), а также уравнение $\text{rot } \vec{H} = 0$, после нетрудных выкладок получаем

$$\begin{aligned} \Delta^2 \Psi &= G(x, z, t), \\ G(x, z, t) &= \frac{\mu_0 M}{\eta} \left[\frac{\partial}{\partial z} H \cdot \frac{\partial}{\partial x} \Phi - \frac{\partial}{\partial x} H \cdot \frac{\partial}{\partial z} \Phi \right], \quad (9) \\ \Delta^2 &= \frac{\partial^4}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4}{\partial x^2 \partial z^2} + \frac{\partial^4}{\partial z^4}. \end{aligned}$$

Граничные условия (3) перепишем так:

$$\begin{aligned} z=0, l \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0, \\ x=0 \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0, \\ x \rightarrow \infty \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= \frac{\partial \Psi}{\partial z} \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Последнее условие (10) вместе с соотношением $\frac{\partial \Psi}{\partial x} = 0$ при $z=0, l$ говорит, что на границах канала функция тока Ψ не зависит от продольной координаты x , т. е. равна константе. Так как заданное значение

этой величины не имеет физического смысла, тогда занулим его. Это условие может быть переписано как

$$z = 0, l \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0; \quad x \rightarrow \infty \quad \Psi \rightarrow 0. \quad (11)$$

В работе [7] продемонстрировано, что для изучаемых систем характерное время магнитофоретического передвижения магнитных наночастиц с диаметром 15–20 нм на дистанции, сравнимые с шириной канала, составляет порядка 140 часов, что намного превышает времена, представляющие интерес с точки зрения транспортировки тромболитиков. Диффузионное передвижение частиц на эти дистанции тоже требует около ста часов. Исходя из этого, далее мы будем считать, что объемная концентрация Φ частиц со временем не изменяется и равна начальному значению.

Формула (9) содержит производные четвертого порядка от функции Ψ по координатам. Точные аналитические решения такого рода уравнений пока не известны. Численное же решение также сталкивается с трудно преодолимыми сложностями; надежные программы решения таких уравнений нам не известны. Поэтому в этой работе будем использовать идею метода склеивания асимптотического разложения, смысл которого заключается в склеивании решений (9–11), получаемых в различных участках течения в канале.

Сначала рассмотрим участок канала далеко от тромба, на расстояниях, сильно превышающих ширину l канала и характерный размер облака феррожидкости. На этом участке линейный масштаб изменения скорости течения вдоль продольной оси x намного превышает изменение в поперечном направлении вдоль оси z . Поэтому формулу (9) с граничными условиями (11) запишем в виде

$$\frac{\partial^4}{\partial z^4} \Psi = G(x, z, t), \quad (12)$$

$$z = 0, l \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0; \quad x \rightarrow \infty \quad \Psi \rightarrow 0.$$

Запишем решение Ψ_0 этого уравнения:

$$\Psi_0 = J(z) + \frac{1}{6} A z^3 + \frac{1}{2} B z^2, \quad (13)$$

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial z} = I(z) + \frac{1}{2} A z^2 + B z,$$

где

$$J(x, z, t) = \int_0^z \int_0^{z_3} \int_0^{z_2} \int_0^{z_1} G(x, z', t) dz' dz_1 dz_2 dz_3,$$

$$I(x, z, t) = \frac{\partial J}{\partial z} = \int_0^z \int_0^{z_2} \int_0^{z_1} G(x, z', t) dz' dz_1 dz_2, \quad (14)$$

$$A = \frac{12}{l^3} \left[J(l) - \frac{1}{2} I(l) \right], \quad B = \frac{2}{l^2} [I(l) - 3J(l)].$$

Рассмотрим сейчас поведение функции тока Ψ прямо рядом с тромбом, т. е. при $x \rightarrow 0$, для этого разложим функцию Ψ в ряд около точки $x=0$:

$$\Psi = \Psi(0) + \Psi'x + \frac{1}{2} \Psi''x^2 + \dots, \quad (15)$$

здесь штрихи означают производные по x при $x=0$. Граничное условие (10) $\frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0$ при $x=0$ говорит о том, что на «тромбе» функция $\Psi(x=0, z)$ не зависит от координаты z . Поскольку при $z=0, l$ работает граничное условие $\Psi=0$, то это означает, что $\Psi(x=0) = 0$. Условие $\frac{\partial \Psi}{\partial x} = 0$ при $x=0$ означает, что $\Psi' = 0$. Вследствие чего, первым ненулевым слагаемым в разложении (15) будет слагаемое $\frac{1}{2} \Psi''x^2$. Исходя из этого, запишем функцию Ψ в экстраполяционном виде, удовлетворяющей граничным условиям задачи

$$\Psi = \begin{cases} \alpha x^2 \Psi_0(x, z, t), & x^2 < 1/\alpha \\ \Psi_0(x, z, t), & x^2 > 1/\alpha \end{cases} \quad (16)$$

где α — коэффициент, который определяется из условия лучшего соотношения формулы (16) дифференциальному уравнению (9). Данное условие сформулируем следующим образом. Введем функцию

$$L(\alpha) = \int_0^\infty \int_0^l [\Delta^2 \Psi - G(x, z, t)]^2 dz dx \quad (17)$$

и выберем α , дающее минимальное значение L . Идеино такой метод похож на классический вариационный метод Онсагера определения термодинамических функций в жидких кристаллах [15, 16].

Переписем (17) в виде

$$L(\alpha) = \int_0^\infty \int_0^l \left[\alpha \Delta^2 (x^2 \Psi_0) - G(x, z, t) \right]^2 dz dx + \int_0^\infty \int_0^l \left[\Delta^2 \Psi_0 - G(x, z, t) \right]^2 dz dx \quad (18)$$

Из этого получим формулу для определения α , которую можно решить численно:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\alpha} L(\alpha) &= 2\alpha \int_0^\infty \int_0^l \left[\Delta^2 (x^2 \Psi_0) \right]^2 dz dx - \\ &- 2 \int_0^{1/\alpha} \int_0^l G(x, z, t) \Delta^2 (x^2 \Psi_0) dz dx - \\ &- s_1(1/\alpha) + \frac{2}{\alpha} s_2(1/\alpha) - \frac{1}{\alpha^2} s_3(1/\alpha) + \\ &+ \frac{1}{\alpha^2} s_4(1/\alpha) = 0, \\ s_1(x) &= \int_0^l \left[\Delta^2 (x^2 \Psi_0) \right]^2 dz, \end{aligned}$$

$$s_2(x) = \int_0^l G \Delta^2 (x^2 \Psi_0) dz, \quad (19)$$

$$s_3(x) = \int_0^l G^2 dz, \quad s_4(x) = \int_0^l [\Delta^2 \Psi_0 - G(x, z, t)]^2 dz dx.$$

Для примера рассмотрим случай, когда профиль объемной концентрации феррочастиц не зависит от поперечной координаты z и имеет форму распределения Гаусса вдоль оси x :

$$\Phi = \Phi^0 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\sigma^2}\right). \quad (20)$$

где дисперсия σ учитывает характерный размер облака; x_0 — координата его центра (расстояние от центра облака до тромба). Физически распределение (20) может соответствовать случаю, когда в канал внедряется облако растворимой феррожидкости с размером больше, чем ширина канала l ; после внедрения облако немного расплывается вдоль продольной оси x . Тогда

$$\begin{aligned} G(x, z, t) &= \frac{\mu_0 M}{\eta} \left[\frac{\partial}{\partial z} H \cdot \frac{\partial}{\partial x} \Phi \right] = \\ &= -\frac{\mu_0 M}{\eta} \Phi^0 \frac{2(x - x_0)}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\sigma^2}\right) \frac{\partial}{\partial z} H(x, z, t). \end{aligned} \quad (21)$$

Функции J и I , определенные в (14), сейчас имеют форму:

$$\begin{aligned} J(z) &= \\ &= -\frac{\mu_0 M}{\eta} \Phi^0 \frac{2(x - x_0)}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\sigma^2}\right) \int_0^z \int_0^z \int_0^z H dz' dz_1 dz_2, \\ I(z) &= \frac{\partial J}{\partial z} = \\ &= -\frac{\mu_0 M}{\eta} \Phi^0 \frac{2(x - x_0)}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\sigma^2}\right) \int_0^z \int_0^z H dz' dz_1. \end{aligned} \quad (22)$$

Формула (19) с учетом (21) и (22) была решена численно и вычислен коэффициент α . Продольная компонента скорости течения феррожидкости в канале может быть найдена из (16) как

$$v_x = \frac{\partial \Psi}{\partial z} = \begin{cases} \alpha x^2 \frac{\partial \Psi_0(x, z, t)}{\partial z}, & x^2 < \alpha \\ \frac{\partial \Psi_0(x, z, t)}{\partial z}, & x^2 > \alpha \end{cases} \quad (23)$$

Результаты вычислений v_x показаны на рис. 2 и 3. Кривые посчитаны для частот 10 и 20 с^{-1} . Можно обратить внимание на то, что увеличение частоты поля ведет к увеличению скорости течения феррожидкости. На рис. 1 показано, что около тромба (~ 0.011 мм) скорость циркуляции достигает значения 0.09 мкм/с . Далеко от тромба (~ 11 мм) (рис. 3) скорость растет

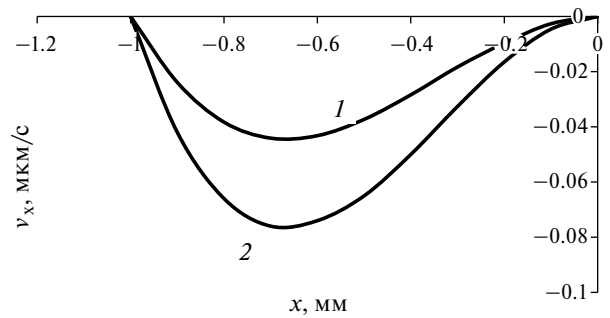


Рис. 2. Продольная компонента скорости v_x в зависимости от координаты x рядом с тромбом ($x = 0$) для различных частот ω при фиксированном $z = l/3$. Кривая 1: $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$; кривая 2: $\omega = 20 \text{ с}^{-1}$. Объемная концентрация частиц в центре капли $\Phi_0 = 0.01$; дисперсия $\sigma = 1$ см; характеристики магнита одинаковы для всех остальных: диаметр $D = 1$ см; ток $I = 8$ А; высота $h = 1$ см; количество витков $N = 10^4$; положение центра облака $x_0 = 1$ мм, ширина канала $l = 2$ мм

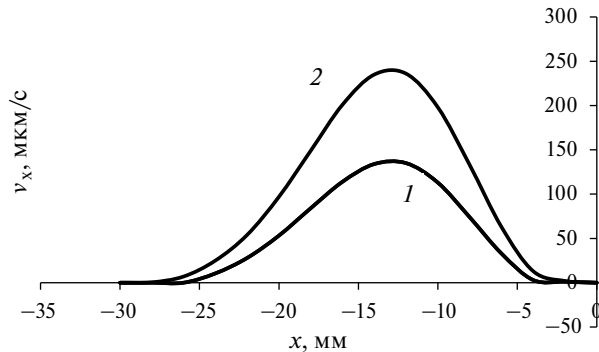


Рис. 3. Продольная компонента скорости v_x в зависимости от координаты x вдали от тромба ($x = 12$ мм) для различных частот ω при фиксированном $z = l/3$. Параметры такие же, как и на рис. 3.

до значений 240 мкм/с . На рис. 4 представлена зависимость скорости течения v_x от поперечной координаты z при фиксированной координате x . Получается, что если посчитать скорость в среднем, то скорость циркуляционных течений получается на несколько

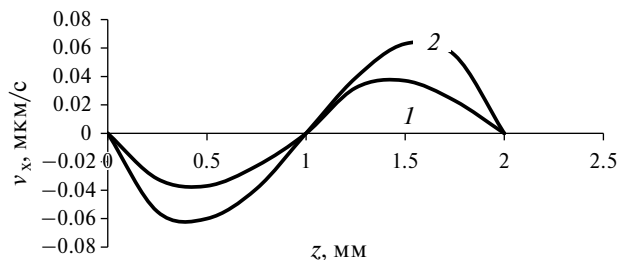


Рис. 4. Продольная компонента скорости v_x в зависимости от координаты z для различных времен t при фиксированном $x = x_0/2$ и $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$. Кривая 1: $t = 1$ с; кривая 2: $t = 0.5$ с. Остальные параметры такие же, как и на рис. 2.

порядков выше, чем скорость диффузионного перемещения тромболитических лекарств, оцененной в [2] как 0.8 мкм/с. Данные результаты подтверждают эффективность метода интенсификации транспорта лекарств в тромбированных сосудах с применением магнитной жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученная модель создания циркуляционных течений в канале с немагнитной жидкостью

оправдано использование линейного приближения (2) для описания течения жидкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-72-01012).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для расчета компонент амплитуды $\vec{H}_{01}$ поля в формуле (1), создаваемого соленоидом 1 на рис. 1 применяется закон Био—Савара—Лапласа. В цилиндрических координатах он записывается так

$$H_{01x}(x, z) = \frac{I \cdot D \cdot N}{8\pi h} \int_{-(h+a)}^{-a} dz' \left(\int_0^{2\pi} \frac{(z - z') \cos \varphi}{\left[(z - z')^2 + \left(\frac{D}{2} \sin \varphi \right)^2 + \left(x - x_0 - \frac{D}{2} \cos \varphi \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} d\varphi \right)$$

$$H_{01z}(x, z) = \frac{I \cdot D \cdot N}{8\pi h} \int_{-(h+a)}^{-a} dz' \left(\int_0^{2\pi} \frac{\frac{D}{2} - (x - x_0) \cos \varphi}{\left[(z - z')^2 + \left(\frac{D}{2} \sin \varphi \right)^2 + \left(x - x_0 - \frac{D}{2} \cos \varphi \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} d\varphi \right)$$

и с внедренным в нее облаком нанодисперсной магнитной жидкости при воздействии неоднородного вращающегося магнитного поля, созданного двумя соленоидами. Правый конец канала предполагался непроницаемым (тромбированным). Результаты показывают, что при такой конфигурации соленоидов, частоты и напряженности магнитного поля, а также при достаточно реалистических параметрах задачи, в канале около тромба генерируются циркуляционные течения с амплитудой скорости около 0.09 мкм/с. Такие потоки могут значительно усилить транспорт нейтральной молекулярной примеси (тромболитического лекарства) в несущей среде сосуда, что подтверждает теорию, предложенную в работах [1,2] о перспективности метода создания магнитоиндуцированных циркуляций в закупоренных кровеносных сосудах для ускорения транспорта лекарства.

Теперь обсудим возможность применения подхода малых чисел Рейнольдса и соответствующего ему уравнения (2). На рис. 2 видно, что скорость течения жидкости не превышает нескольких сотен микрометров в секунду. При таких скоростях, для канала диаметром около 1—2 мм, что соответствует диаметру кровеносного сосуда (тромбирование которого опасно для здоровья и жизни человека), и с использованием вязкости воды, число Рейнольдса оказывается много меньше единицы. Исходя из этого,

где I — ток в электромагните, h — его высота, — количество витков электромагнита, а расстояние от электромагнита до канала. Эта соотношение дает компоненты поля для нижнего электромагнита, для верхнего электромагнита данные компоненты записываются аналогично.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Creighton Francis M.* Magnetic-based systems for treating occluded vessels. US Patent No. 8308628. 2012.
2. *Clements M.J.* A mathematical model for magnetically-assisted delivery of thrombolytics in occluded blood vessels for ischemic stroke treatment. PhD thesis. Texas University, 2016.
3. *Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р., Загорский Д.Л. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 321; *Doludenko I.M., Khairatdinova D.R., Zagorsky D.L. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 277.
4. *Тятюшкин А.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 885; *Tyatyushkin A.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 804.
5. *Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343;

- Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. P. 295.*
6. *Ерин К.В., Вивчарь В.И., Шевченко Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 315; Yerin C.V., Vivchar V.I., Shevchenko E.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 272.*
7. *Musikhin A., Zubarev A., Raboisson-Michel M. et al. // Phil. Trans. Royal Soc. A. 2020. V. 378. Art. No. 20190250.*
8. *Мусихин А.Ю., Зубарев А.Ю. // Изв. РАН. МЖГ. 2023. № 3. С. 12; Musikhin A.Yu., Zubarev A.Yu. // Fluid Dynamics. 2023. V. 58. P. 12.*
9. *Зубарев А.Ю., Мусихин А.Ю. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 4. С. 602; Zubarev A.Y., Musikhin A.Y. // J. Exp. Theor. Phys. 2023. V. 136. P. 534.*
10. *Raboisson-Michel M. Micro-vortex magnetique pour le transport convective de molecules: vers une application biomédicale. University Cote d'Azur. 2022.*
11. *Zubarev A.Y., Musikhin A.Y. // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2023. V. 232. No. 8. P. 1333.*
12. *Rosensweig R. Ferrohydrodynamics. NY.: Cambridge, 1985.*
13. *Покровский В. Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978.*
14. *Odenbach S. Magnetoviscous effect in ferrofluids. Springer, 2002.*
15. *Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 5. P. 627.*
16. *de Gennes P.G. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1974.*

On the problem of magneto-induced circulations in thrombosed channels

A. Yu. Musikhin^{1, *}, A. Yu. Zubarev¹

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: Antoniusmagna@yandex.ru*

A theoretical model and a method for its approximation analysis were developed to study circulation flows arising in a channel with a non-uniform alternating rotating magnetic field. This channel contains a non-magnetic fluid into which a cloud of ferrofluid is injected, the particles of which are distributed according to the Gaussian law along the channel. It is assumed that the right end of the channel is blocked to simulate a thrombosed vessel. The main goal of the study is to develop a scientific basis for increasing the efficiency of transport of thrombolytic drugs in thrombosed blood vessels using magnetic stimulation.

Keywords: magnetic fluid, oscillating magnetic field, magnetically induced flows, thrombus.

УДК 536.24

ТЕПЛООБМЕН И ОБРАЗОВАНИЕ ПУЗЫРЬКОВ ПАРА ПРИ КИПЕНИИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА ОДИНОЧНОМ ЦЕНТРЕ ПАРООБРАЗОВАНИЯ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2024 г. А. Я. Симоновский^{1, 2, *}, А. Р. Закинян²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ставропольский государственный аграрный университет», Ставрополь, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

*E-mail: simonovchikj@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Экспериментально изучена частота образования пузырьков пара и теплообмен при кипении магнитной жидкости в однородном переменном горизонтальном магнитном поле. Образование пузырьков происходит на одиночном центре парообразования. Для измерения частоты образования паровых пузырьков применяется индукционный метод, основанный на возникновении индукционного тока в витках катушек, через которые перемещаются пузырьки пара. Обнаружено, что удельный тепловой поток и частота формирования пузырьков пара существенно зависят от частоты магнитного поля. Полученные результаты указывают на возможность эффективного бесконтактного управления процессом кипения магнитной жидкости, что может иметь практическое приложение.

Ключевые слова: магнитная жидкость, кипение, пузырек пара, переменное магнитное поле, тепловой поток, частота образования пузырьков

DOI: 10.31857/S0367676524100182, EDN: DSHEVJ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов кипения жидкости имеет большое значение для широкого спектра инженерных приложений. В частности, значительный интерес вызывают задачи управления теплообменом при кипении жидкости. Магнитные жидкости представляют собой устойчивый коллоидный раствор однодоменных наночастиц ферромагнетика в жидкой среде. В макромасштабных процессах магнитная жидкость ведет себя как сплошная жидкая намагничивающаяся среда, способная интенсивно взаимодействовать с внешними магнитными полями даже относительно невысокой напряженности (~ 1 кА/м). В последнее время был выполнен ряд исследований о влиянии магнитного поля на теплообмен при кипении магнитной жидкости [1–9]. В частности, такие исследования представляют интерес в контексте возможности применения магнитной жидкости в качестве закалочной среды [10–12].

Несмотря на достаточно большое число исследований влияния магнитного поля на кипение магнитных жидкостей, в данной предметной области имеется ряд неразрешенных задач. В частности, кипение магнитных жидкостей экспериментально исследовалось практически исключительно при воздействии

неоднородных внешних магнитных полей, а исследования в однородных магнитных полях являются недостаточными. Также существующие исследования ограничиваются стационарными магнитными полями. Кроме этого, в существующих исследованиях по кипению магнитных жидкостей зачастую используется сложная форма теплоотдающей поверхности (например, в форме цилиндра); а также геометрия силовых линий и величина магнитного поля оказываются различными на разных участках теплоотдающей поверхности [13, 14]. Изучение явления кипения жидкости во внешнем поле в базовой конфигурации задачи (плоская теплоотдающая поверхность в однородном поле) представляет фундаментальный интерес поскольку поддается аналитическому рассмотрению.

Помимо сказанного следует отметить, что в подавляющем большинстве существующих экспериментальных работ исследуется влияние внешнего поля на интегральные характеристики кипения (тепловой поток, коэффициент теплопередачи). Элементарный акт кипения, т. е. формирование отдельных пузырьков пара во внешнем поле, исследовался в основном методами компьютерного моделирования, либо в рамках косвенных модельных наблюдений [15].

Для понимания природы влияния внешних магнитных полей на процесс кипения магнитной жидкости представляется необходимым дополнительное экспериментальное изучение формирования отдельных пузырьков пара. В данной работе исследуется влияние внешнего однородного переменного низкочастотного магнитного поля на частоту формирования пузырьков пара при кипении магнитной жидкости на одиночном центре парообразования. Полученные результаты представляют фундаментальный интерес для понимания закономерностей кипения жидкости во внешнем поле и могут быть также распространены на случай диэлектрической жидкости в электрическом поле.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения процесса кипения и частоты образования пузырьков пара при кипении магнитной жидкости был применен индукционный метод. Установка, реализующая индукционный метод представлена на рис. 1. Магнитная жидкость 1 заливалась в немагнитный

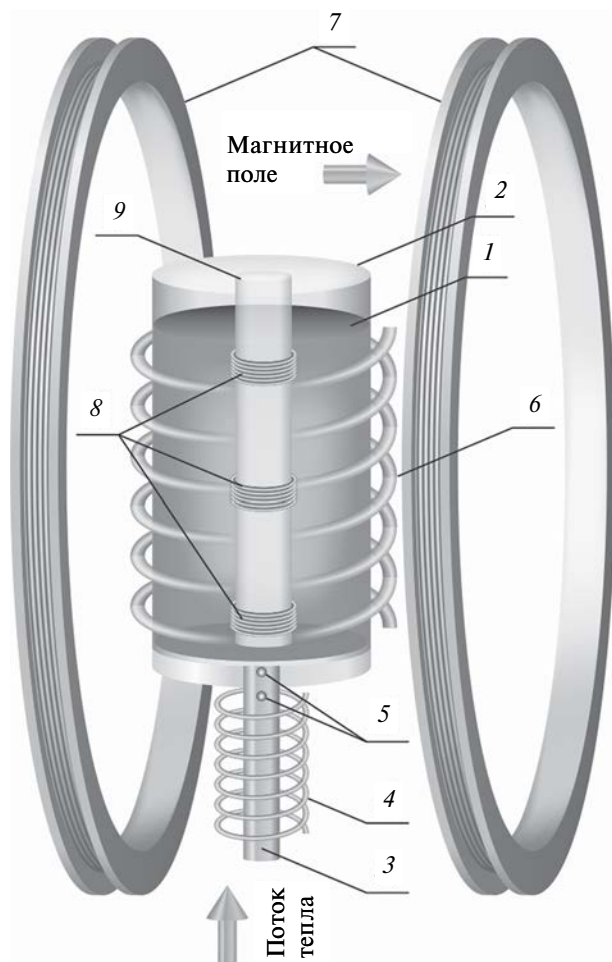


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (изображение не в масштабе), пояснения в тексте.

цилиндрический контейнер 2. В данных экспериментах использовалась магнитная жидкость со следующими свойствами при 300 К: плотность 1060 кг/м^3 , начальная статическая магнитная восприимчивость 3, намагниченность насыщения 20.6 кА/м , поверхностное натяжение на границе с воздухом $30 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$, динамическая вязкость $2.2 \times 10^{-3} \text{ Па·с}$. Через осевое отверстие дна контейнера пропусклся медный стержень 3 диаметром 1.5 мм, при помощи которого тепло подводилось к магнитной жидкости, создавая одиночный центр парообразования. Источником тепла служил электрический нагреватель 4. Вдоль оси теплоподводящего медного стержня устанавливались спаи двух хромель–копелевых термопар 5, при помощи которых определялась величина теплового потока. Расчет теплового потока производился по формуле $q = -\lambda \nabla T$, где λ — коэффициент теплопроводности материала теплоподводящего стержня, $\nabla T = (T_2 - T_1)/\Delta x$, T_1 и T_2 — температуры в верхней и нижней точках теплоотдающего стержня соответственно, а Δx — расстояние между точками измерения температур T_1 и T_2 . В нашем случае — это есть расстояние между точками установки термопар вдоль оси теплоподводящего стержня.

На внешней поверхности контейнера с жидкостью располагался дополнительный нагреватель 6, который служил для поддержания температуры основной массы магнитной жидкости вблизи, но несколько ниже точки кипения ($\sim 90^\circ\text{C}$). Контейнер с магнитной жидкостью помещался во внешнее однородное переменное магнитное поле, которое создавалось катушками Гельмгольца 7. Магнитное поле было направлено горизонтально, вдоль теплоотдающей поверхности. Для создания переменного магнитного поля на катушки подавался переменный ток частотой до 10 Гц от генератора.

Для регистрации паровых пузырей использовалась система измерительных индукционных катушек 8, надетых на коаксиально установленную внутри сосуда с магнитной жидкостью вертикальную полую трубку 9. Появление парового пузыря в объеме магнитной жидкости приводит к искажению магнитного поля, существующего в рабочем зазоре измерительной катушки, а движение пузырей приводит к изменению во времени магнитного потока через плоскости витков катушки. Возникающий в результате этого индукционный ток в измерительных катушках регистрировался при помощи аналого-цифрового преобразователя в виде осциллограмм. Характерный вид осциллограмм, полученных в экспериментах, представлен на рис. 2. На осциллограммах выбирались участки длительностью 20 секунд, в течение которых температура нагревателя не изменялась более чем в пределах ошибок измерений. Подсчитывалось число всплесков, частота образования пузырьков пара находилась как отношение числа всплесков на осциллограмме к длительности интервала наблюдения.

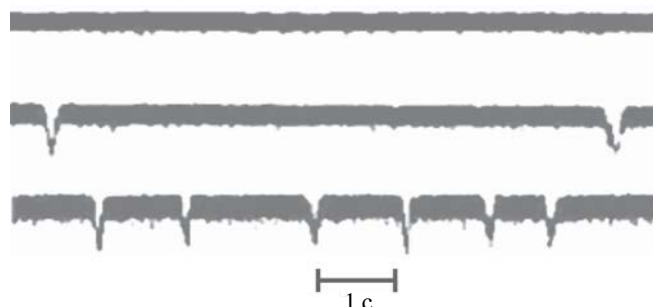


Рис. 2. Характерный вид осциллограмм, полученных в экспериментах.

Измерения проводили следующим образом: на основной и дополнительный нагреватели одновременно подавали напряжение. Интенсивность подвода тепла от дополнительного и основного нагревателей подбирали такой, чтобы магнитная жидкость закипала на теплоотдающем торце основного нагревателя. Все измерения проводились при одинаковых значениях напряжений, подаваемых на обмотки нагревателей. Система измерительных катушек располагалась над теплоотдающим торцом. С течением времени температуры жидкости и поверхности нагревателя возрастали. На торце нагревателя в магнитной жидкости начиналось образование пузырьков пара. Затем пузырьки пара отрывались от поверхности нагревателя и всплывали под действием силы тяжести и электромагнитных сил, попадая в объем измерительной катушки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Было обнаружено, что под действием низкочастотного переменного магнитного поля происходит изменение удельного теплового потока, поглощаемого магнитной жидкостью в процессе кипения. На рис. 3 представлены зависимости удельного теплового

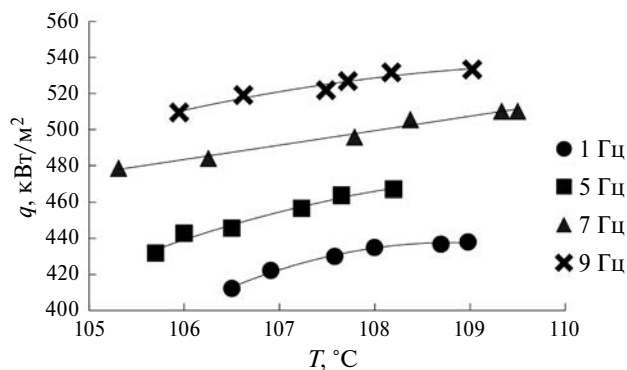


Рис. 3. Экспериментальная зависимость удельного теплового потока при кипении магнитной жидкости от температуры теплоотдающей поверхности при различных значениях частоты внешнего магнитного поля.

потока q от температуры теплоотдающей поверхности T , полученные во внешних переменных магнитных полях напряженностью 1.8 кА/м различной частоты. Различные кривые соответствуют частотам переменного магнитного поля, равным 1, 5, 7 и 9 Гц. Из рис. 3 видно, что с увеличением температуры поверхности нагревателя удельный тепловой поток монотонно растет во всем исследуемом интервале частот магнитного поля.

Также из рисунка видно, что при всех температурах поверхности нагревателя увеличение частоты переменного магнитного поля приводило к росту удельного теплового потока. Данный факт иллюстрируется приведенными на рис. 4 зависимостями удельного теплового потока от частоты магнитного поля, полученными при различных значениях температуры теплоотдающей поверхности. Из рис. 4 видно, что тепловой поток растет монотонно с частотой магнитного поля в исследованном интервале величин частот.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что переменное магнитное поле влияет на частоту регистрации пузырьков пара. Так, на рис. 5 представлены зависимости частоты образования пузырьков пара f от температуры теплоотдающей поверхности T , полученные во внешних переменных магнитных полях напряженностью 1.8 кА/м различной частоты. Различные кривые соответствуют частотам переменного магнитного поля, равным 1, 5 и 9 Гц. Начало регистрации пузырьков пара происходило при разных температурах теплоотдающей поверхности от 105 до 106 °С. Это могло быть связано не только с тем, что температура начала кипения изменяется с изменением частоты приложенного магнитного поля, но и с погрешностями метода измерений. Так как в этом интервале температур кипение магнитной жидкости недогретое и всплывающие пузырьки

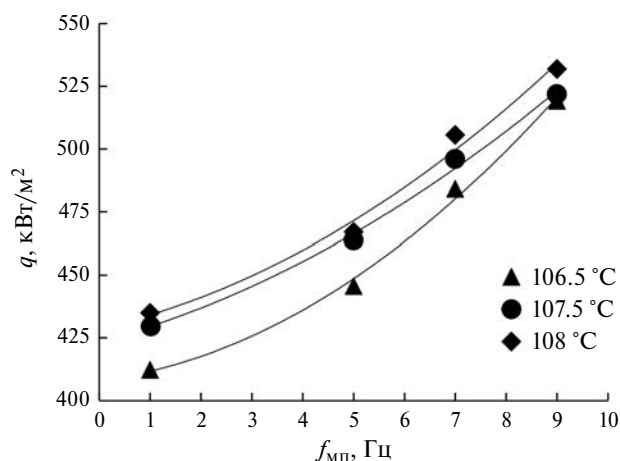


Рис. 4. Экспериментальная зависимость удельного теплового потока при кипении магнитной жидкости от частоты внешнего магнитного поля при различных значениях температуры теплоотдающей поверхности.

пара могут схлопываться, не достигая объема измерительных катушек.

Из рис. 5 видно, что во всем представленном интервале частот переменного магнитного поля с ростом температуры теплоотдающей поверхности происходит монотонное увеличение частоты образования пузырьков пара. Однако, в зависимости от частот приложенного переменного магнитного поля увеличение частоты образования пузырьков пара происходит с разной интенсивностью. То есть, при увеличении температуры нагревателя на 3–4 °С в переменном магнитном поле частотой от 5 до 10 Гц частота образования пузырьков пара увеличивается в 4 раза, а притом же увеличении температуры нагревателя в магнитном поле частотой от 1 до 5 Гц частота образования пузырьков пара уже увеличивается в 6–7 раз. Таким образом, зависимость частоты образования пузырьков пара от температуры нагревателя носит монотонный характер, а от частоты приложенного переменного магнитного поля немонотонный.

Чтобы отобразить данную немонотонность выбирались 3 значения температур поверхности нагревателя из интервала уверенной регистрации (106.5–108.5 °С), при которых по данным рис. 5 были построены зависимости частоты образования пузырьков пара f от частоты внешнего приложенного магнитного поля $f_{\text{мп}}$. Эти зависимости представлены на рис. 6. Различные кривые соответствуют температурам поверхности нагревателя 106.5, 107.5 и 108.2 °С. Из рис. 6 видно, что при увеличении частоты внешнего переменного магнитного поля от 1 до 5 Гц во всем представленном интервале температур поверхности нагревателя частота образования пузырьков пара возрастает. При дальнейшем

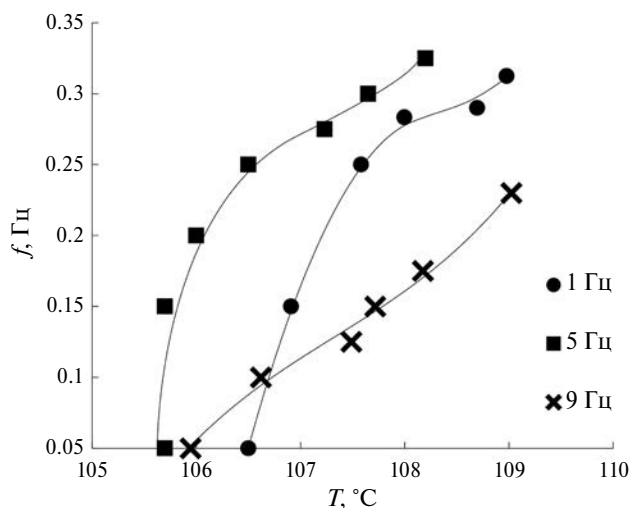


Рис. 5. Зависимости частоты образования пузырьков пара при кипении магнитной жидкости от температуры теплоотдающей поверхности при различных значениях частоты внешнего магнитного поля.

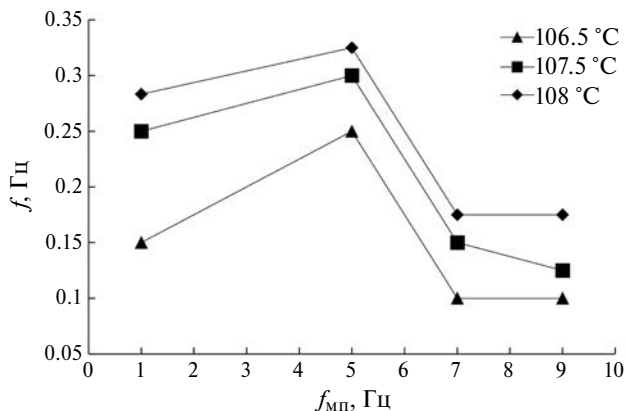


Рис. 6. Зависимости частоты образования пузырьков пара при кипении магнитной жидкости от частоты внешнего магнитного поля при различных значениях температуры теплоотдающей поверхности.

повышении частоты внешнего переменного магнитного поля от 5 до 7 Гц частота парообразования уменьшается. При увеличении частоты внешнего переменного магнитного поля от 7 до 9 Гц во всем представленном интервале температур поверхности нагревателя частота образования пузырьков пара не изменяется более чем в пределах погрешностей измерения.

Наблюдаемые закономерности должны быть связаны с особенностями деформации в магнитном поле пузырьков пара, формирующихся на центре парообразования. При малых частотах поля может происходить раскачивание пузырька за счет его периодического вытяжения вдоль поля и последующего сжатия, что приводит к стимулированию отрыва пузырька от поверхности. При частотах поля, превышающих обратное время релаксации формы пузырька, будет иметь место его стационарная деформация в магнитном поле, и частота отрыва пузырьков не будет зависеть от частоты поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения влияния низкочастотного переменного магнитного поля на процесс кипения магнитной жидкости на одиночном центре парообразования показали, что имеет место изменение удельного теплового потока, поглощаемого магнитной жидкостью в процессе кипения. Измерения частоты образования пузырьков пара при кипении магнитной жидкости показали, что частота образования пузырьков пара монотонно зависит от температуры теплоотдающей поверхности и немонотонно от частоты внешнего переменного магнитного поля. Таким образом, обнаружено существенное влияние низкочастотного магнитного поля на процесс образования пузырьков пара и теплообмен при кипении жидких намагничивающихся сред на одиночном центре парообразования.

Работа выполнена 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. Takahashi M., Shinbo K., Ohkawa R. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1993. V. 122. P. 301.
2. Shuchi S., Sakatani K., Yamaguchi H. // J. Mech. Eng. Sci. 2004. V. 218. P. 223.
3. Mohammadpourfard M., Aminfar H., Sahraro M. // Heat Mass Transf. 2014. V. 50. P. 1167.
4. Naphon P. // Int. J. Thermophys. 2015. V. 36. P. 2810.
5. Abdollahi A., Salimpour M.R., Etesami N. // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 111. P. 1101.
6. Guo K., Li H., Feng Y., Wang T., Zhao J. // Int. J. Heat Mass Transf. 2019. V. 134. P. 17.
7. Sarafraz M.M., Pourmehran O., Yang B. et al. // Int. J. Therm. Sci. 2020. V. 147. Art. No. 106131.
8. Yanovskii A.A., Simonovskii A.Ya. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2023. V. 59. P. 452.
9. Simonovskii A.Ya., Yanovskii A.A., Zakinyan A.R. // J. Magn. Magn. Mater. 2024. V. 589. Art. No. 171557.
10. Gogosov V.V., Simonovskii A.Ya., Smolkin R.D. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 85. P. 227.
11. Khoshmehr H.H., Saboonchi A., Shafii M.B., Jahani N. // Appl. Therm. Eng. 2014. V. 64. P. 331.
12. Kole M., Khandekar S. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 537. Art. No. 168222.
13. Zandabad H.J., Jahanshaloo L., Aminfar H., Mohammadpourfard M. // Exp. Heat Transf. 2022. V. 35. P. 341.
14. Tabrizi A.H., Aminfar H., Mohammadpourfard M., Zonouzi S.A. // Heat Transf. Eng. 2023. V. 44. P. 512.
15. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Калюжная Д.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 348; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 300.

Heat transfer and vapor bubble formation during boiling of magnetic fluid on a single vapor formation center in an alternating magnetic field

A. Ya. Simonovsky^{1, 2, *}, A. R. Zakinyan²

¹Stavropol State Agrarian University, Stavropol, 355017 Russia

²North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

*e-mail: simonovchkij@mail.ru

The frequency of vapor bubble formation and heat transfer during boiling of a magnetic fluid in a homogeneous alternating horizontal magnetic field are studied experimentally. Bubble formation occurs at a single vapor formation center. To measure the frequency of vapor bubble formation, an induction method based on the occurrence of induction current in the coil turns through which the vapor bubbles move is used. It is found that the specific heat flux and the frequency of vapor bubble formation depend significantly on the frequency of the magnetic field. The obtained results indicate the possibility of effective non-contact control of the boiling process of magnetic fluid, which may have practical application.

Keywords: magnetic fluid, boiling, vapor bubble, alternating magnetic field, heat flux, bubble formation frequency.

УДК 532.3

ФОРМА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ВБЛИЗИ МАГНИТНЫХ ТЕЛ В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2024 г. А. Я. Симоновский^{1, 2, *}, А. Р. Закинян²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ставропольский государственный аграрный университет», Ставрополь, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

*E-mail: simonovchikj@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Экспериментально исследована форма свободной поверхности магнитной жидкости, которую она принимает во внешнем однородном магнитном поле вблизи твердых магнитных тел. Изучена форма поверхности магнитной жидкости вблизи тел различной базовой геометрии: цилиндр, шар, пластина. Рассмотрена структура поверхности магнитной жидкости при воздействии стационарного и переменного магнитного поля. Показано, что форма поверхности существенно зависит от объема магнитной жидкости, геометрии магнитного тела и величины магнитного поля. Полученные результаты указывают на возможность целенаправленного контроля формы свободной поверхности магнитной жидкости, что может иметь практические приложения.

Ключевые слова: магнитная жидкость, форма свободной поверхности, постоянное магнитное поле, переменное магнитное поле, магнитное тело базовой геометрии

DOI: 10.31857/S0367676524100191, **EDN:** DSDNQZ

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости представляют собой устойчивые коллоидные растворы однодоменных магнитных наночастиц в жидкой среде и сочетают выраженные магнитные свойства со способностью сохранять текучесть во внешнем магнитном поле [1]. Одним из наиболее впечатляющих проявлений свойств магнитных жидкостей является изменение формы их поверхности при воздействии внешнего магнитного поля. Существуют многочисленные исследования формы свободной поверхности магнитной жидкости под действием однородного и неоднородного магнитного поля в различных пространственных геометриях задачи [2–4].

Динамика течения и стационарная геометрия свободной поверхности магнитной жидкости приобретают сложный и нетривиальный характер в случае, когда приложенное магнитное поле дополнительно искажается наличием твердых магнитных тел. Исследовались формы свободной поверхности магнитной жидкости в магнитном поле вблизи магнитных тел различной геометрии (шар, цилиндр, спираль и др.) [5–9]. Помимо визуальной привлекательности данные задачи имеют практическое значение для таких приложений и устройств как клапаны, насосы, дозаторы,

датчики, уплотнения, системы искусственных двигателей [10–12] и др. Кроме этого, такие исследования представляют интерес в контексте возможности применения магнитной жидкости в качестве закалочной среды [13–15].

Перечисленные приложения диктуют потребность исследования поведения свободной поверхности магнитной жидкости вблизи магнитных тел различной формы. В частности, представляет интерес рассмотрение различных базовых геометрий таких тел. В данной работе рассматривается форма свободной поверхности магнитной жидкости вблизи магнитных шара, цилиндра и пластины во внешнем однородном магнитном поле. Такая геометрия магнитных тел частично рассматривалась ранее в существующих исследованиях, однако ряд аспектов проблемы остается невыясненным. В частности, недостаточно исследованным является влияние объема магнитной жидкости, контактирующей с магнитным телом, на закономерности трансформации ее свободной поверхности. Кроме этого, в отличие от существующих исследований, в данной работе будет изучено изменение формы свободной поверхности магнитной жидкости как в стационарном, так и в переменном магнитном поле.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерительная ячейка представляла собой вертикальную цилиндрическую кювету, выполненную из немагнитного материала. Ячейка устанавливалась между полюсами электромагнита, как показано на рис. 1. Внутри ячейки помещались магнитные тела различной формы (цилиндр, шар, пластина), выполненные из среднеуглеродистой стали. В межполюсном пространстве электромагнита создавалось однородное магнитное поле. Магнитное поле могло быть постоянным, а также переменным с частотой 50 Гц и с варьируемой величиной напряженности. Верхняя и нижняя части кюветы были выполнены из стекла. При включенном магнитном поле на поверхность магнитного тела подавалась последовательно увеличивающаяся порция магнитной жидкости. Характер распределения магнитной жидкости регистрировался фотокамерой путем фиксации отраженного от свободной поверхности жидкости света. Различные элементы возмущенной поверхности жидкости соответствующим образом отражали свет, в результате наблюдалась картина из бликов, характеризующая форму свободной поверхности.

Магнитный цилиндр устанавливался вертикально в центр кюветы и имел диаметром 10 мм и высоту 20 мм. Магнитный шар имел диаметр 22.5 мм. Также исследовалось распределение свободной поверхности магнитной жидкости, окружающей пластины различных размеров: короткие, когда отношение длины пластины L к ее толщине t меньше 10, и длинные, когда отношение $L/t > 10$. Наибольшая сторона пластины располагалась параллельно вектору приложенного магнитного поля. Размеры короткой пластины: длина $L = 20$ мм, высота $H = 15$ мм и толщина $t = 3$ мм. Размеры длинной пластины: длина $L = 75$ мм, высота $H = 15$ мм и толщина $t = 3$ мм.

В экспериментах применялась магнитная жидкость на основе керосина с наночастицами магнетита, стабилизированными олеиновой

кислотой. Плотность магнитной жидкости составляла 1200 кг/м^3 , начальная магнитная восприимчивость 0.6.

ПОСТОЯННОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ

На рис. 2а, представлена фотография (вид сбоку) цилиндрического образца, окруженного малым (0.8 см^3) объемом магнитной жидкости при напряженности внешнего магнитного поля $H_0 = 79.6 \text{ кА/м}$. Вектор магнитного поля на рис. 2а направлен слева направо. Пунктиром на рисунке изображено положение магнитного цилиндра, темная область пространства вокруг него занята магнитной жидкостью, светлая область пространства свободна от магнитной жидкости. На рис. 2б представлена фотография распределения магнитной жидкости объемом 44 см^3 вокруг цилиндра. На фотографиях видно, что малый объем магнитной жидкости располагается вдоль участков поверхности цилиндра, где угол между направлением магнитного поля и нормалью к поверхности цилиндра близок к 0 или 180° (левая и правая части цилиндрического образца на рис. 2). Участки поверхности цилиндра, свободные от магнитной жидкости, сужаются в направлении силы тяжести. При этом магнитная жидкость располагается по высоте

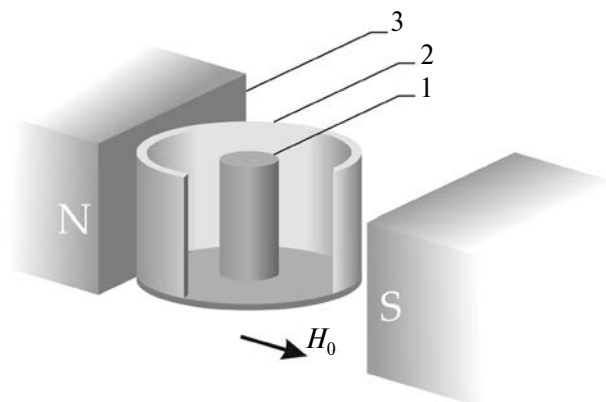


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — магнитное тело, 2 — кювета, заполняемая магнитной жидкостью, 3 — полюса электромагнита.

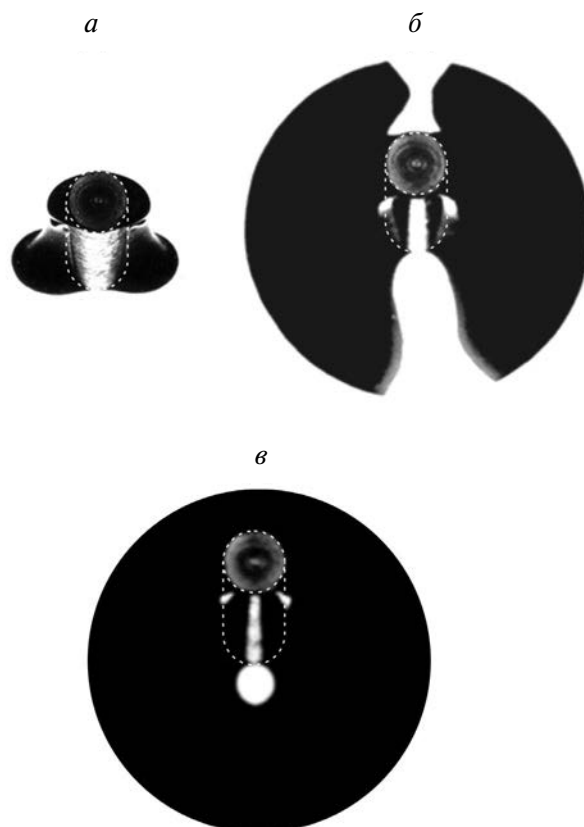


Рис. 2. Равновесная форма свободной поверхности магнитной жидкости вблизи магнитного цилиндра (пояснения в тексте).

цилиндра так, что сечение ее объема плоскостью, перпендикулярной оси цилиндра, увеличивается в направлении силы тяжести.

Увеличение содержания магнитной жидкости в ячейке приводит к замыканию ее объема и образованию двух отдельных воздушных полостей, расположенных на противоположных сторонах цилиндра. На рис. 2в приведена фотография формы свободной поверхности магнитной жидкости, когда ее суммарный объем равен 76 см^3 . Овальное белое пятно на рис. 2в представляет собой изображение одной из воздушных полостей в объеме магнитной жидкости на дне кюветы.

Наблюдения показали, что дальнейшее увеличение объема магнитной жидкости в кювете приводит к сужению просвета полости в придонной части кюветы и увеличению высоты уровня жидкости в областях, удаленных от цилиндра. Существует некоторое критическое значение объема жидкости, при котором белые пятна, изображенные на рис. 2в, исчезают. При этом воздушные полости принимают вид расширяющихся снизу вверх воронок конусообразной формы с вершинами на дне кюветы. Еще большее увеличение объема жидкости приводит к их вырождению. С увеличением напряженности магнитного поля воронки вновь возникают и их объем возрастает с увеличением интенсивности поля.

В условиях, аналогичных описанным для цилиндра, наблюдалось распределение свободной поверхности магнитной жидкости в окрестности

намагничивающегося шара. Эксперименты показали, что малые объемы магнитной жидкости сосредотачиваются на полюсах шара в виде эллипсоидальных образований (рис. 3а и 3б). Свободная от магнитной жидкости экваториальная область поверхности шара имеет форму кольца. На рис. 3а, б представлены фотографии шара, окруженного малыми (0.4 и 0.56 см^3) объемами магнитной жидкости при напряженности внешнего магнитного поля $H_0 = 79.6 \text{ кА/м}$. Плоскость фотографии совпадает с плоскостью горизонта. Отметим, что эллипсоидальные образования не касаются дна кюветы, нависая над ним. При увеличении объема магнитной жидкости до 15 см^3 эллипсоидальные образования, увеличиваясь в объеме, начинают касаться дна кюветы, формируя полости подковообразной формы на дне кюветы в окрестности экватора шара в вертикальном его сечении, как показано на рис. 3в. При дальнейшем увеличении объема магнитной жидкости, окружающей шар, до 40 см^3 (рис. 3г) на дне кюветы формируются эллипсоидальной формы полости — светлые зоны в верхней и нижней частях рис. 3г.

В условиях эксперимента, описанного ранее в случае цилиндра и шара, были исследованы фигуры равновесия магнитной жидкости в окрестности намагничивающейся пластины. На рис. 4а и 4б показаны фотографии короткой пластины (вид сверху — рис. 4а, вид сбоку — рис. 4б), окруженной малым объемом магнитной жидкости 2.3 см^3 . Видно, что малый объем магнитной жидкости скапливается у торцов пластины

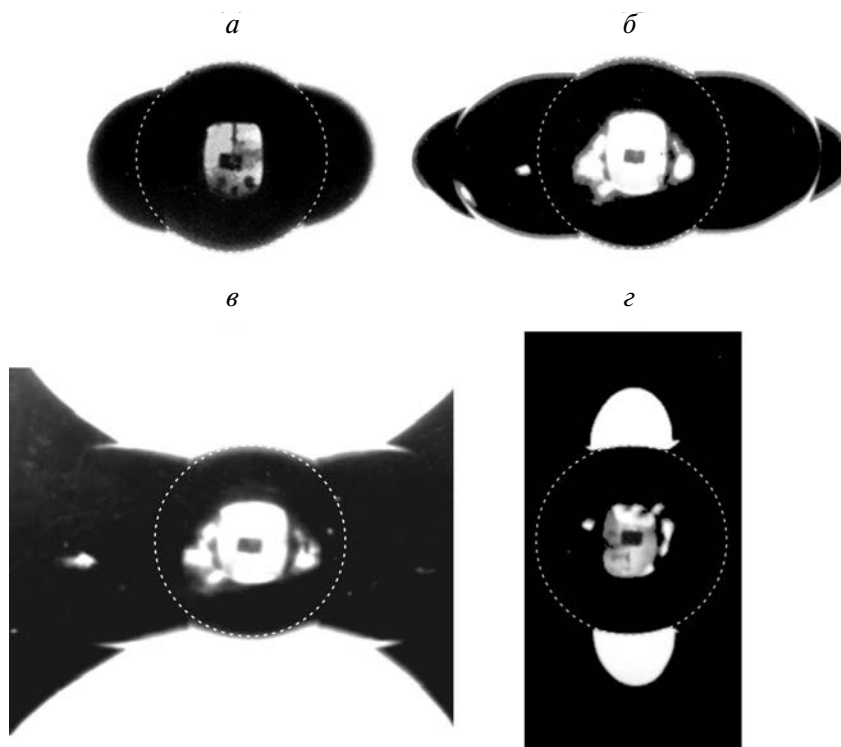


Рис. 3. Равновесная форма свободной поверхности магнитной жидкости вблизи магнитного шара (пояснения в тексте).

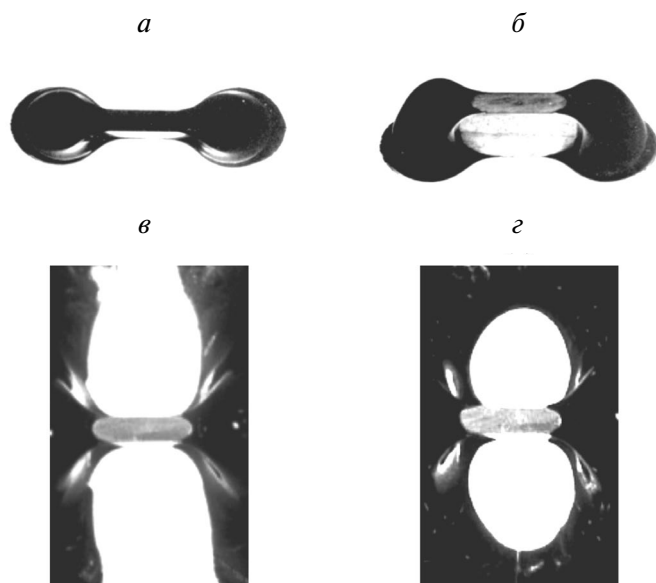


Рис. 4. Равновесная форма свободной поверхности магнитной жидкости вблизи короткой магнитной пластины (пояснения в тексте).

в виде капель. Видно также некоторое натекание жидкости на верхнюю грань пластины. Горизонтальное сечение свободной поверхности магнитной жидкости вблизи боковых концов пластины (рис. 4а) имеет форму эллипсов с большой осью, направленной вдоль магнитного поля. Каплевидные образования магнитной жидкости на концах пластины расширяются в направлении силы тяжести. Магнитная жидкость начинает растекаться по дну кюветы в виде областей эллиптической формы (рис. 4б). На рис. 4в приведена фотография пластины, окруженной магнитной жидкостью с суммарным объемом 86 см^3 . При таком объеме магнитная жидкость на дне кюветы слева и справа от пластины растекаются до границ кюветы, оставляя зоны эллиптической формы, свободные от магнитной жидкости. Это светлые области в верхней и нижней частях фотографии. С увеличением суммарного объема магнитной жидкости в кювете до 106 см^3 (рис. 4г) на дне кюветы левый и правый объемы жидкости соединяются. При этом в результате суммарного объема магнитной жидкости в окрестности центральной части пластины образуются две воздушные полости, по одной на каждой стороне пластины. В эксперименте видно, что образовавшиеся воздушные полости имеют форму конусообразных воронок, сужающихся в направлении силы тяжести от верхней свободной поверхности магнитной жидкости до дна кюветы.

На рис. 5а приведена фотография длинной пластины, окруженной малым суммарным объемом (3 см^3) магнитной жидкости (вид сбоку). Магнитная жидкость, как и в случае короткой пластины, собирается у торцов пластины, растекаясь по всей ее высоте. При доведении суммарного объема магнитной жидкости

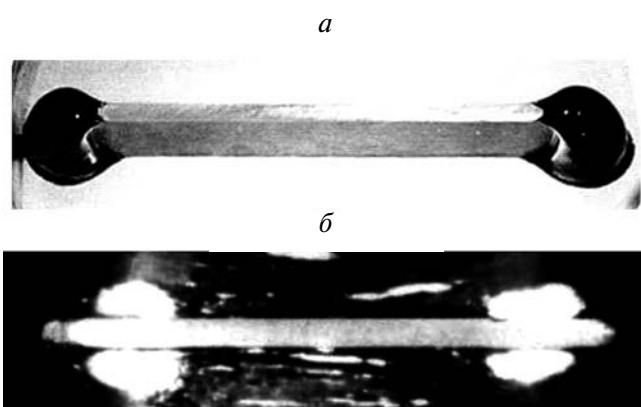


Рис. 5. Равновесная форма свободной поверхности магнитной жидкости вблизи длинной магнитной пластины (пояснения в тексте).

до 73 см^3 (рис. 5б) жидкость касается центральной части поверхности пластины. При этом в окрестности торцов пластины формируются четыре воздушные полости — по две на каждую сторону пластины. Полости имеют вид конусообразных воронок, сужающихся в направлении силы тяжести от верхней границы магнитной жидкости до дна кюветы. Описанные эксперименты показывают, что характер распределения магнитной жидкости вблизи поверхности пластины существенно зависит от размеров пластины.

ПЕРЕМЕННОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ

Как и в экспериментах в постоянном магнитном поле, при использовании переменного магнитного поля магнитные тела (цилиндр, шар, пластина) поочередно устанавливались в центр кюветы в межполюсное пространство электромагнита. Напряженности внешнего магнитного поля составляла $H_0 = 79.6 \text{ кА/м}$. Было обнаружено, что при малых объемах магнитной жидкости в кювете наблюдается картина свободной поверхности, аналогичная случаю стационарного магнитного поля. С ростом объема магнитной жидкости, когда его правая и левая части замыкаются, на свободной поверхности магнитной жидкости возникают волнообразные возмущения, формирующие динамические структуры поверхности. При этом наблюдается циркуляционное движение жидкости в объеме кюветы, направленное от центральных областей к периферии. Распространяющиеся на свободной поверхности магнитной жидкости волновые возмущения образуют различные формы поверхности в зависимости от геометрии магнитного тела и объема магнитной жидкости.

Результаты экспериментов представлены на следующих рисунках. На рис. 6а-6г представлены динамические структуры поверхности магнитной жидкости, полученные вблизи вертикального намагничивавшегося цилиндра. На рис. 7а-7г показаны динамические структуры поверхности магнитной жидкости,

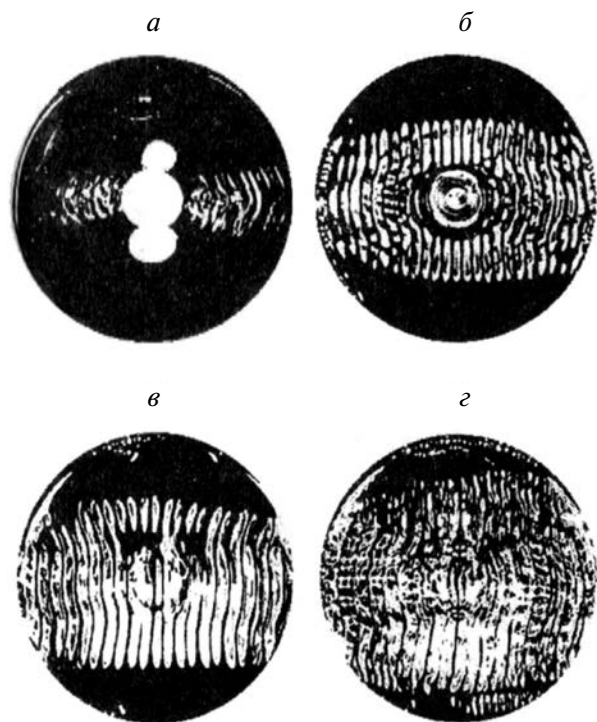


Рис. 6. Динамическая структура свободной поверхности магнитной жидкости в переменном магнитном поле в окрестности магнитного цилиндра (пояснения в тексте).

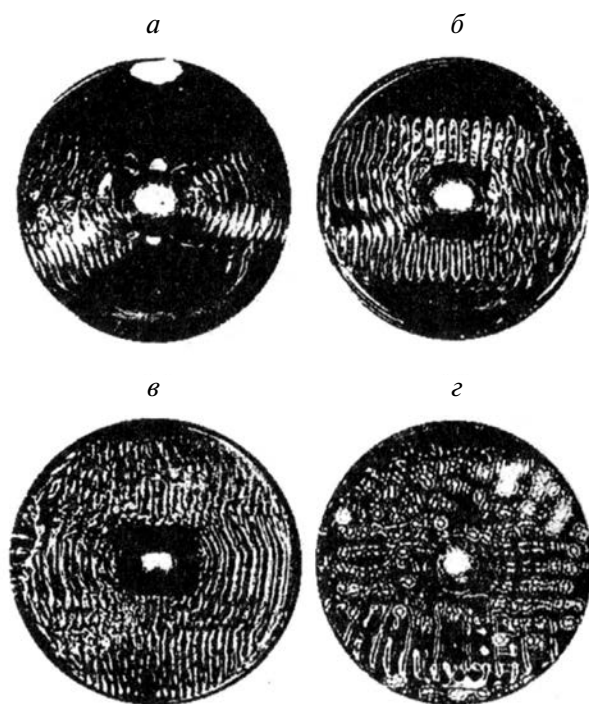


Рис. 7. Динамическая структура свободной поверхности магнитной жидкости в переменном магнитном поле в окрестности магнитного шара (пояснения в тексте).

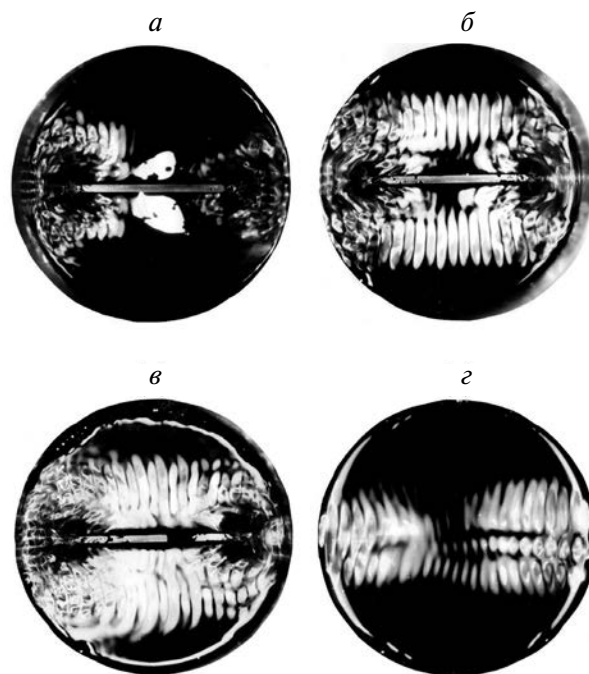


Рис. 8. Динамическая структура свободной поверхности магнитной жидкости в переменном магнитном поле в окрестности магнитной пластины (пояснения в тексте).

полученные вблизи шара. На рис. 8а-8г — динамические структуры, полученные вблизи пластины. В центре рисунков виден образец. На рис. 6—8 буквами от а до г помечены фотографии динамических структур поверхности магнитной жидкости, полученные при различных объемах магнитной жидкости в кювете: — 10.9 (а); 31.3 (б); 51.3 (в); 171.3 см³ (г). В случае, когда магнитная жидкость полностью покрывает магнитное тело, дальнейшее увеличение объема магнитной жидкости в кювете приводит к тому, что амплитуда волновых возмущений свободной поверхности начинает убывать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены новые сведения о форме свободной поверхности магнитной жидкости при наличии в системе магнитных твердых тел различной геометрии. Показано, что равновесная форма поверхности магнитной жидкости существенно зависит от объема магнитной жидкости, а от также геометрии магнитного тела и напряженности приложенного магнитного поля. Обнаружено возникновение динамических структур свободной поверхности магнитной жидкости в переменном магнитном поле, зависящих от геометрии магнитного тела, а также определяемых объемом магнитной жидкости. Полученные результаты могут рассматриваться в качестве модельных, так как в работе использованы магнитные тела базовых форм.

Результаты работы могут быть полезны при исследовании поведения магнитных жидкостей в условиях более сложной пространственной геометрии задачи.

Работа выполнена 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. *Гареев К.Г., Непомнящая Э.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 990; *Gareev K.G., Nepomnyashchaya E.K.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 904.
2. *Richter R., Lange A.* // In: Lecture Notes on Physics. V. 763. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009.
3. *Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343; *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshov E.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
4. *Zakinyan A., Mkrtychyan L., Dikansky Y.* // Eur. J. Mech. B. 2016. V. 56. P. 172.
5. *Gogosov V.V., Grishanina O.A., Kiryushin V.V., Simonovskii A.Ya.* // Magnetohydrodynamics. 1998. V. 34. P. 35.
6. *Naletova V.A., Turkov V.A., Pelevina D.A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 1253.
7. *Bashtovoi V., Motsar A., Naletova V. et al.* // Magnetohydrodynamics. 2013. V. 49. P. 592.
8. *Sharova O.A., Merkulov D.I., Pelevina D.A. et al.* // Phys. Fluids. 2021. V. 33. Art. No. 087107.
9. *Huang L., Hädrich T., Michelsacm D.L.* // Trans. Graph. 2019. V. 38. P. 93.
10. *Ando B., Ascia A., Baglio S., Pitrone N.* // IEEE Trans. Instrum. Meas. 2009. V. 58. P. 3232.
11. *Greivell N.E., Hannaford B.* // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1997. V. 44. P. 129.
12. *Sun R., Li D.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. Art. No. 165960.
13. *Gogosov V.V., Simonovskii A.Ya., Smolkin R.D.* // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 85. P. 227.
14. *Khoshmehr H.H., Saboonchi A., Shafii M.B., Jahani N.* // Appl. Therm. Eng. 2014. V. 64. P. 331.
15. *Kole M., Khandekar S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 537. Art. No. 168222.

Shape of magnetic fluid surface near magnetic bodies in constant and alternating magnetic field

A. Ya. Simonovsky^{1, 2, *}, A. R. Zakinyan¹

¹North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

²Stavropol State Agrarian University, Stavropol, 355017 Russia

*e-mail: simonovchkij@mail.ru

The shape of the free surface of a magnetic fluid, which it takes in an external homogeneous magnetic field near solid magnetic bodies, is experimentally investigated. The shape of the magnetic fluid surface in the vicinity of bodies of different basic geometry: cylinder, ball, plate is studied. The pattern of the magnetic fluid surface under the influence of a stationary and alternating magnetic field is considered. It is shown that the shape of the surface essentially depends on the volume of the magnetic fluid, the geometry of the magnetic body and the magnitude of the magnetic field. The obtained results indicate the possibility of purposeful control of the shape of the free surface of magnetic fluid, which may have practical applications.

Keywords: magnetic fluid, free surface shape, constant magnetic field, alternating magnetic field, magnetic body of basic geometry.

УДК 532.62

ДИНАМИКА ВСПЛЫТИЯ ПУЗЫРЬКА ВОЗДУХА В ОБОЛОЧКЕ ИЗ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2024 г. А. Я. Симоновский^{1, 2, *}, А. Р. Закинян²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ставропольский государственный аграрный университет», Ставрополь, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

*E-mail: simonovchkij@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Экспериментально исследован процесс всплытия пузырька воздуха, заключенного в оболочку из магнитной жидкости во внешнем однородном магнитном поле, направленном горизонтально. Показано, что магнитное поле, действуя на оболочку из магнитной жидкости, приводит к изменению формы пузырька, что в свою очередь отражается на количественных характеристиках процесса всплытия. Обнаружены также колебания формы пузырька воздуха в процессе всплытия. Полученные результаты указывают на возможность реализации управления малыми объемами газа, что может иметь практические приложения.

Ключевые слова: магнитная жидкость, пузырек воздуха, магнитное поле, магнитная оболочка, всплытие пузырька

DOI: 10.31857/S0367676524100201, EDN: DSASTD

ВВЕДЕНИЕ

Поведение капель жидкости во внешнем силовом поле является традиционным предметом исследования и изучалось во многих классических работах. Внимание к такому рода исследованиям обусловлено помимо всего прочего тем, что задача о динамике жидкой капли является модельной проблемой для рассмотрения широкого класса физических явлений и процессов от физики атомного ядра до астрономических объектов [1]. Изучение динамики капель жидкости имеет, в том числе, практический интерес в области разнообразных физико-технических приложений, химико-технологических производств и прикладных геофизических изысканий [2]. Среди всего многообразия задач, связанных с изучением капель, интерес представляет исследование динамики формы и устойчивости капель в электрическом и магнитном полях. Поведение диэлектрических, а также проводящих жидких капель при различных вариантах воздействия на них внешним электрическим полем подробно рассматривалось в работах [3–7].

Новые горизонты в исследованиях данной направленности открываются благодаря использованию магнитных жидкостей ввиду возможности управления каплями жидкости при помощи действия пондеромоторных сил магнитного поля. Задача о фигурах равновесия намагничивающихся капель является одной

из известных и, в значительной степени, разработанных задач феррогидродинамики [8]. Однородное магнитное поле изменяет форму помещенной в него капли магнитной жидкости. Деформация капли при этом обусловлена действием магнитных напряжений на границе капли. Установлено, что в относительно слабых магнитных полях форма капли магнитной жидкости является близкой к эллипсоиду вращения. Проводились также исследования обратной системы — немагнитной капли, взвешенной в магнитной жидкости [9]. Показано, что при воздействии однородного постоянного магнитного поля в области малых величин напряженности имеет место более сильное удлинение немагнитной капли в магнитной жидкости по сравнению с магнитной каплей, тогда как при относительно высоких значениях напряженности наблюдается обратная картина. Также исследовалась динамика капли магнитной жидкости в переменных магнитных полях [10]. Так, было обнаружено несколько режимов распада невесомой капли магнитной жидкости в переменном однородном магнитном поле, приводящем к резонансному возбуждению колебаний капли [11, 12]. Проводились также исследования падения капли магнитной жидкости [13, 14], а также всплытия воздушного пузырька в магнитной жидкости в магнитном поле [15–17], что представляет интерес применительно к проблемам контролируемого транспорта и управления малыми объемами жидкости или газа.

В последнее время привлекли внимание исследователей многофазные среды, представляющие собой составные капли, состоящие из капли одной жидкости, заключенной в каплю (оболочку) другой несмешивающейся жидкости, а также двойные и множественные эмульсии подобного типа [18, 19]. В последние годы электрогидродинамика двойных эмульсий привлекает все большее внимание в связи с растущим числом микрофлюидных приложений. В подобных исследованиях рассматриваются вопросы деформации и движения составных капель в присутствии постоянного и переменного электрического поля.

В значительно меньшей степени исследованы составные капли, одним из компонентов, которых является магнитная жидкость, способные в следствие этого реагировать на действие магнитного поля. Существует лишь небольшое число работ, посвященных изучению немагнитных капель или пузырей, окруженных магнитной оболочкой и помещенные в немагнитную жидкость [20—22]. В данной работе экспериментально исследуется всплытие пузырька воздуха, окруженного слоем магнитной жидкости, в немагнитной жидкой среде при воздействии внешнего однородного магнитного поля.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследованиях применялась экспериментальная установка, изображенная на рис. 1. Стекло-

сосуд 1 заполнялся двухфазной средой, в нижней части сосуда располагался слой магнитной жидкости 2, поверх которого наливался немагнитный слой глицерина 3, плотность которого (1.129 г/см^3) была меньше плотности магнитной жидкости (1.245 г/см^3). В экспериментах применялась магнитная жидкость на основе керосина с частицами магнетита, стабилизированная олеиновой кислотой. Начальная статическая магнитная проницаемость магнитной жидкости равнялась 2. Взаимного перемешивания магнитной жидкости и глицерина не происходило. Межфазное натяжение на границе воздуха и магнитной жидкости составляло 27 мН/м , а на границе магнитной жидкости и глицерина 18 мН/м .

При помощи стеклянной трубки 4, конец которой располагался у дна сосуда, выдувался воздушный пузырек (диаметром $\sim 5 \text{ мм}$). В процессе всплытия пузырек пересекал границу магнитной и немагнитной жидкостей и при этом захватывал некоторый малый объем магнитной жидкости (рис. 2). В результате образовывался пузырек воздуха, покрытый оболочкой из магнитной жидкости (суммарный диаметр $\sim 6 \text{ мм}$). Сосуд 1 располагался в однородном горизонтально направленном магнитном поле, создаваемом катушками Гельмгольца 5. В опытах применялось как постоянное, так и переменное магнитное поле. Всплытие пузырька регистрировалось цифровой видеокамерой 6.

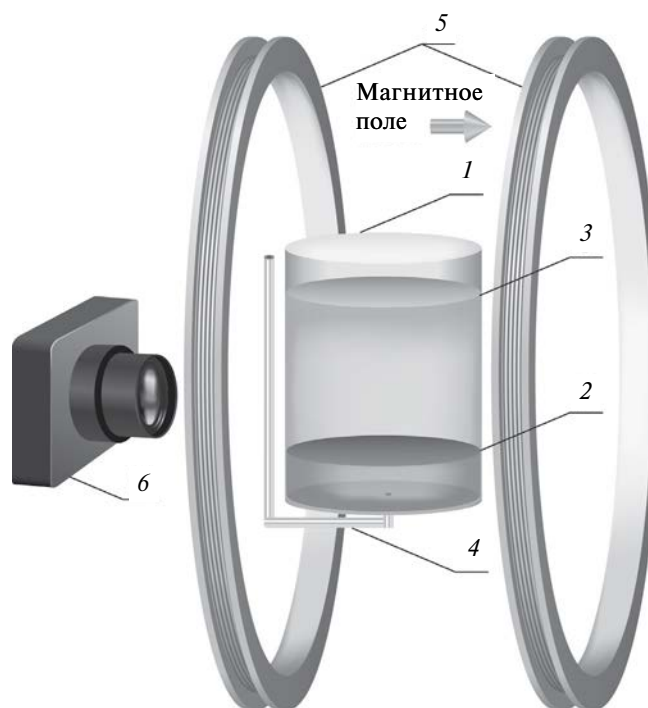


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — сосуд, 2 — магнитная жидкость, 3 — глицерин, 4 — трубка для выдувания воздушного пузырька, 5 — катушки Гельмгольца, 6 — цифровая видеокамера.

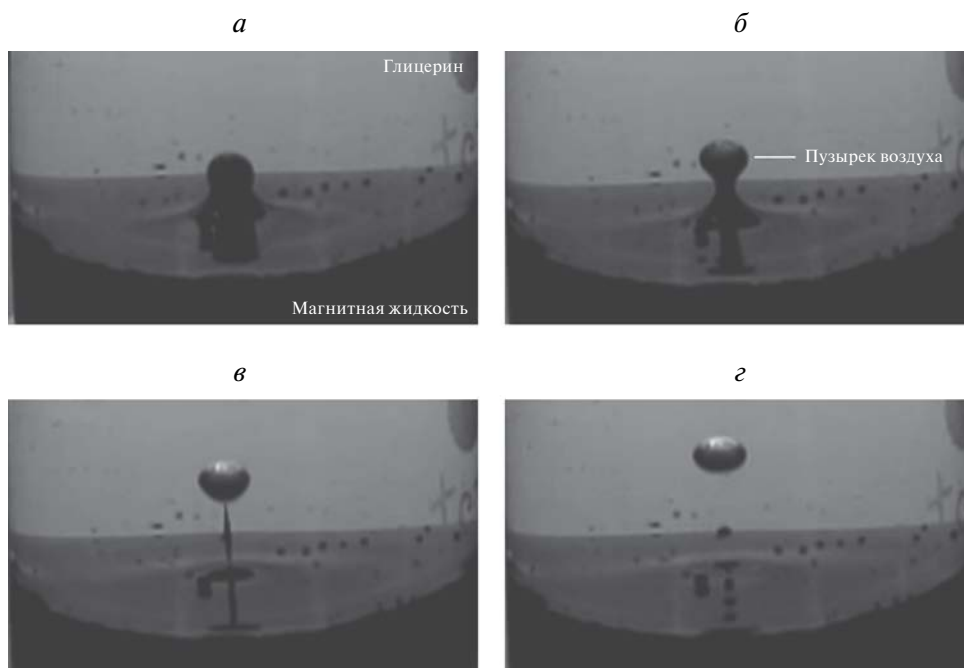


Рис. 2. Последовательные кадры перехода воздушного пузырька в процессе всплытия через границу магнитной и немагнитной жидкостей. Временной интервал между изображениями 20 мс. Напряженность магнитного поля 1.9 кА/м.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные наблюдения показали, что пузырек, покрытый слоем магнитной жидкости, движется вверх по винтовой траектории (рис. 3). Форма и размеры образующегося пузырька оказались зависимыми от величины приложенного магнитного поля. Так, имела место деформация пузырька под действием магнитного поля, в результате чего он принимал форму вытянутого вдоль направления магнитного поля эллипсоида вращения. Наблюдения в постоянном магнитном поле показали наличие колебаний пузырька, характеризующихся изменением угла φ , образуемого большей осью деформированного пузырька и направлением магнитного поля (рис. 3). В качестве иллюстрации данных колебаний, на рис. 4 представлена экспериментальная зависимость величины угла φ от времени в процессе всплытия пузырька в магнитном поле напряженностью 9 кА/м.

Изменение угла φ можно рассматривать как гармоническое колебание и подвергнуть Фурье анализу, то есть найти набор гармоник в спектре этого периодического процесса. Многочлен Фурье, характеризующий изменения угла φ при движении пузырька, изображенном на рис. 3 и 4а имеет вид:

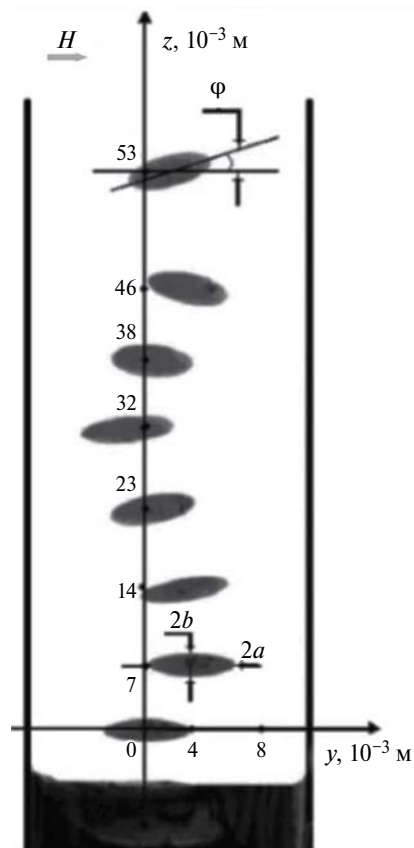


Рис. 3. Этапы всплытия воздушного пузырька в оболочке из магнитной жидкости в магнитном поле напряженностью 9 кА/м.

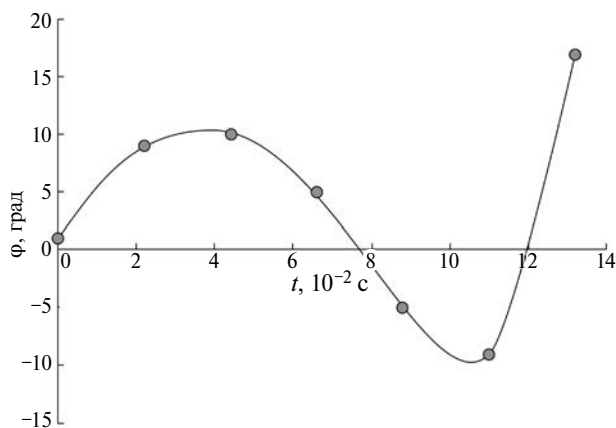


Рис. 4. Временная зависимость угла отклонения большой полуоси пузырька от направления магнитного поля.

$$\begin{aligned} \varphi(t) = & -6.871 + 10.004\cos\left(\frac{\pi t}{3}\right) + 16.498\sin\left(\frac{\pi t}{3}\right) - \\ & - 3.039\cos\left(\frac{2\pi t}{3}\right) - 10.313\sin\left(\frac{2\pi t}{3}\right) + 1.396\cos(\pi t) + \\ & + 7.164\sin(\pi t) - 0.794\cos\left(\frac{4\pi t}{3}\right) - 5.451\sin\left(\frac{4\pi t}{3}\right) + \dots \end{aligned}$$

Наблюдаемая винтообразность траектории и колебания пузырька обусловлены неоднородностью гидродинамического сопротивления при смещении вектора скорости относительно плоскостей симметрии пузырька [23].

Было обнаружено, что время, за которое воздушный пузырек пересекает границу раздела магнитной и немагнитной жидких сред, зависит от величины приложенного магнитного поля. Под временем пересечения границы подразумевается время от появления пузырька (визуальной видимости) до разрыва ножки, соединяющей всплывающий пузырек с магнитной жидкостью (рис. 2б). Проведенные измерения показали, что под действием магнитного поля имеет место уменьшение времени пересечения границы пузырьком (рис. 5). Это может быть связано с тем, что немагнитный пузырь в магнитной жидкости испытывает дополнительную выталкивающую силу в результате магнитного взаимодействия с нижней границей объема магнитной жидкости в магнитном поле. Наличие дополнительной силы со стороны магнитного поля приводит к уменьшению отрывного диаметра пузырька [24], что имеет результатом возрастание скорости всплытия и, соответственно, сокращение времени пересечения границы двух сред.

Под действием магнитного поля также наблюдается сокращение длины, при которой происходит разрыв ножки, соединяющей пузырь с объемом магнитной жидкости (рис. 6). Данный эффект должен быть связан с описанным возрастанием скорости

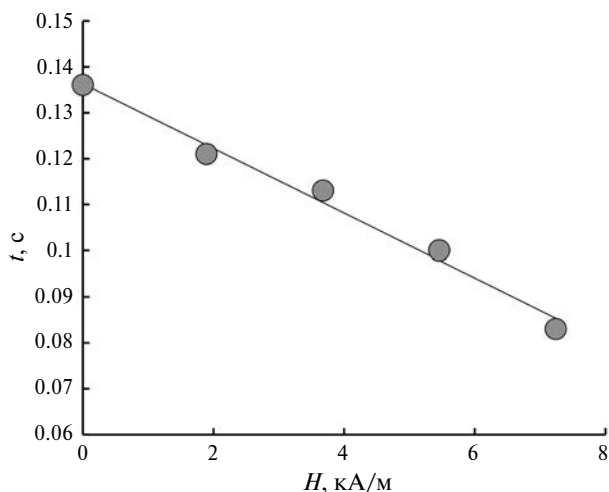


Рис. 5. Зависимость времени пересечения пузырьком границы магнитной и немагнитной жидкостей от напряженности магнитного поля.

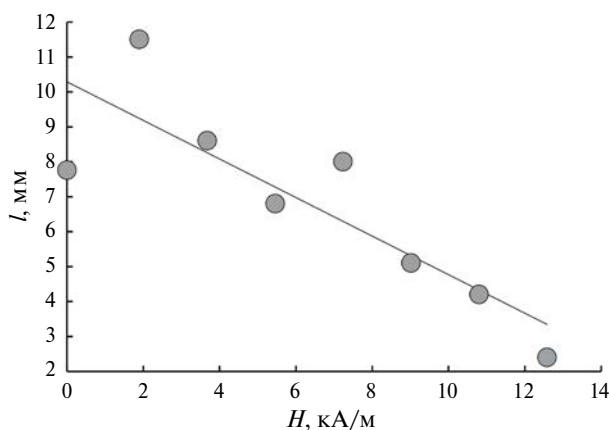


Рис. 6. Зависимость от напряженности магнитного поля длины ножки, соединяющей всплывающий пузырек с объемом магнитной жидкости, при которой происходит разрыв.

всплытия пузырька и изменением его формы в магнитном поле.

При воздействии переменного магнитного поля наблюдалось дополнительное колебание формы пузырька вдоль направления поля с частотой, равной удвоенной частоте поля. Амплитуда таких колебаний пузырька оказалась зависимой от частоты и напряженности приложенного поля. В частности, рост напряженности магнитного поля приводил к увеличению амплитуды колебаний, тогда как рост частоты поля имел результатом уменьшение амплитуды колебаний всплывающего пузырька воздуха. Указанные наблюдения иллюстрируются экспериментальными данными, представленными на рис. 7, где показаны зависимости амплитуды колебаний пузырька от напряженности переменного магнитного

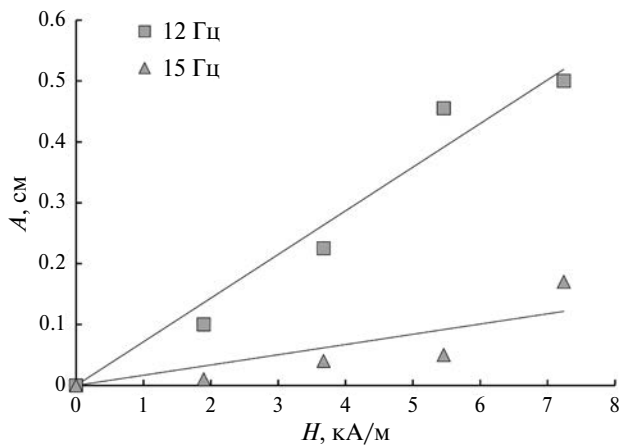


Рис. 7. Зависимость амплитуды колебаний воздушного пузырька от напряженности переменного магнитного поля при различных значениях частоты поля.

поля при различных значениях частоты поля. Под амплитудой колебаний понимается максимальное изменение длины большой оси пузырька. Влияние магнитного поля в данном случае связано с его действием на оболочку из магнитной жидкости. В частности, деформация оболочки в поле вызывает изменение формы пузырька. Степень деформации возрастает с ростом напряженности магнитного поля подобно тому, как это происходит с каплями магнитной жидкости [11, 12], что приводит к наблюдаемому росту амплитуды колебаний. Убывание амплитуды с частотой магнитного поля объясняется конечностью времени релаксации формы пузырька. По мере приближения частоты магнитного поля к обратному времени релаксации формы пузырька его форма приближается к стационарной.

Колебания составного пузырька происходят относительно средней геометрии формы, при этом данная форма также является вытянутой вдоль направления действия поля и практически не зависит от его частоты в исследованном диапазоне частот поля. Были проведены измерения отношения полуосей составного пузырька (a/b , где a — большая полуось, b — малая полуось) в зависимости от величины напряженности магнитного поля. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 8. Как видно из рисунка, наблюдается монотонный рост степени деформации (отношения полуосей) пузырька с увеличением напряженности магнитного поля.

Стационарная деформация составного пузырька в магнитном поле может быть описана аналогично деформации составной капли диэлектрической жидкости в электрическом поле. Будем считать, что движение пузырька в процессе всплывания незначительно сказывается на его форме, и основной вклад приводит действие магнитного поля. Тогда, применяя

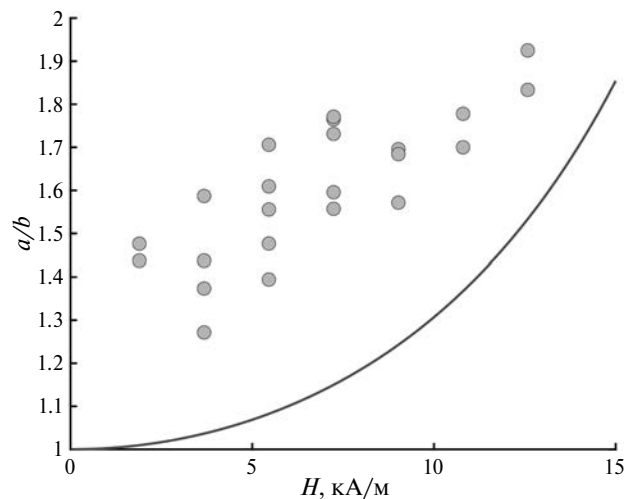


Рис. 8. Зависимость отношения полуосей составного пузырька от напряженности внешнего магнитного поля. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет согласно выражению (1).

результаты работы [25], для равновесного параметра деформации D можно записать выражение:

$$D = \frac{9}{16} S_{23} \Gamma^2 \Phi \text{Ca},$$

где

$$\Gamma = \frac{1}{(S_{12} + 2)(S_{23} + 2) + 2\lambda^3 (S_{12} - 1)(S_{23} - 1)},$$

$$\Phi = \frac{(S_{12} + 2)^2 (S_{12} - 1)^2}{S_{23}} \times$$

$$\times \left[\left(\frac{S_{23} - 1}{S_{12} - 1} \right)^2 + \left(\frac{4S_{23} - 1}{S_{12} + 2} \right) \left(\frac{S_{23} - 1}{S_{12} + 2} \right) \lambda^6 + \right.$$

$$\left. + 2 \left(\frac{1 + 2S_{23}}{S_{12} + 2} \right) \left(\frac{S_{23} - 1}{S_{12} - 1} \right) \lambda^3 \right],$$

$\text{Ca} = \mu_0 \mu_3 H^2 R_2 / \gamma_{23}$, $S_{12} = \mu_1 / \mu_2$, $S_{23} = \mu_2 / \mu_3$, $\lambda = R_1 / R_2$, μ_1, μ_2, μ_3 — магнитная проницаемость пузырька, оболочки из магнитной жидкости и внешней жидкости, R_1 — радиус газового пузырька без учета оболочки, R_2 — радиус газового пузырька с учетом оболочки из магнитной жидкости в отсутствие магнитного поля, γ_{23} — межфазное натяжение на границе оболочки из магнитной жидкости и внешней среды, $D = (a_2 - b_2)/(a_2 + b_2)$, a_2, b_2 — большая и малая полуоси составного пузырька с учетом оболочки. Искомая величина отношения полуосей составного пузырька равна $a_2/b_2 = (1 + D)/(1 - D)$. Отметим, что экспериментально могло быть измерено только отношение полуосей составного пузырька с учетом оболочки в силу непрозрачности слоя магнитной жидкости.

Результаты расчетов согласно выражению (1) представлены на рис. 8 в сопоставлении с соответствующими экспериментальными данными. Как видно, наблюдается качественная корреляция экспериментальных и теоретических результатов. Некоторое количественное расхождение данных может быть связано с неоднородным распределением слоя магнитной жидкости по поверхности воздушного пузыря вследствие действия гравитационных и гидродинамических сил.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены новые сведения о динамике процесса всплытия пузырька воздуха, заключенного в оболочку из магнитной жидкости в немагнитной жидкой среде. Показано, что магнитное поле существенно влияет на процесс всплытия пузырька. В частности, имеет место деформация пузырька и его вытяжение вдоль направления действия поля, что приводит также к изменению временных характеристик процесса всплытия. Обнаружено, что переменное магнитное поле вызывает колебания формы пузырька, амплитуда которых зависит от напряженности и частоты поля. Полученные результаты могут рассматриваться в качестве модельных, при изучении проблем переноса в многокомпонентных газожидкостных средах. Результаты работы могут быть полезны при разработке методов контроля и управления малыми объемами жидкости или газа, в частности, в микрофлюидных устройствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуанкаре А. Фигуры равновесия жидкой массы. М.: Регулярная и хаотическая динамика, 2000.
2. Liu H. Science and engineering of droplets. NY.: William Andrew Publishing, 1999.
3. Taylor G.I. // Proc. Royal. Soc. Lond. A. 1964. V. 280. P. 383.
4. Allan R.S., Mason S.G. // Proc. Royal. Soc. Lond. A. 1962. V. 267. P. 45.
5. Torza S., Cox R.G., Mason S.G. // Phil. Trans. Royal. Soc. Lond. A. 1971. V. 269. P. 295.
6. Ширяева С.О., Петрушов Н.А., Григорьев А.И. // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 8. С. 1183; Shiryayeva S.O., Petrushov N.A., Grigor'ev A.I. // Tech. Phys. 2019. V. 64. No. 8. P. 1116.
7. Reznik S.N., Yarin A., Theron A., Zussman E. // J. Fluid Mech. 2004. V. 516. P. 349.
8. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989.
9. Диканский Ю.И., Закиян А.Р. // ЖТФ. 2010. Т. 80. С. 8; Dikansky Y.I., Zakinyan A.R. // Tech. Phys. 2010. V. 55. No. P. 1082.
10. Тятюшкин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. С. 885; Tyatyushkin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. P. 804.
11. Барков Ю.Д., Берковский Б.М. // Магнит. гидродинам. 1980. Т. 16. № 3. С. 11.
12. Братухин Ю.К., Лебедев А.В. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. № 6. С. 1298; Bratukhin Yu.K., Lebedev A.V. // JETP. 2002. V. 94. No. 6. P. 1114.
13. Ghaderi A., Kayhani M.H., Nazari M. // Eur. J. Mech. B. 2018. V. 72. P. 1.
14. Shi D., Bi Q., He Y., Zhou R. // Exp. Therm. Fluid Sci. 2014. V. 54. P. 313.
15. Korlie M.S., Mukherjee A., Nita B.G. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2008. V. 20. Art. No. 204143.
16. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Калюзная Д.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 348; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 300.
17. Lee W.K., Scardovelli R., Trubatch A.D., Yecko P. // Phys. Rev. E. 2010. V. 82. Art. No. 016302.
18. Soni P., Dixit D., Juvekar V.A. // Phys. Fluids. 2017. V. 29. Art. No. 112108.
19. Soni P., Thaokar R.M., Juvekar V.A. // Phys. Fluids. 2018. V. 30. Art. No. 032102.
20. Zentner C.A., Concellón A., Swager T.M. // ACS Cent. Sci. 2020. V. 6. P. 1460.
21. Sokolov E., Kaluzhnaya D., Shel'deshova E., Ryapolov P. // Fluids. 2023. V. 8. Art. No. 2.
22. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V., Kalyuzhnaya D.A., Vasilyeva A.O. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
23. Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Наука, 1984.
24. Gogosov V.V., Simonovskii A. Ya. // Magnetohydrodynamics. 1993. V. 29. P. 157.
25. Behjatian A., Esmaeeli A. // Phys. Rev. E. 2013. V. 88. Art. No. 033012.

Dynamics of rising of an air bubble in a magnetic fluid shell in a magnetic field**A. Ya. Simonovsky^{1, 2, *}, A. R. Zakinyan¹**¹*North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia*²*Stavropol State Agrarian University, Stavropol, 355017 Russia***e-mail: simonovchkij@mail.ru*

The process of rising of an air bubble enclosed in a magnetic fluid shell in an external homogeneous magnetic field directed horizontally is investigated experimentally. It is shown that the magnetic field acting on the magnetic fluid shell leads to a change in the shape of the bubble, which in turn is reflected in the quantitative characteristics of the rising process. Oscillations in the shape of the air bubble during the rising process were also found. The obtained results indicate the possibility of realizing the control of small gas volumes, which may have practical applications.

Keywords: magnetic fluid, air bubble, magnetic field, magnetic shell, bubble rising.

УДК 538.93

ДИНАМИКА ВСПЛЫВАЮЩИХ КАПЕЛЬ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ГЛИЦЕРИНЕ В ПЛОСКОМ КАНАЛЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2024 г. Е. А. Соколов¹, Д. А. Калюжная¹, А. А. Прибылов¹,
Р. Е. Политов¹, П. А. Ряполов¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет», Курск, Россия

*E-mail: r-piter@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Представлены результаты исследования влияния величины напряженности магнитного поля и концентрации магнитной фазы магнитной жидкости на коэффициент удлинения и форму капли магнитной жидкости, всплывающей в глицерине. Получены зависимости коэффициента удлинения капли магнитной жидкости от параметров используемых магнитных жидкостей и значения напряженности магнитного поля.

Ключевые слова: магнитная жидкость, коэффициент удлинения, намагниченность, неоднородное магнитное поле, магнитожидкостная капля

DOI: 10.31857/S0367676524100216, **EDN:** DRWJUH

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости (МЖ) представляют собой уникальные материалы, обладающие способностью реагировать на воздействие магнитного поля. Они состоят из наночастиц магнитного материала, распределенных в жидкой среде [1].

Важными параметрами, определяющие свойства МЖ, являются магнитная восприимчивость и намагничивание, которые способствуют изменению свойств магнитной жидкости под действием магнитного поля [2, 3], что открывает новые возможности для управления их характеристиками и применения для различных технологических решений [4, 5].

Актуальность работы обусловлена важностью и широким применением магнитных жидкостей в различных областях науки и техники, такой как микрофлюидные технологии с использованием магнитных жидкостей [6, 7]. Исследование влияния величины напряженности магнитного поля и концентрации магнитной фазы на форму и коэффициент удлинения капли МЖ является актуальным, так как позволяет лучше понять и контролировать свойства этих материалов [8, 9].

Полученные в ходе работы данные могут быть полезны при проектировании и оптимизации систем, использующих магнитные жидкости. Например, в медицине они могут применяться для доставки

лекарственных препаратов в организм [10], а в робототехнике — для создания гибких и управляемых роботов [11]. Также результаты исследования могут способствовать разработке новых технологий и улучшению существующих методов использования МЖ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования были проведены на установке, блок-схема которой представлена на рис. 1.

Плоский стеклянный канал 1 (толщина 2 мм), установлен вертикально с помощью системы немагнитных крепежных элементов и заполняется глицерином. В качестве источника неоднородного магнитного поля используется соленоид 2, который расположен соосно оси канала и подключен к источнику питания 3, который необходим для изменения напряженности магнитного поля. Для подачи магнитной жидкости снизу подведена трубка шприцевого насоса 4. В качестве источника света используется управляемый светодиодный осветитель 5. Видеофиксация динамики всплывающих капель магнитной жидкости в глицерине при воздействии на нее магнитного поля разной напряженности осуществляется в проходящем свете с помощью высокоскоростной камеры (Nikon 1) 6, подключенной к компьютеру 7. Обработка изображений и расчет коэффициента

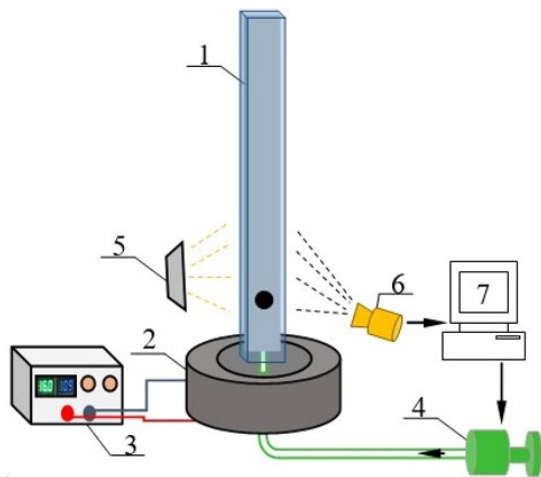


Рис. 1. Блок-схема установки.

удлинения магнитного включения осуществляется с помощью программы Digimizer.

С помощью миллесламетра ТПУ была получена зависимость напряженности магнитного поля соленоида от силы тока и расстояния до него, которая показана на рис. 2.

Здесь за ноль по оси абсцисс принимается расстояние от верхнего витка катушки соленоида. Расстояние, при котором происходило включение цепи электромагнита, и воздействие на каплю МЖ магнитным полем, соответствовало 20 мм.

В работе использовались магнитные жидкости с различной концентрацией магнитной фазы, полученные путем разбавления исходного образца МЖ жидкостью-носителем — минеральным маслом. Исходный образец МЖ был получен в Ивановском государственном энергетическом университете на основе высокодисперсного магнетита Fe_3O_4 , стабилизированного поверхностно-активным веществом — олеиновой кислотой $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7-COOH$. Измерения физических параметров, исследуемых образцов МЖ, проводились по методикам и на установках, разработанных в лаборатории наномасштабной

акустики Юго-Западного государственного университета. Физические параметры исследуемых образцов представлены в табл. 1. Физические параметры глицерина указаны в табл. 2.

Таблица 1. Физические характеристики исследуемых образцов МЖ.

Параметры	МЖ-1	МЖ-2	МЖ-3
Плотность жидкости-носителя, ρ , кг/м ³	841		
Вязкость жидкости-носителя η , сП	17		
Плотность ρ , кг/м ³	1018	897	890
Объемная концентрация φ , %	4.26	1.35	0.98
Вязкость η , сП	69	39.6	23.05
Намагниченность насыщения, M_s , кА/м	17	8.7	3.3
Магнитная восприимчивость, χ	0,84	0,41	0,13

Таблица 2. Физические параметры глицерина.

Параметры	Глицерин
Плотность, ρ , кг/м ³	1260
Вязкость, сП	1480

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В результате эксперимента были получены данные эволюции формы капли МЖ, всплывающей в стеклянном плоском канале, заполненном глицерином, под действием магнитного поля различной напряженности, показанные на рис. 3.

Из кадров наглядно видно, что величина напряженности магнитного поля и концентрация магнитной фазы МЖ оказывают значительное влияние на динамику магнитожидкостной капли в глицерине. При увеличении напряженности магнитного поля, происходит вытягивание капли МЖ. Также данный эффект особенно проявляется при использовании МЖ с большей концентрацией магнитной фазы.

С помощью программной среды Digimizer получены зависимости коэффициента удлинения капли МЖ от параметров используемых магнитных жидкостей и значения напряженности магнитного поля, представленные на рис. 4.

Из графика видно, что коэффициент удлинения тем больше, чем выше напряженность магнитного поля соленоида и концентрация магнитной фазы МЖ.

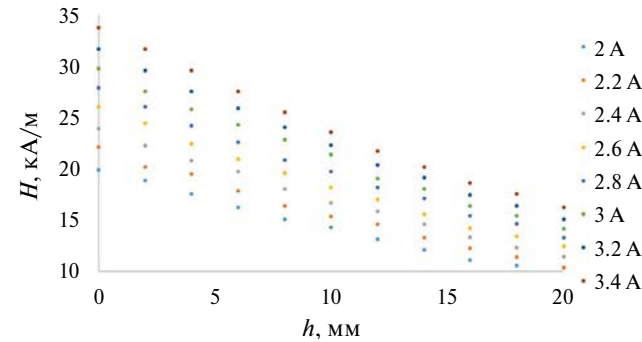


Рис. 2. Зависимость напряженности магнитного поля соленоида от силы тока и расстояния до него.

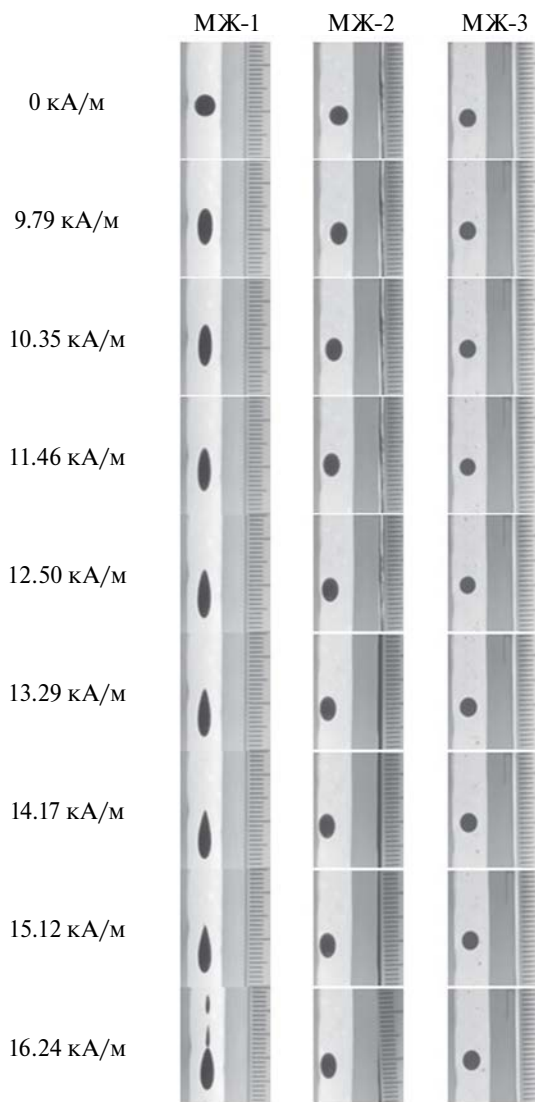


Рис. 3. Формирование геометрии капель МЖ различной концентрации в зависимости от напряженности магнитного поля.

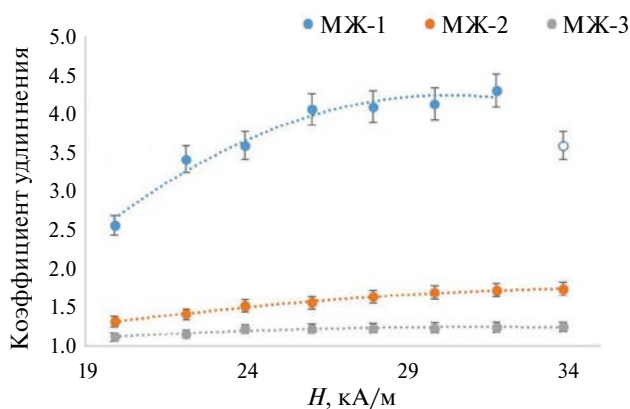


Рис. 4. Зависимость коэффициента удлинения капли МЖ от параметров используемых магнитных жидкостей и напряженности магнитного поля.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ КАПЛИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В НЕМАГНИТНОЙ

Алгоритм решеточных уравнений Больцмана для мультикомпонентной системы был реализован с помощью языка программирования «Python 3». В процессе моделирования, кроме стандартных операций, предлагаемых данным языком программирования, была использована библиотека «numpy», осуществляющая быстрые математические операции с многомерными числовыми массивами. Для достижения наибольшей производительности, все вычисления производились в параллельном режиме на видеокарте (nvidia geforce gtx 1050). Распараллеливание кода было осуществлено посредством использования библиотеки «numba». Графическое представление результатов вычислений реализовано инструментами визуализации библиотеки «matplotlib».

Алгоритм включает в себя два решеточных уравнения. Первое описывает только кинетику течения жидкостей и во втором порядке точности воспроизводит уравнение Навье—Стокса и уравнение непрерывности:

$$f_{\alpha}(\vec{r} + \vec{e}_{\alpha}\delta t, t + \delta t) - f_{\alpha}(\vec{r}, t) = \frac{f_{\alpha}^{eq}(\vec{r}, t) - f_{\alpha}(\vec{r}, t)}{\tau_f} + \vec{F}_{\alpha}\delta t, \quad (1)$$

где $f_{\alpha}(\vec{r}, t)$ — плотность частиц в узле $\vec{r}$, движущихся со скоростью $\vec{e}_{\alpha}$, $f_{\alpha}^{eq}(\vec{r}, t)$ — соответствующая плотность в равновесном распределении, $\tau_f = v^2/c_s^2 - 0.5$ — время релаксации, где v — кинематическая вязкость, δt — шаг по времени, $\vec{F}_{\alpha}$ — тензор, определяющий действие внешних силовых полей. В случае наличия сил тяжести, поверхностного натяжения, и магнитной пондеромоторной силы:

$$\vec{F}_{\alpha} = \left(1 - \frac{1}{2\tau_f}\right) \frac{\vec{e}_{\alpha} - \vec{u}}{c_s^2} \times \left[c_s^2 \nabla \rho (\Gamma_{\alpha} - \omega_{\alpha}) + \Gamma_{\alpha} (\vec{f}_s + \vec{f}_m + \vec{f}_g) \right], \quad (2)$$

где Γ_{α} — некоторая функция, $c_s^2 = 1/3$, $\vec{f}_s = \mu \nabla \phi$ — сила поверхностного натяжения (μ — химический потенциал, ϕ — относительная концентрация тяжелой фазы), $\vec{f}_m = \frac{\mu_0 x}{2} \nabla |\vec{H}|^2$ — пондеромоторная сила (μ_0 — магнитная постоянная, x — магнитная восприимчивость, $\vec{H}$ — напряженность магнитного поля), $\vec{f}_g = \rho \vec{g}$ — сила тяжести.

Второе уравнение описывает кинетику пространственного распределения фаз, и во втором порядке точности воспроизводит уравнение Кана—Хилларда:

$$g_{\alpha}(\vec{r} + \vec{e}_{\alpha}\delta t, t + \delta t) - g_{\alpha}(\vec{r}, t) = \frac{g_{\alpha}^{eq}(\vec{r}, t) - g_{\alpha}(\vec{r}, t)}{\tau_{\phi}} + \left(1 - \frac{1}{2\tau_{\phi}}\right) \omega_{\alpha} q \delta t, \quad (3)$$

где $g_\alpha(\vec{r}, t)$ — плотность частиц более тяжелой фазы в узле $\vec{r}$, движущихся со скоростью $\vec{e}_\alpha$, $g_\alpha^{\text{eq}}(\vec{r}, t)$ — соответствующая плотность в равновесном распределении, τ_ϕ — время релаксации для данного уравнения, ω_α — весовой коэффициент для частиц типа α , q — корректор, гарантирующий сохранение массы более легкого компонента (в достаточно коротких по времени симуляциях принимается равным нулю).

Приведенные уравнения полностью определяют эволюцию системы во времени. Макроскопические параметры системы определяются из них по формулам:

$$\phi = \sum_{\alpha} g_{\alpha} + \frac{1}{2} q \delta t, \quad (4)$$

$$\rho = \phi \rho_L + (1 - \phi) \rho_G, \quad (5)$$

$$\rho \vec{u} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \vec{e}_{\alpha} + \vec{F} \frac{\delta t}{2}, \quad (6)$$

$$\rho_0 = \sum_{\alpha} f_{\alpha} + \frac{1}{2} \vec{u} \cdot \nabla \rho \delta t, \quad (7)$$

где ϕ — относительная концентрация тяжелой фазы, ρ — плотность, $\vec{u}$ — поле скоростей, ρ_0 — усредненная плотность компонентов (ρ_L — плотность тяжелой фазы, ρ_G — плотность легкой фазы). В данной работе расчеты производились с использованием сетки типа «D2Q9» со стандартными значениями e_α и ω_α . В данной работе расчеты производились с использованием сетки типа «D2Q9» со стандартными значениями $\vec{e}_\alpha$ и ω_α . Формулы для расчета значений $f_\alpha^{\text{eq}}(\vec{r}, t)$, $g_\alpha^{\text{eq}}(\vec{r}, t)$ и Γ_α были взяты из работ [12, 13].

На границах области, в которой проводится симуляция, были заданы граничные условия «bounce back», которые для стандартной сетки «D2Q9» имеют следующий вид:

$$f_1 = f_3, \quad f_2 = f_4, \quad f_5 = f_7, \quad (8)$$

$$g_1 = g_3, \quad g_2 = g_4, \quad g_5 = g_7. \quad (9)$$

Пусть внешнее магнитное поле задано с помощью соответствующего ему скалярного потенциала A_0 . Тогда, результирующее магнитное поле представимо в виде суммы внешнего поля и поля, создаваемого материалом магнитной среды, так что $A = A_0 + A_{\text{mat}}$. При подстановке такого разложения в уравнения Максвелла для магнитного поля и учета того, что для внешнего поля должно строго выполняться равенство $\nabla^2 A_0 = 0$, получается следующее итоговое уравнение, позволяющее определить A_{mat} при заданном A_0 :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{\mu} \frac{\partial A_{\text{mat}}}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{\mu} \frac{\partial A_{\text{mat}}}{\partial y} \right] = - \frac{\partial \mu^{-1}}{\partial x} \frac{\partial A_0}{\partial x} - \frac{\partial \mu^{-1}}{\partial y} \frac{\partial A_0}{\partial y},$$

где $\mu = 1 + \chi$ — магнитная проницаемость среды.

Расчеты проводили в сетке размером 200×200 и шагом по времени около 0.2 мс. Моделируемая система включает в себя две фазы, одна из которых

является магнитная жидкость различной концентрации, а второй — глицерин. Физические характеристики данных жидкостей приведены в табл. 1 и 2. Во всех случаях, для границы раздела фаз были приняты значения параметров $\sigma = 7$ мН/м, $\tau_g = 1.2$, $Q = 0.1$. Толщина поверхностного слоя $W = 4$ периода решетки. Численное моделирование проводилось внутри квадратной области со стороной 2.5 см, в центре которой в начальный момент времени находится сферическая магнитной жидкости радиуса 2.5 мм. Вся система находится во внешнем постоянном магнитном поле, направленном вверх и равном 10, 15 и 30 кА/м, и в отсутствии силы тяжести. В табл. 3

Таблица 3. Результаты численного моделирования.

Образец	Величина поля, кА/м	0 с	30 с	60 с
МЖ-1	10			
	30			
МЖ-2	10			
	30			
МЖ-3	10			
	30			

показаны результаты моделирования магнитной капли в немагнитной жидкости при приложении внешнего однородного магнитного поля.

«Приоритет-2030» (Соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования представлены основные физические свойства исследуемых магнитных жидкостей. Проведены эксперименты, в результате которых была визуализирована динамика всплытия капли магнитной жидкости под действием магнитного поля.

Одним из основных результатов работы является определение зависимости между величиной напряженности магнитного поля и формой капли магнитной жидкости. Было установлено, что при увеличении силы поля капля приобретает более вытянутую форму по сравнению с действием магнитного поля с меньшей напряженностью.

Также установлена зависимость коэффициента удлинения капли МЖ от концентрации магнитной фазы и напряженности магнитного поля. Было выяснено, что полученный показатель увеличивается с ростом концентрации магнитной фазы и напряженности магнитного поля.

Получены результаты моделирования капли магнитной жидкости в немагнитной при приложении внешнего однородного магнитного поля.

Полученные данные способствуют развитию в сфере проектирования систем, использующих магнитные жидкости, таких как микронасосы или актуаторы, а также оптимизации технологических процессов, например, при разработке методов сепарации или микроэлектромеханических систем.

Экспериментальные исследования выполнены при поддержке гранта № 24-22-00309 (<https://rscf.ru/project/24-22-00309/>), численное моделирование произведено в рамках реализации программы стратегического академического лидерства

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенцвейг Р.Е. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 240 с.
2. Ivanov A.S., Pshenichnikov A.F., Khokhryakova C.A. // Phys. Fluids. 2020. P. 112007.
3. Тятюшкин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 885; Tyatyushkin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 804.
4. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
5. Бельх С.С., Ерин К.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 962; Belykh S.S., Yerin C.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 878.
6. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
7. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Калюжная Д.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 348; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 300.
8. Li X., Yu P., Niu X.D. et al. // Appl. Math. Comput. 2021. V. 393. Art. No. 125769.
9. Li X., Dong Z.Q., Yu P. et al. // Phys. Fluids. 2020. Art. No. 083309.
10. Huang X., Saadat M., Bijarchi M.A. et al. // Chem. Eng. Sci. 2023. Art. No. 118519.
11. Zhang Y., Jiang S., Hu Y. et al. // Nano Lett. 2022. P. 2923.
12. Li X. et al. // Appl. Math. Comput. 2021. V. 393. Art. No. 125769.
13. Niu X.D., Li Y., Ma Y.R. et al. // Phys. Fluids. 2018. V. 30. No. 1. Art. No. 013302.

Dynamics of floating droplets of magnetic liquid in glycerin in a flat channel under the influence of a magnetic field

E. A. Sokolov¹, D. A. Kalyuzhnaya¹, A. A. Pribylov¹, R. E. Politov¹, P. A. Ryapolov^{1, *}

¹Southwest State University, Kursk, 305040 Russia

*e-mail: r-piter@yandex.ru

The results of the study of the influence of the magnitude of the magnetic field strength and the concentration of the magnetic phase of the magnetic fluid (MF) on the elongation coefficient and the shape of the drop of MF floating in glycerin are presented. The dependences of the elongation coefficient of the ML droplet on the parameters of the magnetic fluids used and the strength of the magnetic field intensity are obtained.

Keywords: magnetic fluid, elongation coefficient, magnetization, inhomogeneous magnetic field, magnetofluidic drop.

УДК 532.543:532.22:537.634

ДВИЖЕНИЕ ТОНКОГО СЛОЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ОКОЛО НАМАГНИЧИВАЮЩЕГОСЯ ТЕЛА В ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2024 г. О.А. Шарова^{1,*}, Д.А. Пелевина¹, В.А. Налетова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

*E-mail: olgasharova96@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Теоретически и экспериментально исследовано течение тонкого слоя магнитной жидкости по горизонтальной плоскости около неподвижного намагничивающегося цилиндрического тела в приложенном однородном вертикальном магнитном поле. Построены формы поверхности магнитной жидкости в различные моменты времени. Исследовано влияние величины приложенного поля на течение слоя.

Ключевые слова: магнитная жидкость, однородное магнитное поле, намагничивающееся тело

DOI: 10.31857/S0367676524100225, **EDN:** DRWBNA

ВВЕДЕНИЕ

Магнитная жидкость (МЖ) — коллоидный раствор ферромагнитных частиц в жидкости-носителе, стабилизированный поверхностно-активным веществом, который хорошо реагирует на магнитные поля и течет в область больших магнитных полей. Однородное магнитное поле влияет на форму объема МЖ, например деформирует каплю магнитной жидкости [1], этот эффект может быть использован для изменения прозрачности магнитных эмульсий [2].

Многие исследования в области МЖ посвящены описанию тонких слоев (пленок) МЖ. Это связано с возможностью применения таких пленок в различных устройствах, в частности в микрофлюидике. Обзор применений МЖ в микрофлюидике приведен в [3]. Возможность управления размером немагнитных включений в слое МЖ при помощи магнитного поля для использования в микродозаторах или счетчиках газа исследована в [4] для горизонтального канала, в [5] — для вертикального канала. Тонкий слой МЖ используется в работе [6] для определения влияния магнитного поля на вязкость МЖ, а в [7] для определения влияния магнитного поля на поверхностное натяжение МЖ. В [8] теоретически исследована возможность создать перистальтический насос, а именно, расходное течение немагнитной жидкости в канале при помощи тонкого слоя МЖ в неоднородном «бегущем» магнитном поле.

Задачи о течении пленки МЖ в магнитных полях, как правило, решаются теоретически в приближении

мелкой воды. Методика решения изложена в работе [9], в которой теоретически описана гидродинамика тонкого слоя жидкости на вращающемся диске. В работе [10] рассчитаны формы поверхности слоя МЖ на горизонтальном вращающемся диске в магнитном поле. Установлено, что при использовании магнитного поля можно получить пленку постоянной толщины. В работе [11] рассмотрена осесимметричная тонкая пленка МЖ, образующаяся на горизонтально вращающемся диске в магнитном поле. Показано, что включение магнитного поля приводит к образованию скачка толщины пленки. В работе [12] аналитически решается осесимметричная задача о течении тонкого слоя несжимаемой МЖ по твердой подложке в магнитном поле проводника с током в приближении мелкой воды. В [13] теоретически и экспериментально получен расход стационарного течения, возникающего при увлечении МЖ, удерживаемой постоянным магнитом между двумя плоскостями, при движении нижней плоскости.

Устройства на основе слоев МЖ позволяют при помощи внешних магнитных полей манипулировать как немагнитными, так и магнитными телами. В работе [14] предлагается стратегия манипулирования немагнитными газовыми пузырьками с использованием микроструктурированных поверхностей, пропитанных МЖ. Под действием магнитных сил намагничивающиеся тела в приложенном однородном магнитном поле могут плавать в небольшом объеме МЖ, а также двигаться вдоль слоя МЖ, находящегося рядом с телом.

В работе авторов [15] теоретически и экспериментально исследуется движение намагничиваемого тела вдоль слоя МЖ на горизонтальной плоскости в однородном вертикальном магнитном поле. При теоретическом исследовании в [15] пренебрегалось изменением формы слоя и течением жидкости в слое. Не только тело может двигаться вдоль слоя МЖ, но и слой МЖ может течь около намагничиваемого тела.

В данной работе экспериментально и теоретически исследуется течение тонкого слоя МЖ по горизонтальной плоскости около неподвижного намагничиваемого цилиндрического тела в приложенном однородном вертикальном магнитном поле. Проведены численные расчеты течения МЖ с использованием модели тонкого слоя и определены формы поверхности МЖ в различные моменты времени. На основе экспериментальных данных построены графики зависимости минимальной глубины слоя от времени и зависимости толщины слоя от времени в конкретном сечении для различных значений приложенного вертикального поля. Экспериментально обнаружена область, в которой МЖ течет от тела.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для эксперимента на лазерном 3D-принтере была напечатана кювета, имеющая форму параллелепипеда с выемкой для крепления тела, из прозрачной фотополимерной смолы с внутренними геометрическими параметрами: длина 8.6 см, ширина 0.5 см, высота 0.7 см, толщина стенок кюветы 0.3 см. В кювету вклеен ферритовый цилиндр радиуса $R_b = 0.4$ см, длиной $l_b = 6.3$ см (ось цилиндра горизонтальна), с магнитной проницаемостью $\mu_b = 400$, таким образом, что расстояние от оси цилиндра до самой удаленной вертикальной стенки кюветы 6.5 см, расстояние от оси цилиндра до дна $z_b = 0.7$ см (см. рис. 1а — схема, 1б — фото эксперимента, вид сбоку). Концы цилиндра удалены от кюветы, чтобы избежать влияния их на течение жидкости. На дне кюветы под цилиндром есть расширяющееся отверстие для отвода МЖ. Вертикальные стенки кюветы покрывались тонким слоем трансформаторного масла, чтобы уменьшить

смачивание стенок магнитной жидкостью. Введем декартову систему координат: ось x — направлена горизонтально вдоль дна (вдоль длинной стороны кюветы), ось z — направлена вертикально вверх. Шприцом на дно кюветы помещался слой МЖ толщиной $h_0 = 0.23$ см, длиной $l = 4.54$ см. Использовалась МЖ на основе воды с магнетитовыми частицами. Параметры МЖ: начальная магнитная восприимчивость $\chi_f = 0.011$ (начальная магнитная проницаемость $\mu_f = 1.138$), вязкость $\eta_f = 0.09$ г·(см·с) $^{-1}$, плотность $\rho_f = 1.41$ г·см $^{-3}$. Над МЖ расположен воздух при атмосферном давлении p_A . Эксперимент проводился при комнатной температуре $T = 293$ К. Левый край слоя МЖ имел координату $x = x_0 = 1.8$ см. Отметим, что в данной работе используется симметричная СГС система единиц измерения.

Кювета помещалась в катушки Гельмгольца, которые создавали однородное вертикальное магнитное поле. Ток в катушках управлялся при помощи программы LabView. Использовалось приложенное магнитное поле различной величины: $H_\infty = 200, 300$ и 400 Э. При включении поля наблюдалось изменение формы слоя и движение МЖ. Нужно отметить, что около тела образовывалась капля МЖ, и течение слоя рассматривалось вплоть до границы поверхности этой капли, которую обозначим x_d . Движение жидкости фиксировалось видеокамерой. Раскадровка видеозаписей демонстрирует изменение формы поверхности МЖ со временем, см. рис. 1б и 2а. По раскадровкам экспериментального видео можно найти зависимость толщины слоя от времени $h(t)$ в каком-либо сечении слоя при разных магнитных полях, см. рис. 3а. При $x = x_n$ толщина слоя минимальна и $h = h_{\min}$ в стационарном состоянии. Толщина слоя около левой границы при $x > x_n$ убывает со временем, а скорость изменения глубины увеличивается при увеличении поля. Нужно отметить, что минимальная глубина слоя $h_{\min}$ в стационарном состоянии уменьшается при увеличении поля, при этом горизонтальная координата минимума глубины x_n также уменьшается, см. табл. 1. По раскадровкам экспериментов было измерено приблизительное время t_f течения до стационарного состояния. Показано, что при увеличении поля МЖ течет быстрее

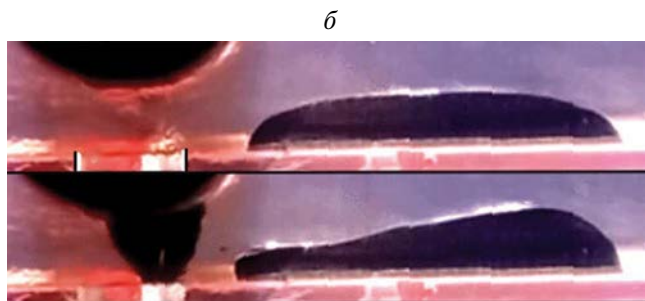
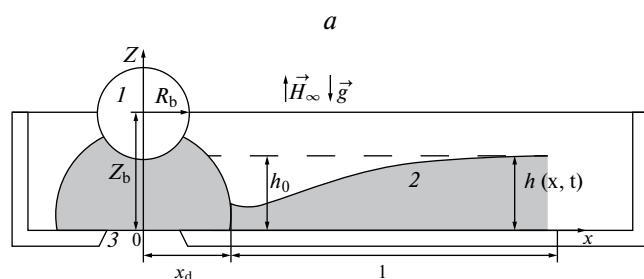


Рис. 1. Течение МЖ около цилиндрического тела, вид сбоку: схема (а); фотографии эксперимента (б) в разные моменты времени t при $H_\infty = 450$ Э, $l = 1.4$ см. 1 — намагничиваемое тело, 2 — слой МЖ, 3 — отверстие для слива жидкости.

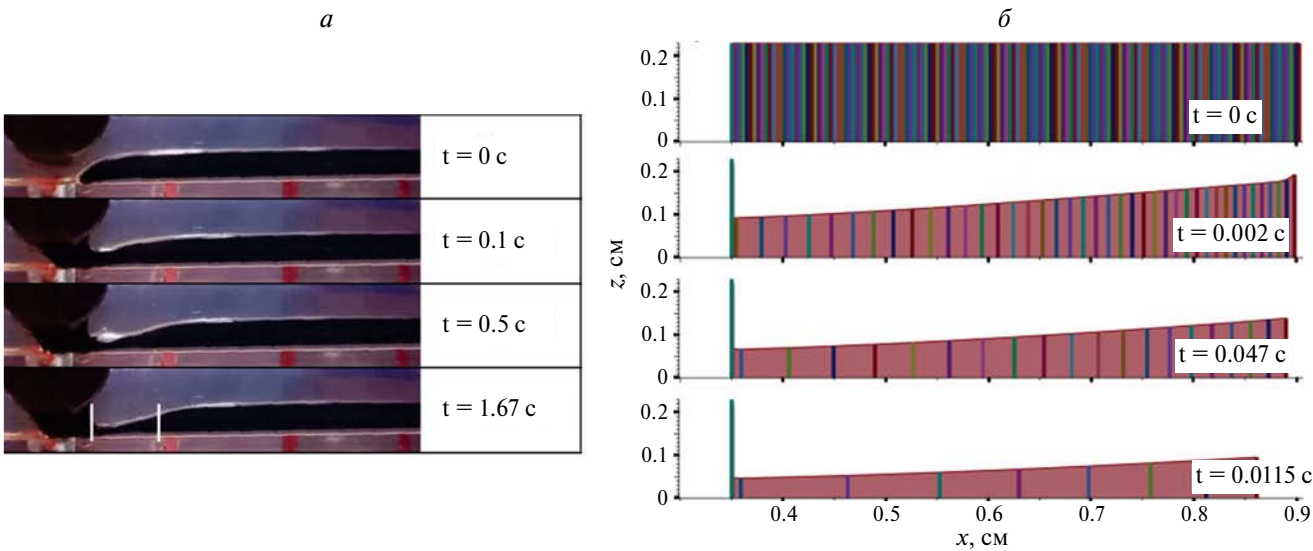


Рис. 2. Формы слоя МЖ разные моменты времени t при $H_\infty = 400$ Э: эксперимент $l = 4.54$ см (а); расчет для экспериментальных параметров (б).

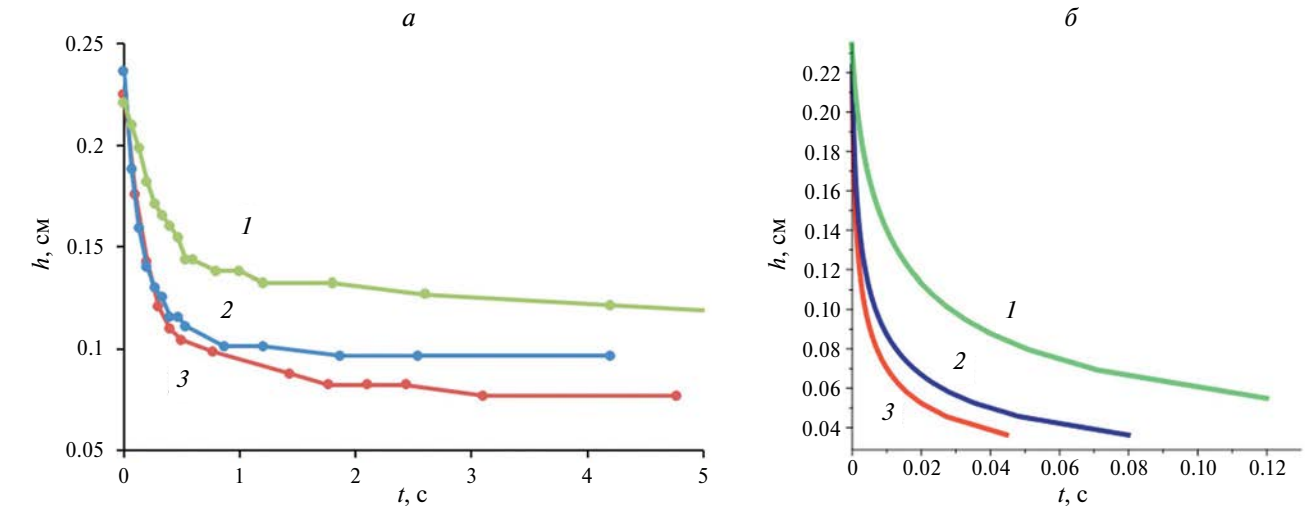


Рис. 3. Зависимость глубины в слое h от времени t в сечении $x=0.6$ см для полей 1 — $H_\infty = 200$ Э, 2 — $H_\infty = 300$ Э, 3 — $H_\infty = 400$ Э: эксперимент (а) и расчет (б).

и время установления стационарного состояния t_f становится меньше, см. табл. 1.

Таблица 1. Зависимость параметров течения в слое МЖ от приложенного магнитного поля.

H_∞ , Э	t_f , с	x_n , см	h_{min} , см
200	27	0.58	0.094
300	5.4	0.55	0.087
400	2.5	0.4	0.079

В экспериментах со слоем малой длины наблюдалось заметное увеличение глубины слоя около правой границы. На рис. 1б видно, что при $l = 1.4$ см глубина

слоя справа через некоторое время после начала движения жидкости стала больше начальной глубины слоя h_0 . Таким образом в эксперименте продемонстрировано, что в слое имеется область, в которой МЖ течет от тела. То есть существует точка x_{cr} , левее которой жидкость движется влево, а правее — вправо. Этот эффект обнаружен впервые.

Экспериментальное исследование позволяет понять, что течение МЖ можно не учитывать при движении намагничивающегося тела вдоль тонкого слоя МЖ, так как скорость движения тела, согласно результатам [15], имеет порядок $1\sim 2$ см·с^{−1}, и за время порядка 0.5 с тело проходит 0.5—1 см, что, как правило, больше x_{cr} . Как видно из рис. 2а, за это время форма слоя МЖ меняется незначительно.

ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Рассмотрим плоское изотермическое течение слоя тяжелой несжимаемой вязкой МЖ по твердой горизонтальной плоскости около намагничивающегося тела в однородном вертикальном приложенном магнитном поле H_∞ , см. рис. 1а.

В качестве намагничивающегося тела рассмотрим длинный неподвижный цилиндр кругового сечения, ось цилиндра расположена горизонтально, перпендикулярно плоскости течения слоя МЖ. Над МЖ расположена немагнитная покоящаяся среда с постоянным давлением p_a . Все параметры задачи зависят от декартовых координат x, z и времени t . Ось x направлена горизонтально, ось z — вертикально. В плоскости $z=0$ расположена твердая подложка. Центр цилиндрического тела расположен на некоторой высоте $z=z_b$, над началом координат $x_b=0$, ось цилиндра параллельна оси y . Уравнения, описывающие течение слоя вязкой несжимаемой МЖ, и граничные условия на свободной поверхности $z=h(x, t)$ с нормалью $\vec{n}$, а также на дне при $z=0$, имеют вид:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad \rho_f \frac{du}{dt} = -\frac{\partial p^H}{\partial x} + \eta_f \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right),$$

$$\rho_f \frac{dw}{dt} = -\frac{\partial p^H}{\partial z} + \eta_f \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

$$p^H(x, z) = p_f + \rho_f g z - \int_0^{H(x, z)} M(H) dH.$$

$$z = 0 : u = w = 0,$$

$$z = h(x, t) : \frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} = w,$$

$$\left(p_f - 2\pi M_n^2 \right) \vec{n} - \tau_{in} \vec{e}^i = \left(p_a - \sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \vec{n}. \quad (2)$$

Здесь p^H — функция, зависящая от давления в магнитной жидкости, гидростатического давления и потенциала магнитной силы, $\vec{v} = (u, w)$ — вектор скорости жидкости, p_f — давление, η_f — коэффициент динамической вязкости, ρ_f — плотность МЖ, p_a — атмосферное давление, σ — коэффициент поверхностного натяжения.

В безындукционном приближении ($H \gg 4\pi M$) в третьем граничном условии можно пренебречь членом $2\pi M_n^2$ и считать, что магнитное поле равно полю вокруг цилиндрического тела в однородном приложенном поле H_∞ (см. [16]). Величина поля при этом описывается формулой:

$$H = H_\infty \left[\left(\frac{1 - \mu_b}{1 + \mu_b} \right)^2 \frac{4R^4 x^2 (z - z_b)^2}{(x^2 + (z - z_b)^2)^4} + \left(1 + \frac{1 - \mu_b}{1 + \mu_b} R^2 \frac{x^2 - (z - z_b)^2}{(x^2 + (z - z_b)^2)^2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Предположим, что намагниченность $\vec{M}$ МЖ линейно зависит от напряженности магнитного поля: $\vec{M} = \chi_f \times \vec{H}$, $\chi_f = const$.

Будем считать, что: 1) толщина слоя МЖ h мала по сравнению с характерной длиной задачи l , тогда $\varepsilon = h/l \ll 1$; 2) верна оценка $w \sim uh/l \ll u$; 3) течение медленное $Re < 1$; 4) пренебрегаем поверхностным натяжением $\sigma h_0/l^2 \ll \chi H^2/2$. При этом система уравнений (1), (2) имеет следующий вид:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{1}{\eta_f} \frac{\partial p^H}{\partial x} = \frac{1}{\eta_f} F(x, t), \quad \frac{\partial p^H}{\partial z} = 0,$$

$$p^H(z, x) = p_f + \rho_f g z - \frac{\chi_f H^2}{2},$$

$$z = 0 : u = w = 0, \quad (4)$$

$$z = h(x) : \frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} = w, \quad p_f = p_a, \quad \frac{\partial u}{\partial z} = 0.$$

Из (4) получим выражение для горизонтальной составляющей скорости:

$$u = \frac{1}{\eta_f} \left(\frac{z^2}{2} - h z \right) F(x, t), \quad F = \frac{\partial p^H(z = h(x, t))}{\partial x}. \quad (5)$$

Из уравнения неразрывности с учетом граничных условий и предположений, аналогично [10], получим уравнение для определения формы свободной

поверхности МЖ h ($Q = \int_0^h u dz$ — расход жидкости в поперечном сечении слоя):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial x}, \quad Q = -\frac{1}{\eta_f} \frac{F h^3}{3}. \quad (6)$$

Считаем, что в начальный момент времени слой горизонтален и имеет глубину h_0 . Будем считать, что магнитное поле слабо меняется на толщине слоя, а также слабо зависит от формы слоя: $H(x, z=h(x, t)) \approx H(x, h_0)$. Предположим, что на течение слабо влияет сила тяжести $\rho_f g z \approx \rho_f g h_0$. При этом $F=F(x)$ не зависит от координаты z и времени t . Тогда уравнение (4) можно решить методом характеристик, используя замену $\varphi = h^2$. Рассмотрим характеристики $x=x^*(t)$, описываемые уравнением $dx/dt = D$, $D = -\varphi F/\eta_f$. Отметим, что скорость характеристик D больше средней скорости течения в слое $D=3u_m$,

$u_m = Q/h$. Вдоль характеристик уравнение (6) принимает вид:

$$\frac{d\varphi}{dt} \bigg|_{\frac{dx}{dt}=D} = \frac{2\varphi^2}{3\eta_f} \frac{dF}{dx} \quad (7)$$

Из уравнения (7) получим изменение φ вдоль характеристик:

$$\varphi(x, x_0) = \varphi_0 \left(\frac{F(x_0)}{F(x)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (8)$$

Интегрируя уравнение для характеристик, получим связь x, x_0 и времени t :

$$t = - \int_{x_0}^x \frac{\eta_f dx}{\varphi(x, x_0) F(x)}. \quad (9)$$

Из формул (8) и (9), исключая x_0 , можно получить зависимость $h=h(x, t)$.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ, АНАЛИЗ ФУНКЦИИ F

Распределение функции F для экспериментальных параметров показано на рис. 4а (линия 1). Функция F меняет знак при некотором x_{cr} . В области, где функция $F > 0$, то есть градиент магнитного поля направлен к телу ($\partial H/\partial x < 0$), МЖ будет течь к телу (влево), а в области, где функция $F < 0$ ($\partial H/\partial x > 0$), МЖ будет течь от тела (вправо). То есть, существует критическая точка x_{cr} , в которой $F = 0$, а МЖ будет растекаться в разные стороны от этой точки. Этот эффект был подтвержден экспериментально, см. рис. 1б.

Величина x_{cr} определяется распределением магнитного поля вокруг тела. На рис. 4б приведены изолинии магнитного поля. В области I поле больше приложенного, в области II поле меньше приложенного.

При движении вправо вдоль линии $z = h_0$ (см. рис. 4б) поле H убывает при $0 < x < x_{cr}$, далее при $x \rightarrow \infty$ магнитное поле возрастает $H \rightarrow H_\infty$. Точка x_{cr} — точка касания линии $z = h_0$ и, некоторой изолинии, например, линии 6.

Величина x_{cr} зависит от геометрии задачи, и возрастает при увеличении z_b , и уменьшении начальной глубины слоя h_0 . Чем дальше расположено тело от слоя МЖ, тем больше диапазон координат x , в котором МЖ течет к телу.

Функция F немонотонно зависит от координаты x , имеет один максимум F_{max} и один минимум F_{min} в точках с координатами x_{max} и x_{min} , соответственно. При увеличении z_b координаты x_{max} и x_{min} растут, а сами значения F_{max} и F_{min} убывают, см. рис. 4а. Таким образом, при удалении тела от слоя МЖ величина F убывает. Нужно отметить, что $|F_{max}| \gg |F_{min}|$. В связи с этим в эксперименте наблюдается заметное течение жидкости к телу (влево), а слабое течение вправо приводит к незначительному увеличению толщины слоя около правого конца слоя, см. рис. 1б.

Нужно отметить, что в областях $x < x_{max}$ (рис. 4а, область I) и $x_{cr} < x < x_{min}$ (рис. 4а, область III) правая часть уравнения характеристик $D = -\varphi F/\eta_f$ устроена так, что характеристики могут пересекаться. Обнаружено что, в области $x_{cr} < x < x_{min}$ характеристики пересекаются, и однозначного решения не существует. В экспериментах этого не наблюдается, так как F в этой области мала и компенсируется силой тяжести при подъеме поверхности. В области $x < x_{max}$, не смотря на то, что характеристики расположенные правее имеют большую начальную скорость D_0 , для экспериментальных параметров численные расчеты показали, что характеристики не пересекаются и неоднозначность не возникает. Таким образом, при $x < x_{cr}$ характеристики в задаче не пересекаются. В связи этим дальнейший расчет проводился только

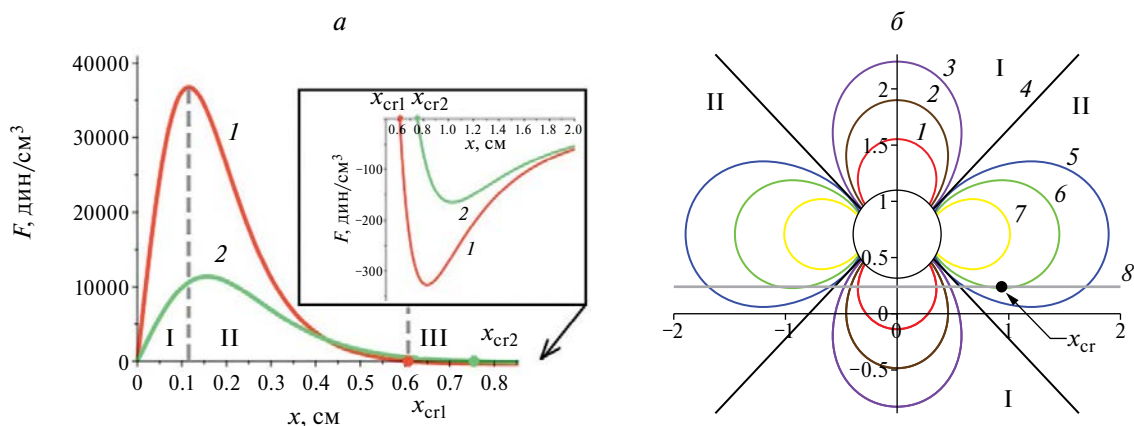


Рис. 4. Зависимость функции F от x при $H_\infty = 400$ Э (а) для различных значений z_b : 1 — $z_b = 0.5$ см, 2 — $z_b = 0.6$ см; изолинии магнитного поля (б): в области I поле больше приложенного: $H > H_\infty$, а в области II поле меньше приложенного: $H < H_\infty$; 1 — $H = 1.22 \cdot H_\infty$, 2 — $H = 1.11 \cdot H_\infty$, 3 — $H = 1.07 \cdot H_\infty$, 4 — $H = H_\infty$, 5 — $H = 0.96 \cdot H_\infty$, 6 — $H = 0.92 \cdot H_\infty$, 7 — $H = 0.84 \cdot H_\infty$, 8 — $z = h_0$.

для области $x < x_{cr}$ (рис. 4а, области I и II), в которой жидкость течет к телу.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ

При решении задачи считается, что вокруг тела имеется капля МЖ достаточно большого объема и течение слоя рассматривается вплоть до границы поверхности капли x_d , то есть левая граница рассматриваемой области слоя $x = x_d$. На рис. 2а, на фотографии эксперимента при $H_\infty = 400$ Э для момента времени $t = 3$ с область течения $x_d < x < x_{cr}$, которая описывается теоретическим решением, ограничена вертикальными белыми линиями.

Для численного решения задачи была написана программа, которая рассчитывает изменение формы поверхности МЖ, в пакете программ Maple. В расчетах использовались экспериментальные значения параметров: $x_d = 0.35$ см, $x_{cr} = 0.91$ см. В начальный момент времени, когда приложенное вертикальное поле отсутствует, рассматриваемая область слоя делится на множество сечений $x = x_0$. Численно решается уравнение движения (9) каждой характеристики $x = x^*(t)$ и из уравнения (8) находится, как меняется глубина слоя $h(x^*(t))$. Используя данный расчет можно получить зависимость $h = h(x, t)$.

На рис. 2б представлены формы поверхности МЖ в различные моменты времени при $H_\infty = 400$ Э. Видно, что глубина слоя уменьшается при приближении к телу и убывает по времени. На рис. 3б приведен расчет зависимостей глубины слоя h от времени t в сечении $x = 0.6$ см для различных значений поля H_∞ . Нужно отметить, что скорость изменения h в эксперименте и расчете отличаются существенно. Это может быть связано с тем, что в теории учитывается только трение о дно сосуда, а в эксперименте также сказывается влияние трения о боковые стенки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование течения слоя МЖ около намагничивающегося тела цилиндрической формы в вертикальном однородном магнитном поле. Исследовано влияние магнитного поля на форму МЖ. Обнаружено, что имеется область течения, в которой жидкость течет от тела. Теоретически описано течение тонкого слоя МЖ к цилиндрическому телу в однородном магнитном поле, когда ось цилиндра расположена горизонтально, а магнитное поле приложено вертикально. Методом характеристик решено уравнение для толщины слоя МЖ. Анализ решения позволил обнаружить критическую точку, слева от которой МЖ течет к телу, а справа от нее МЖ течет от тела. Численно исследована зависимость положения критической точки от параметров задачи. Рассчитаны формы поверхности МЖ

в различные моменты времени. Получено качественное совпадение теории и эксперимента.

Результаты данного исследования могут быть использованы при оценке явлений вызванных течением и изменением формы слоя МЖ в неоднородном магнитном поле при разработке и моделировании работы устройств на основе феррожидкости.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-71-10002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тятюшкин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 885; Tyatyushkin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 804.
2. Белых С.С., Ерин К.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 962; Belykh S.S., Yerin C.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 878.
3. Nguyen N.T. // Microfluid. Nanofluid. 2012. V. 12. P. 1.
4. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 343; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
5. Ряполов П.А., Соколов Е.А., Калюжная Д.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 348; Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 300.
6. Jiahao Dong, Decai Li, Zhenkun Li // JMMM. 2022. V. 557. Art. No. 169453.
7. Shmyrov A., Mizev A., Shmyrova A., Mizeva I. // Phys. Fluids. 2019. V. 31. Art. No. 12101.
8. Калмыков С.А., Налетова В.А., Пелевина Д.А., Турков В.А. // Изв. РАН. МЖГ. 2013. № 5. С. 3; Kalmykov S.A., Naletova V.A., Pelevina D.A., Turkov V.A. // Fluid Dynamics. 2013. V. 48. No. 5. P. 567.
9. Needham D.J., Merkin J.H. // J. Fluid Mech. 1987. V. 184. P. 357.
10. Naletova V.A., Kim L.G., Turkov V.A. // JMMM. 1995. V. 149. P. 162.
11. Naletova V.A., Turkov V.A. // JMMM. 1999. V. 201. P. 346.
12. Тятюшкин А.Н. // Изв. РАН. МЖГ. 2019. № 4. С. 27; Tyatyushkin A.N. // Fluid Dynamics. 2019. V. 54. No. 4. P. 466.
13. Коровин В.М., Райхер Ю.Л. // Магнитная гидродинамика. 1987. № 1. С. 49.
14. Zhu S., Bian Yu., Wu T. et al. // Nano Lett. 2020. V. 20. No. 7. P. 5513.
15. Sharova O.A., Merkulov D.I., Pelevina D.A. et al. // Phys. Fluids. 2021. V. 33. No. 8. Art. No. 087107.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992.

Motion of a thin layer of magnetic fluid near a magnetizing body in a homogeneous magnetic field

O. A. Sharova^{1, *}, D. A. Pelevina¹, V. A. Naletova¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia

**e-mail: olgasharova96@mail.ru*

The flow of a thin layer of a magnetic fluid along a horizontal plane near an fixed magnetizable cylindrical body in an applied uniform vertical magnetic field were investigated theoretically and experimentally. The shapes of the surface of the magnetic fluid at different times were plotted. The influence of the applied field on the flow of the layer was studied.

Keywords: magnetic fluid, uniform magnetic field, the body is magnetized.

УДК 532.54

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ МОДЕЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД ПРИ МАГНИТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2024 г. Е. В. Бондарь¹, Е. В. Шельдешова¹, И. А. Шабанова¹, П. А. Ряполов¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет», Курск, Россия

*E-mail: r-piter@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Рассмотрена модельная среда из частиц магнетита микронного размера и металлических шариков диаметром 1 мм в вязкой среде — глицерине. Рассмотрены процессы организации данной системы во внешнем магнитном поле при его увеличении. Также рассмотрено воздействие сдвиговых колебаний на процессы формирования структуры в исследуемых системах. Полученные данные могут послужить основой для моделирования динамики дисперсных систем и расширения представления об их поведении и организации в магнитных полях и при механических воздействиях.

Ключевые слова: магнитная жидкость, магнитореологическая жидкость, модельная среда, цепочечные структуры, магнитное поле

DOI: 10.31857/S0367676524100237, **EDN:** FNQJNU

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости (МЖ) — это коллоидные растворы, которые характеризуются стабильностью и содержат наночастицы магнитных материалов, диспергированные в жидких средах. Магнитные жидкости относятся к категории жидкостей, и их движение подчиняется закону гидродинамики. Магнитные жидкости также проявляют магнетизм; следовательно, их поведение контролируется магнитным полем, а их магнитные свойства подчиняются законам электромагнетизма. Основой специфических свойств магнитных жидкостей является возможность управлять их потоком и физическими характеристиками с помощью магнитных полей. Необходимость получения магнитных жидкостей с более выраженным откликом на внешнее поле приводит к увеличению магнитного момента отдельных частиц, следовательно, к усилению магнито-дипольного взаимодействия и эффектов, связанных с ним. Одной из главных особенностей структуры МЖ с интенсивным магнито-дипольным взаимодействием является образование агрегатов магнитных частиц, имеющих форму цепочек.

Реологические свойства зависят от микроструктуры, которая формируется в присутствии магнитного поля и отличается в разных магнитоиджидкостных системах в зависимости от таких факторов, как объемная доля, размер и полидисперсность частиц, тип базовой жидкости, температура, скорость сдвига, сила

приложенного магнитного поля и т. д. Наибольшее влияние на вязкость магнитной жидкости оказывает образование цепочечных структур. Было проведено множество исследований по увеличению магнито-вязкого эффекта (МВЭ) путем манипулирования структурой магнитной жидкости, их физическими и химическими свойствами.

Магнитореологическая жидкость представляет собой суспензию намагничиваемых частиц микронного размера, погруженных в немагнитную жидкость. Жидкость демонстрирует уникальную способность претерпевать быстрые, значительные и почти полностью обратимые изменения механических свойств при приложении внешнего магнитного поля. Реология магнитоиджидкостных суспензий является предметом экспериментальных и теоретических исследований. Известны работы по исследованию вязкости магнитореологических суспензий в сдвиговых течениях. Например, в работе [1] используется линейный осциллятор, погруженный в магнитореологическую суспензию во внешнем магнитном поле, где наблюдается тенденция к увеличению вязкости вместе с увеличением напряженности магнитного поля. В работе [2] используется ротационный вискозиметр для исследования вязкости суспензии. Сравнение теоретических и экспериментальных исследований по зависимости модуля упругости среды от скорости сдвиговых течений представлены в работе [3].

Существуют системы, содержащие как наночастицы, так и частицы микронных размеров. Это крупнодисперсные суспензии ферромагнитных частиц, в которых жидкой средой является магнитная жидкость. В работах [4–6] показано, что данные системы могут обладать коллоидной стабильностью и характеризоваться приращением вязкости в магнитном поле. В магнитореологических суспензиях в сдвиговых течениях также наблюдается магнитовязкий эффект [7, 8].

Динамика композитных магнитных сред является актуальным исследованием среди ученых [9–13]. Происходит развитие технологий синтеза коллоидов со специфическими поверхностно-активными веществами, появление работ по адресной доставке лекарств, развитие микрофлюидных систем. При этом магнитная жидкость и магнитные эмульсии протекают по узким каналам в условиях пространственного ограничения, и прогнозирование реологии подобных систем является важной задачей. В этих системах, при воздействии внешних магнитных полей возникают пристеночные слои, в которых образуются структуры, оказывающие значительное влияние на динамику процесса. Существует большое количество работ в компьютерном моделировании, которые демонстрируют процесс организации формирования структур, однако визуальные наблюдения в модельных средах динамики организации подобных систем и поведения при сдвиговых колебаниях отсутствуют.

Нашей целью является исследование организации магнитных частиц и магнитных шариков, моделирующих крупные частицы в условиях комбинированных магнитных и сдвиговых воздействий. Данная система дает представление о динамике данных частиц и о сдвиговых колебаниях, происходящих на цепочках в условиях градиентного сдвигового течения. Здесь центральная часть движется как сплошное целое, а в пристеночной области возникает градиентное течение, приводящее к колебанию цепочек.

В работе [14] был предложен эксперимент по исследованию динамики системы из 2 видов шариков размером 5 и 2 мм при включении магнитного поля. Однако данная система рассматривает только процесс включения магнитного поля без учета изменения его величины и сдвиговых воздействий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования динамики модельной среды в условиях комбинированных магнитных и механических воздействий была создана экспериментальная установка, схема и фотография которой представлена на рис. 1. Между полюсами электромагнита ФЛ-1 2 в область однородного магнитного поля перпендикулярно линиям магнитной индукции помещалась ячейка 1 из немагнитного и неэлектропроводного материала. Для исследования были созданы две экспериментальные ячейки. Ячейка № 1 использовалась для исследования поведения частиц магнетита и металлических шариков под воздействием магнитного поля, ячейка № 2 — для исследования динамики системы в условиях комбинированных магнитных и механических воздействий. Геометрические параметры ячеек: длина 110 мм, ширина 30 мм и высота 20 мм. Материалом для экспериментальных ячеек послужило оргстекло. Исследования проводились при комнатной температуре.

Эксперимент № 1 проводился следующим образом: ячейка № 1 заполнялась исследуемой средой, герметично закрывалась и подвергалась длительному вращению в различных направлениях для обеспечения равномерного распределения компонентов системы по всему объему дисперсной среды. После этого она помещалась в электромагнит ФЛ-1, и начинался эксперимент с увеличением напряженности магнитного поля от 0 до 1000 кА/м. После проведения эксперимента исследуемая модельная среда повторно

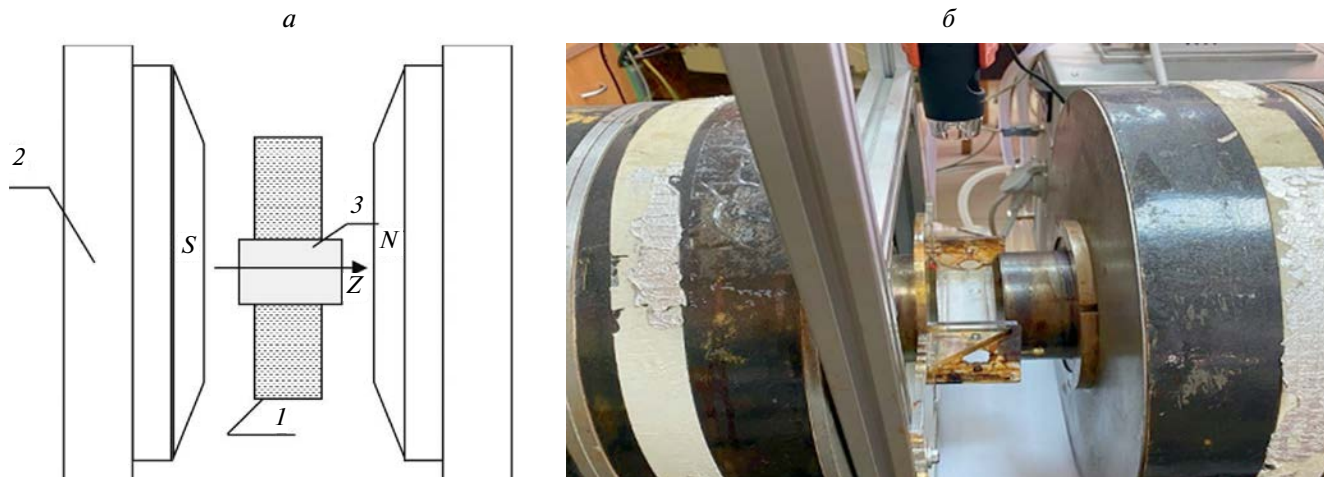


Рис. 1. Блок-схема и фотография экспериментальной установки: 1 — ячейка, 2 — электромагнит ФЛ-1, 3 — цифровой USB — микроскоп МИКМЕД 5.0.

перемешивалась и размагничивалась, и снова проводился эксперимент.

В эксперименте № 2 тоже осуществлялось механическое перемешивание среды. В одной из боковых частей ячейки № 2 проделано отверстие с трубочкой, в которую вставлялся поршень. При проведении эксперимента устанавливалось определенное значение напряженности магнитного поля от 0 до 1000 кА/м и возбуждались колебания в системе методом выдергивания поршня из трубочки.

В качестве модельной среды были выбраны частицы микронного размера магнетита и стальные шарики диаметром 1 мм в вязкой среде — глицерине. Для определения размеров частиц магнетита было проведено микроскопическое исследование с помощью конфокального микроскопа аппаратного комплекса OmegaScore™. Изображения частиц, полученные на конфокальном микроскопе, анализировались при помощи свободно распространенной программы Digimiser. Для этого микроскопическое изображение частиц открывалось в программе, вводилась длина реперного отрезка, определялся его размер

в пикселях, и осуществлялось измерение размера каждой из частиц. Итогом являлся файл с размерами, на основе которого строилась гистограмма распределения частиц магнетита по размерам. Нормирование размеров частиц показало, что диапазон диаметров частиц находится в пределах от 0.2 до 2 мкм. При этом образец содержит преимущественно частицы диаметром от 1 до 2 мкм.

Съемка распределения частиц в ячейке проводилась цифровым USB-микроскопом 3 МИКМЕД 5.0. Микроскоп устанавливался вертикально над ячейкой на расстоянии 20 см от нее. Основными характеристиками микроскопа являются разрешение 5 Мпикс и увеличение до 300 крат.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте № 1 стальные шарики в глицерине были распределены в 2 вариантах: по всему объему и в одну линию.

На рис. 2 представлено образование цепочечных структур при объемном распределении шариков.

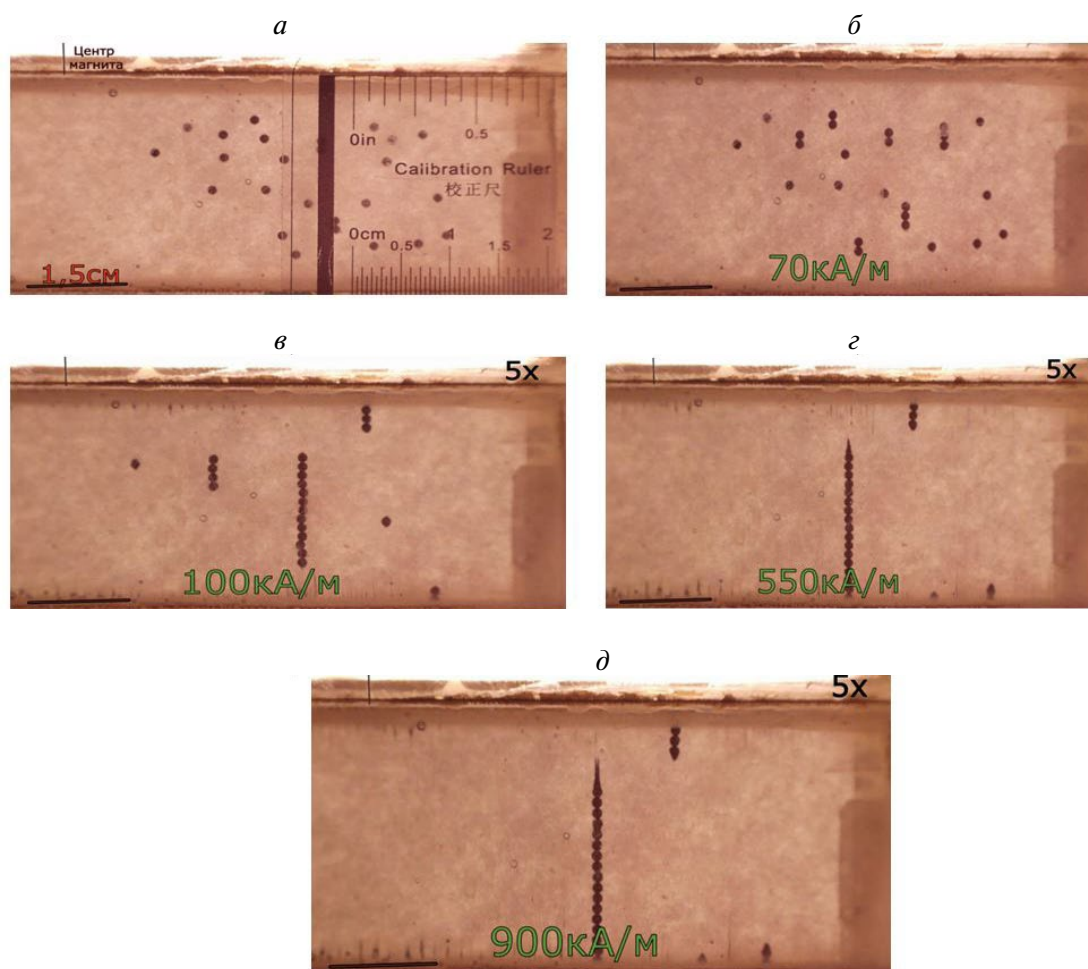


Рис. 2. Результат модельного эксперимента при объемном распределении шариков при различной напряженности магнитного поля.

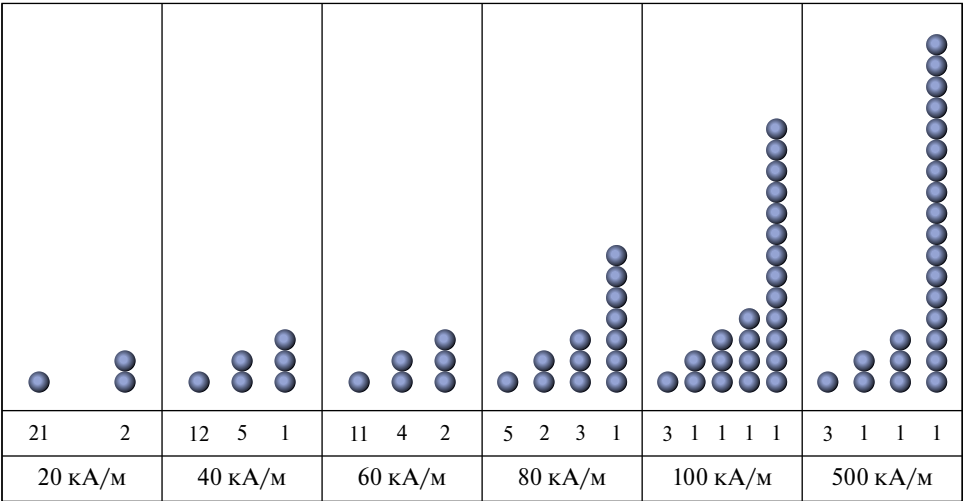


Рис. 3. Распределение шариков в цепочках при различной напряженности поля (объемное распределение).

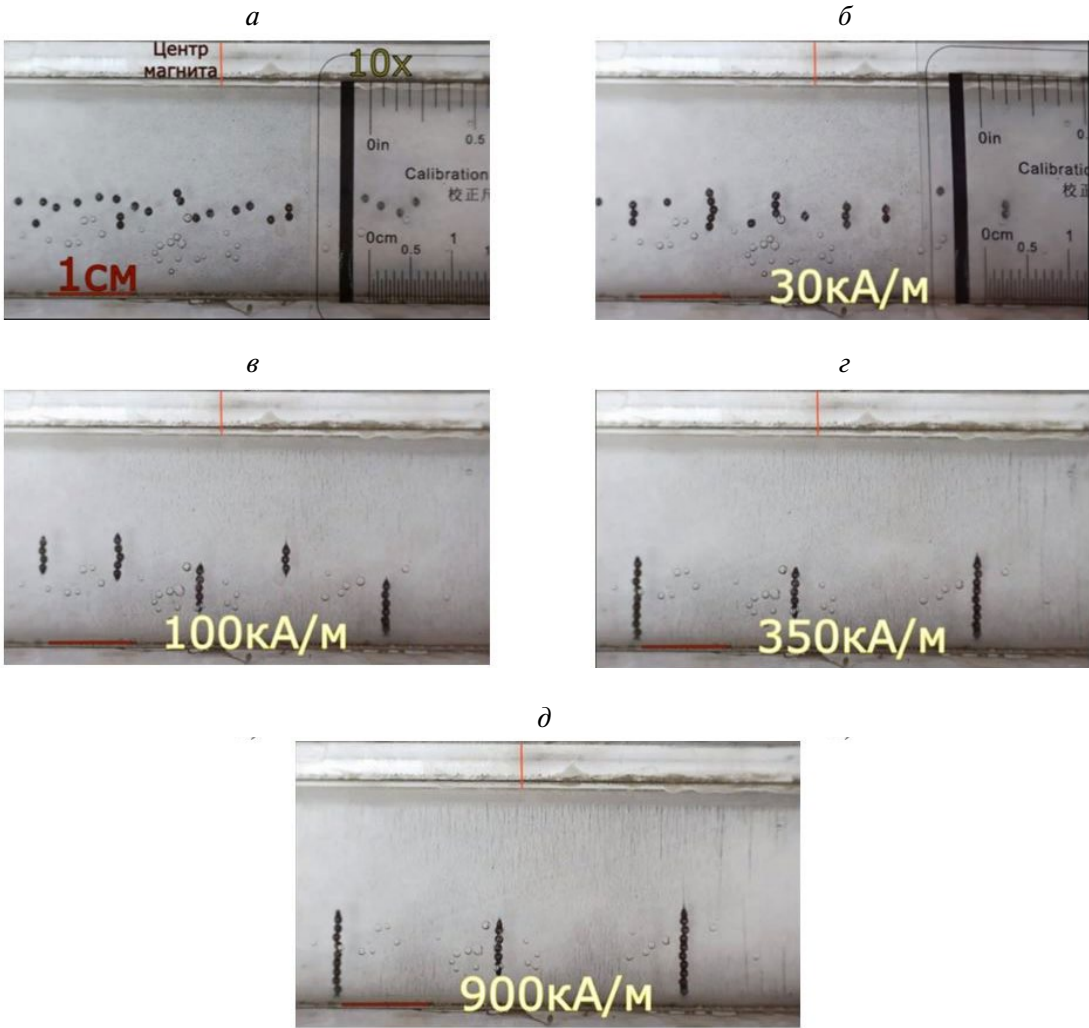


Рис. 4. Результат модельного эксперимента при линейном распределении шариков при различной напряженности магнитного поля.

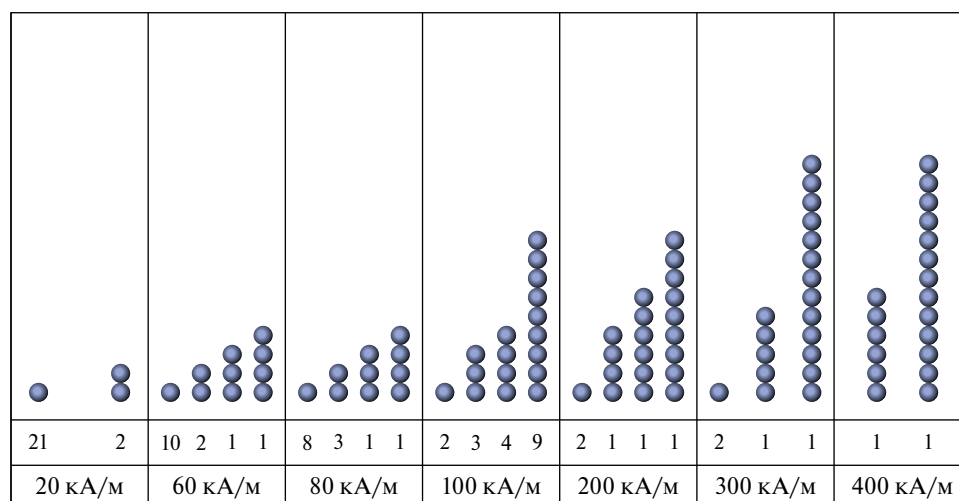


Рис. 5. Распределение шариков в цепочках при различной напряженности поля (линейное распределение).

Видно, что сначала объединяются близко расположенные шарики (рис. 2б), образуя агрегаты из двух и трех шариков. Затем они сцепляются в одну длинную цепочку (рис. 2в и 2г). При максимальном поле (рис. 2д) образовалась одна длинная цепочка и две коротких. Частицы магнетита при этом присоединились к торцам шариков. Был проведен подсчет количества шариков, объединенных в цепочки, при различной напряженности внешнего магнитного поля, а также посчитано количество таких цепочек (рис. 3). В эксперименте, представленном на рисунке 2, не происходит изменения числа цепочек в диапазоне увеличения напряженности магнитного поля от 500 до 1000 кА/м.

На рис. 4 представлено образование цепочечных структур при линейном распределении шариков. При включении магнитного поля частицы приходят в движение, начинают упорядочиваться шарики (рис. 4б), выстраиваясь в цепочки по два-три шарика. Затем (рис. 4в) выстраиваются мелкие частицы, происходит присоединение их к шарикам. На рис. 4г мелкие частицы выстроились в цепочки, мелкие цепочки из маленьких частиц объединяются в длинные, шарики образовали три цепочки — две содержат по 10 шариков и одна в центре состоит из 5 таких шариков. Рис. 4д показывает, что упорядочивание завершено. В данном эксперименте не происходит изменения числа цепочек в диапазоне увеличения напряженности магнитного поля от 400 до 1000 кА/м (рис. 5).

Таким образом, наиболее интенсивный рост длины цепочек наблюдается в магнитном поле слабой и средней напряженности. При этом размер цепочек зависит не только от напряженности внешнего поля, но и первоначального расположения шариков в момент включения магнитного поля.

Во втором эксперименте происходит возбуждение колебаний в результате механического

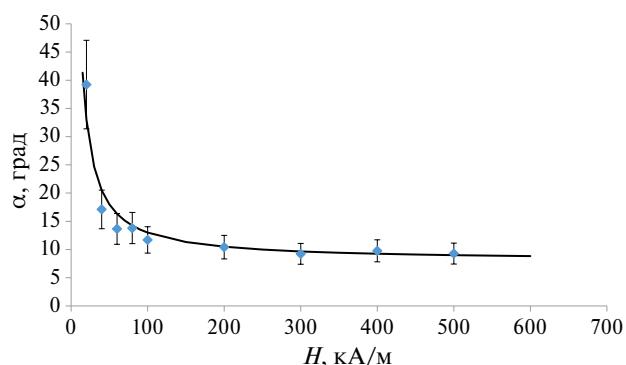


Рис. 6. Зависимость распределения углов отклонения от положения равновесия цепочек частиц при колебательном воздействии при различном значении внешнего магнитного поля.

воздействия на модельную среду в ячейке в магнитном поле. При этом каждая цепочка частиц отклоняется от своего первоначального положения. На рис. 6 представлена зависимость распределения углов отклонения от положения равновесия цепочек частиц при колебательном воздействии при различном значении внешнего магнитного поля. При низкой напряженности поля угол отклонения цепочки частиц от положения равновесия максимальный.

Данная система служит первым приближением для исследования динамики организации магнитных систем в жидких средах. Конечно, на нее накладывают ограничение седиментация, размеры ячейки и размеры частиц будут влиять на изменение параметров, но в целом она дает представление о динамике данных систем при комбинированных магнитных и механических воздействиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена модельная среда из частиц магнетита микронного размера и металлических шариков диаметром 1 мм в вязкой среде — глицерине. Рассмотрены процессы организации данной системы во внешнем магнитном поле при его увеличении. Показано, что интенсивный рост длины цепочек наблюдается в магнитном поле слабой и средней напряженности. Также рассмотрено воздействие сдвиговых колебаний на процессы формирования структуры в исследуемых системах. Полученные данные могут послужить основой для моделирования динамики подобных систем и расширения представления об их поведении и организации в магнитных полях и при механических воздействиях.

Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” (соглашения № 075-15-2021-1155 и № 075-15-2021-1213), а также в рамках реализации темы государственного задания Минобрнауки Российской Федерации (№ 0851-2020-0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cheng H., Yeung Y., Tong H.* // *Progr. Natur. Sci.* 2008. V. 18. No. 1. P. 91.
2. *Jeon J., Koo S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. No. 4. P. 424.
3. *Lopez-Lopez M.T., Kuzhir P., Zubarev A.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2014. V. 208. P. 53.
4. *López-López M.T., De Vicente J., Bossis G. et al.* // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20. P. 874.
5. *Thurm S., Odenbach S.* // *Phys. Fluids.* 2003. V. 15. No. 6. P. 1658.
6. *Nowak J., Borin D., Haefner S. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 442. P. 383.
7. *Ambacher O., Odenbach S., Stierstadt K.* // *Z. Phys. B.* 1992. V. 86. P. 29.
8. *Odenbach S., Gilly H.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. V. 152. No. 1–2. P. 123.
9. *Ряполов П.А., Соколов Е.А., Калюжная Д.А.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 3. С. 348; *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Ser. Phys.* 2023. V. 87. No. 3. P. 300.
10. *Ряполов П.А., Соколов Е.А., Шельдешова Е.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 3. С. 343; *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Shel'deshova E.V. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Ser. Phys.* 2023. V. 87. No. 3. P. 295.
11. *Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р., Загорский Д.Л. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 3. С. 321; *Doludenko I.M., Khairatdinova D.R., Zagorcky D.L.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 3. P. 277.
12. *Белых С.С., Ерин К.В., Фурсова В.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 3. С. 333; *Belykh S.S., Yerin C.V., Fursova V.V.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Ser. Phys.* 2023. V. 87. No. 3. P. 287.
13. *Белых С.С., Ерин К.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 7. С. 962; *Belykh S.S., Yerin C.V.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Ser. Phys.* 2019. V. 83. No. 7. P. 878.
14. *Huang H., Li H., Wang W. et al.* // *Rheologica Acta.* 2022. P. 1.

Study of the dynamics of model magnetic dispersed media under magnetic influence

E. V. Bondar¹, E. V. Shel'deshova¹, I. A. Shabanova¹, P. A. Ryapolov^{1, *}

¹Southwest State University, Kursk, Russia

*e-mail: r-piter@yandex.ru

We considered a model medium of micron-sized magnetite particles and metal balls with a diameter of 1 mm in a viscous medium — glycerin. The processes of organization of this system in an external magnetic field as it increases are considered. The impact of shear vibrations on the processes of structure formation in the systems under study is also considered. The data obtained can serve as a basis for modeling the dynamics of disperse systems and expanding the understanding of their behavior and organization in magnetic fields and under mechanical influences.

Keywords: magnetorheological fluid, magnetic fluid, model medium, chain structures, magnetic field.

УДК 538.91+538.955+537.311.3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА МАГНИТНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ La-Sr МАНГАНИТОВ С КОМБИНИРОВАННЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ МАРГАНЦА

© 2024 г. В. К. Карпасюк¹, А. Г. Баделин¹, И. М. Державин^{1, *}, С. Х. Эстемирова^{1,2},
Д. И. Меркулов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Астраханский государственный университет имени В.Н. Татищева», Астрахань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*E-mail: derzh_igor@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Приведены данные о магнитных свойствах и особенностях нелинейных вольт-амперных характеристик манганитов с замещением марганца парами ионов ($\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sc}^{3+}_{0.5}$), ($\text{Ni}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5}$), ($\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5}$), ($\text{Mg}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5}$) в La-Sr системе. Образцы, содержащие (Fe, Sc), (Ni, Ge) и (Zn, Ge), имеют S-образные участки отрицательного дифференциального сопротивления, а (Mg, Ge)-замещенный манганит проявляет свойство стабилизации напряжения.

Ключевые слова: электронные конфигурации, заряды и радиусы ионов, микроструктура, неоднородности, интервал температур, намагнитченность, точка Кюри, переход металл-полупроводник, типы вольтамперных характеристик

DOI: 10.31857/S0367676524100245, EDN: FJNLPM

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные манганиты, благодаря сильной взаимосвязи зарядового, спинового и орбитального упорядочения, магнитных и электрических параметров, обладают интересными и практически важными свойствами [1–3], в том числе эффектом порогового электрического переключения, проявляющимся в S- или N-образных вольтамперных характеристиках (ВАХ) [4–9]. Физика переключения широко обсуждалась для различных материалов, тонких пленок и гетероструктур (например, [10]), но роль состава и микроструктуры манганитов систематически не исследовалась. Замещение компонентов основного состава выбранными ионами позволяет управлять магнитным упорядочением, зонной структурой, типом и концентрацией носителей заряда и, соответственно, электромагнитными свойствами манганитов [11, 12]. Межкристаллитные границы в поликристаллах очень чувствительны к воздействию внешних полей [13].

Природа нелинейных ВАХ может быть связана с электронными эффектами, саморазогревом, электрохимическими миграционными процессами

[8, 9, 14–18]. Механизм порогового переключения в оксидах с отрицательным дифференциальным сопротивлением S-типа может быть понят в рамках электронно-термической модели [19] в сочетании с теориями электронных фазовых переходов и расслоения [20–22]. В манганитах с S-образной ВАХ также проявляются эффекты образования металлических ферромагнитных каналов, усиленных полем прыжков, инжекции или экстракции носителей заряда из границы раздела [5, 8, 9, 23] и т. д. Отрицательное дифференциальное сопротивление N-типа манганитов связано с усилением неупругого рассеяния носителей заряда в пороговом поле [6], зарядово-спиновым туннелированием между конкурирующими сосуществующими фазами и зернами в поликристаллах, или может быть связано с изменением структуры энергетических уровней и концентрация носителей в энергетических зонах [7]. Авторы [22] связывают N-образную ВАХ с появлением «горячей» полупроводниковой парамагнитной фазы.

В работе [17] на ВАХ манганита $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ наблюдался очень резкий, почти вертикальный рост туннельного тока в узком диапазоне напряжений.

Этот эффект, по мнению авторов, не может быть объяснен тепловыми эффектами и, скорее всего, обусловлен скачками ионов кислорода в области туннельного барьера, которые стимулируются туннельным током и электрическим полем, приложенным к контакту. Аналогичная кислородно-диффузионная модель переключения с участием анионных вакансий предложена в [8, 16].

Целью нашей работы является изучение влияния различных сочетаний заместителей марганца в манганитах $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Me}^{\text{I}}_{0.5}\text{Me}^{\text{II}}_{0.5})_x\text{O}_3$ ($c = 0.3; 0.35; x = 0.1; 0.15$) на их структуру, магнитные свойства и нелинейные электрические характеристики.

Здесь парами $(\text{Me}^{\text{I}}_{0.5}\text{Me}^{\text{II}}_{0.5})$ являются: $(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sc}^{3+}_{0.5})$, $(\text{Ni}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})$, $(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})$, $(\text{Mg}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})$. Выбранные замещающие ионы имеют следующие конфигурации внешних электронных оболочек: $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, $\text{Sc}^{3+}(3p^6)$, $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$, $\text{Zn}^{2+}(3d^{10})$, $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$, $\text{Ge}^{4+}(3d^{10})$. Ионы Fe^{3+} и Ni^{2+} обладают спиновым магнитным моментом, остальные являются диамагнитными.

Пара катионов $(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sc}^{3+}_{0.5})$ обеспечивает изовалентное замещение ионов Mn^{3+} . Двухвалентные и четырехвалентные катионы действуют как доноры и акцепторы, а комбинация таких ионов, взятых в равных количествах, с точки зрения зарядовой компенсации «эквивалентна» удвоенному количеству трехвалентных ионов. Поэтому можно считать, что такие пары ионов фактически замещают трехвалентные ионы марганца. Сопоставление влияния комбинаций $(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})$ и $(\text{Mg}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})$ на свойства манганитов интересно тем, что в первой сочетаются d -ионы, а во второй — p и d , причем радиусы ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} имеют близкие значения (0.74 и 0.72 Å, соответственно). Отметим также совпадение радиусов ионов Fe^{3+} и Mn^{3+} , Ge^{4+} и Mn^{4+} [24].

Содержание стронция выбрано в области, где La-Sr манганит имеет высокую точку Кюри.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Манганиты были синтезированы методом традиционной керамической технологии из высушенных порошков La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Sc_2O_3 , NiO , MgO , GeO_2 . Исходные компоненты смешивали в стехиометрических пропорциях и измельчали в шаровой мельнице с добавлением этанола. Таблетки, спрессованные из полученной смеси, предварительно обжигали при 1273 К в течение 4 ч. После этой операции производилось измельчение, введение связующего (водного раствора поливинилового спирта), прессование образцов и выжигание связующего. Заключительная операция спекания осуществлялась на воздухе при 1473 К в течение 10 ч, затем образцы охлаждались вместе с печью.

Фазовую чистоту, пространственную группу и параметры элементарной ячейки определяли методом порошковой рентгеновской дифракции

в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Электронные изображения поверхности экспериментальных образцов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 3. Удельную намагниченность (σ) измеряли баллистическим методом в магнитном поле напряженностью 5.6 кЭ. Точку Кюри (T_C) определяли как температуру, соответствующую максимуму $|d\mu(T)/dT|$, где $\mu(T)$ — зависимость магнитной проницаемости на частоте 99.9 кГц от температуры.

Температурные зависимости сопротивления и ВАХ измеряли с помощью серебряных электродов, напыленных на противоположные плоскости таблеток (толщиной 4 мм). Температуру перехода металл–полупроводник (T_{ms}) определяли по пику температурной зависимости сопротивления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все синтезированные манганиты имеют ромбоэдрическую структуру. Их параметры решетки a , c и объем элементарной ячейки V представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры синтезированных манганитов: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}(\text{Fe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5})_{0.1}\text{O}_3$ (состав I), $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.85}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.15}\text{O}_3$ (II), $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.85}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.15}\text{O}_3$ (III), $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.85}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.15}\text{O}_3$ (IV)

Состав	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³
I	5.517	13.373	2.424	352.5
II	5.488	13.333	2.429	347.9
III	5.498	13.360	2.430	349.8
IV	5.495	13.346	2.429	349.1

Зависимость параметров кристаллической структуры от состава соответствует различию ионных радиусов ионов, замещающих марганец, и содержанию Sr. Отношение параметров c/a , определяющее соотношение ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий [25], в составах II, III, IV практически одинаковое и выше, чем в составе I.

По данным [26, 27], железо, введенное в манганиты La-Sr системы, находится в состоянии Fe^{3+} и замещает ионы Mn^{3+} , подавляя ферромагнетизм и металлическую проводимость, так как ионы Fe^{3+} не участвуют в двойном обменном взаимодействии и нарушают некоторые обменные связи между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} .

На рисунках 1а–1г сравниваются данные СЭМ манганитов разного состава. Микроструктура образцов, содержащих (Fe, Sc), (Ni, Ge), (Zn, Ge), достаточно плотная (образец (Fe, Sc) имеет наибольшую плотность) со средним размером зерен около 4.3, 2.5 и 3 мкм, соответственно. Mg-содержащие манганиты имеют наименьший диаметр зерен (около 1 мкм)

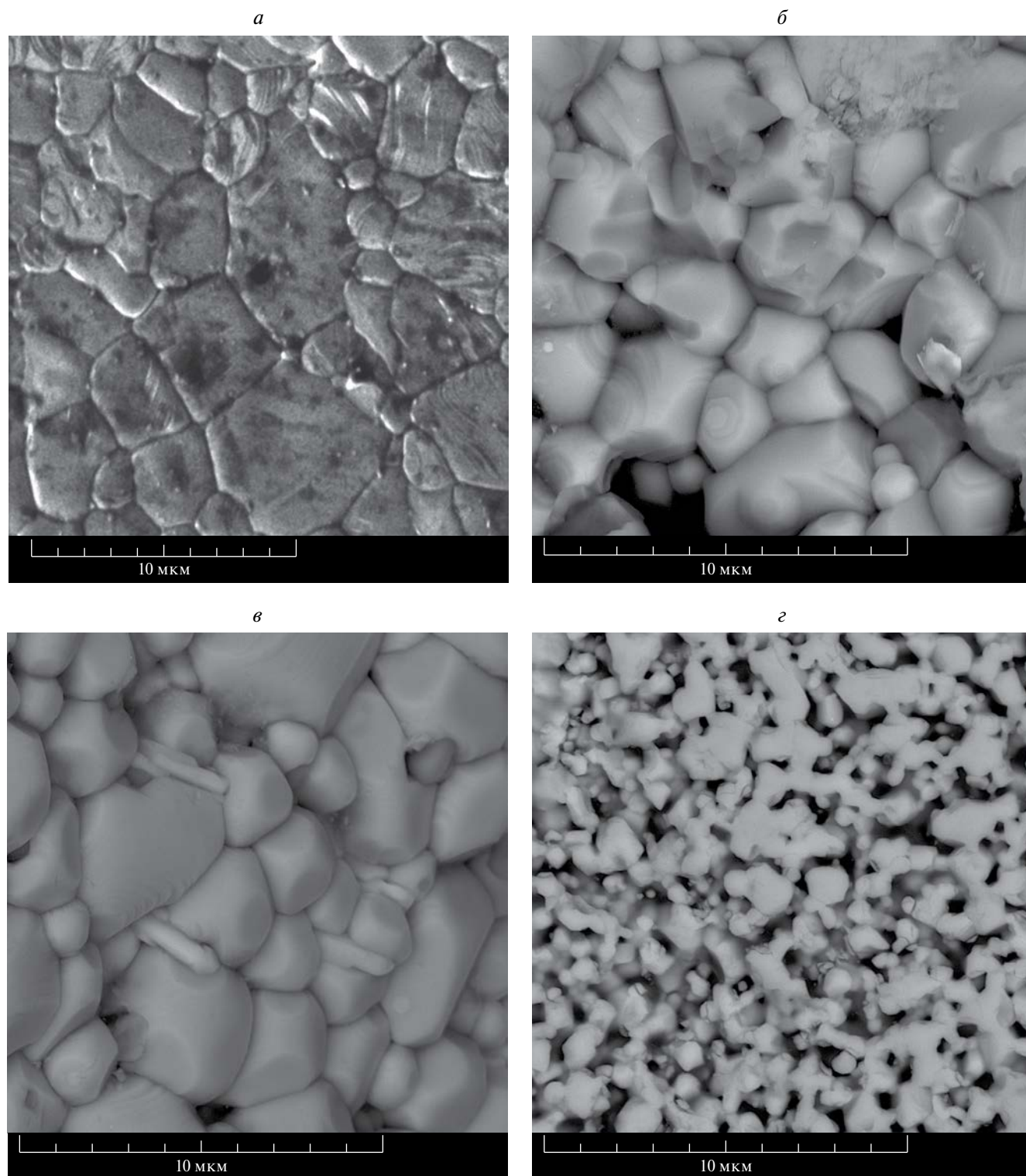


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности манганитов, содержащих (Fe, Sc) (а), (Ni, Ge) (б), (ZnGe) (в), (Mg, Ge) (г).

и наибольшую пористость. Вероятно, включение магния более существенно тормозит рост зерен в процессе спекания, чем включение других элементов.

Образцы, содержащие (Fe, Sc), (Ni, Ge) или (Zn, Ge), имеют незначительно отличающиеся значения

намагниченности при 80 К и температуры Кюри, в то время как у (Mg, Ge)-замещенных манганитов значения этих параметров существенно ниже (табл. 2).

В исследованном интервале температур 110–290 К (Zn, Ge)-замещенный манганит имеет металлический

тип проводимости, а (Mg, Ge)-содержащий образец проявляет полупроводниковые свойства. (Fe, Sc)- и (Ni, Ge)-содержащие манганиты проявляют переход металл-полупроводник, причем с увеличением напряженности электрического поля (E) температура перехода снижается (рис. 2, табл. 2).

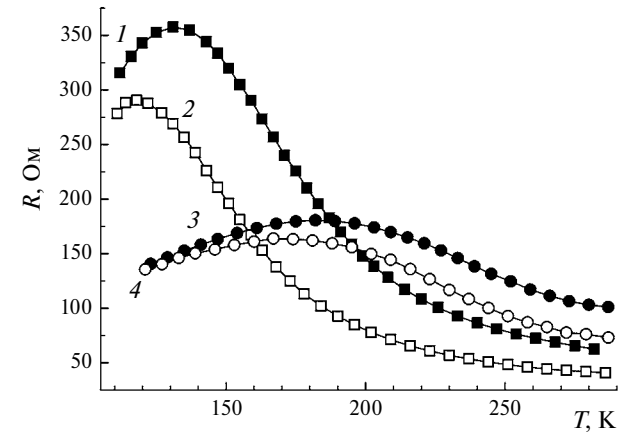


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления (Fe, Sc)-содержащего манганита (1, 2) и (Ni, Ge)-замещенного манганита (3, 4) при различных напряженностях измерительного электрического поля: 9.2 В/см (1, 3); 14.0 В/см (2, 4).

Таблица 2. Удельная намагниченность при 80 К, точка Кюри, температура перехода металл-полупроводник при различной напряженности электрического поля

Состав	σ , Гс · см ³ · г ⁻¹	T_C , К	T_{ms} , К	
			$E = 9.2$ В/см	$E = 14.0$ В/см
I	70.9	232	132	119
II	74.2	263	183	170
III	75.6	267	-	-
IV	41.3	178	-	-

Данные, представленные на рис. 3 демонстрируют эволюцию ВАХ (Fe, Sc)-замещенного манганита с повышением температуры. Ниже 140 К отрицательное дифференциальное сопротивление (R_d) не наблюдается, затем появляются участки с $R_d < 0$, $|R_d|$ постепенно снижается, а при температуре выше 200 К отрицательное дифференциальное сопротивление снова не проявляется.

Вольтамперная характеристика (Ni, Ge)-содержащего манганита (рис. 4) имеет два S-образных участка при 260 К (область полупроводникового типа проводимости, $T > T_{ms}$). При $T \leq 140$ К (область металлического типа проводимости, $T < T_{ms}$) ВАХ близки к линейным.

Форма вольт-амперной характеристики (Zn, Ge)-замещенного манганита (имеющего металлический тип проводимости) при 260 К ярко демонстрирует

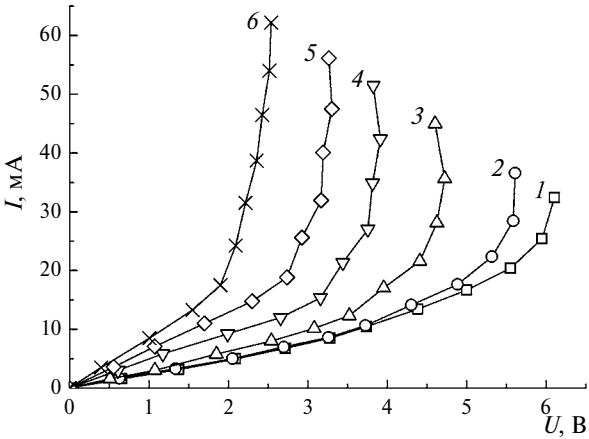


Рис. 3. ВАХ (Fe, Sc)-замещенного манганита при различных температурах: 1—130 К; 2—140 К; 3—160 К; 4—180 К; 5—200 К; 6—240 К.

множественные участки S-типа (рис. 4). Этот же образец при температуре 200 К также проявляет отрицательное дифференциальное сопротивление в области напряжений около 2 В. При низких температурах (110—140 К) ВАХ не имеют участков с $R_d < 0$.

(Mg, Ge)-содержащий манганит, имеющий полупроводниковый тип проводимости и относительно высокое сопротивление, проявляет интересные ВАХ с точками, вблизи которых производная dI/dV стремится к бесконечности (рис. 4). В диапазоне 190—280 К и относительно высоких напряжениях наблюдается свойство стабилизации напряжения, т. е. на ВАХ наблюдается резкий рост тока при почти постоянном напряжении. При этом вид зависимости тока от напряжения практически не зависит от температуры (меняются только количественные параметры). Напряжение стабилизации уменьшается с увеличением температуры (рис. 4).

Аналогичные вольтамперные характеристики наблюдались [17] в La-Sa манганите. Появление такого

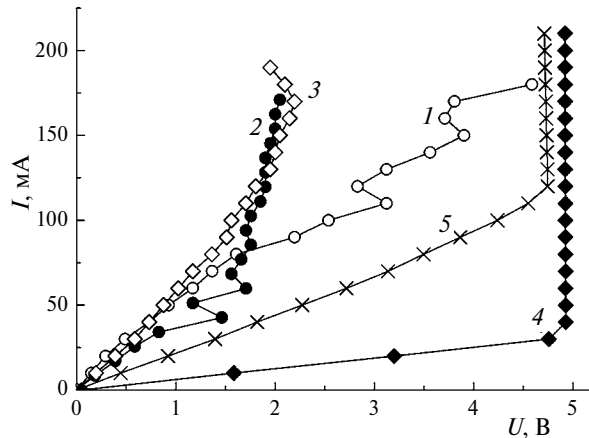


Рис. 4. ВАХ манганитов, содержащих (Ni, Ge) — 1; (Zn, Ge) — 2, 3; (Mg, Ge) — 4, 5 при различных температурах: 1—260 К; 2—200 К; 3—260 К; 4—200 К; 5—240 К.

вида ВАХ, согласно [16, 17], скорее всего, связано со скачками ионов кислорода (или вакансий) в области туннельных контактов металл-полупроводник. Важную роль в этих процессах играют анионные вакансии. Возможно, в (Mg, Ge)-содержащих образцах проявлению этого эффекта способствуют малый размер зерен и специфическое строение межзеренных границ, а также возможная гибридизация d -уровней марганца и p -уровней магния, как это имеет место при взаимодействии марганца с кислородом [28].

Вольт-амперные характеристики с S -образными участками в полупроводниковой области (Fe, Sc)- и (Ni, Ge)-замещенных манганитов являются возможным проявлением внутреннего саморазогрева. Не исключен также эффект образования металлических ферромагнитных каналов.

Сложнее обстоит дело с формированием отрицательного дифференциального сопротивления S -типа в (Zn, Ge)-содержащем манганите, имеющем металлический тип проводимости в исследованном интервале температур. В данном случае можно говорить о связи этого эффекта с примесным фазовым расслоением, при котором в матричной ферромагнитной металлической фазе присутствуют включения антиферромагнитной диэлектрической фазы. Вблизи таких микронеоднородностей может происходить локальный перегрев манганита протекающим током [21], приводящий к разрушению диэлектрической фазы. В результате сопротивление образца должно уменьшиться.

Для интерпретации полученных результатов важно учитывать, что одновременное присутствие двухвалентных и четырехвалентных катионов вносит вклад в неоднородное состояние манганитов [29, 30]. Возникновение микронеоднородностей различной конфигурации и проводимости обусловлено ассоциацией разновалентных ионов и дефектов нестехиометрии. Этот эффект наиболее выражен в манганитах, содержащих ионы Zn^{2+} , в которых могут присутствовать модулированные структуры [30].

Наличие нескольких S -образных участков ВАХ в (Zn, Ge)- и (Ni, Ge)-замещенных манганитах может быть связано с существованием микронеоднородностей с разными электрическими параметрами.

Изовалентные заместители Fe^{3+} , Sc^{3+} не вызывают образования микронеоднородностей и множественных участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением на вольтамперных характеристиках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства лантан-стронциевых манганитов с замещением марганца комбинацией трехвалентных ионов (Fe^{3+} , Sc^{3+}) и различными сочетаниями двухвалентных с четырехвалентными ионами (Ni^{2+} , Ge^{4+} ; Zn^{2+} , Ge^{4+} ; Mg^{2+} , Ge^{4+}) в интервале температур 110–290 К.

Все синтезированные манганиты имеют ромбоэдрическую структуру. (Mg, Ge)-содержащий манганит имеет самые низкие значения магнитных параметров, относительно высокое удельное сопротивление и отличающийся вид ВАХ.

Получены образцы, обладающие ВАХ с несколькими участками отрицательного дифференциального сопротивления S -типа. Формирование таких характеристик связано с саморазогревом и наличием микронеоднородностей различной конфигурации и проводимости, возникновению которых способствует одновременное присутствие разновалентных ионов, замещающих марганец.

Переключательные характеристики наиболее ярко проявляются в манганите, содержащем ионы $Zn^{2+}(3d^{10})$, которые имеют наибольший радиус среди используемых здесь двухвалентных заместителей марганца, в сочетании с четырехвалентным ионом $Ge^{4+}(3d^{10})$.

(Mg, Ge)-замещенные образцы при температурах 190–280 К проявляют эффект стабилизации напряжения. Эти образцы имеют наименьший диаметр зерен и наибольшую пористость по сравнению с манганитами других составов, что, вероятно, способствует перемещению ионов кислорода в переходном слое «металл-манганит» и между кристаллитами. Возможная гибридизация d -уровней марганца и p -уровней магния также может способствовать рассматриваемому процессу.

Полученные результаты важны для понимания природы нелинейных явлений в сложных оксидных системах типа манганитов, а также для получения необходимых свойств манганитов как перспективных функциональных материалов для магнитной и спиновой электроники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-10005).

Авторы выражают благодарность А. А. Панкратову за получение СЭМ-микрофотографий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Abdel-Latif I.A. // J. Physics. 2012. V. 1. No. 3. P. 15.
2. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. // УФН. 2018. Т. 188. № 8. С. 801; Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V. // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 8. P. 719.
3. Россоленко А.Н., Тулина Н.А., Шмытько И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 541; Rossolenko A.N., Tulina N.A., Shmytko I.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 468.
4. Pergament A., Stefanovich G., Malinenko V., Velichko A. // Adv. Cond. Matter Phys. 2015. V. 15. Art. No. 654840.
5. Guha A., Khare N., Raychaudhuri A.K., Rao C.N.R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. Art. No. R11941(R).

6. Камиллов И.К., Алиев К.М., Ибрагимов Х.О., Абакарова Я.С. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. № 8. С. 957; Kamilov I.K., Aliev K.M., Ibragimov Kh.O., Abakarova N.S. // JETP Lett. 2003. V. 78. No. 8. P. 485.
7. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Smirnov A.M. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2010. V. 200. Art. No. 052026.
8. Belogolovskii M.A. // Cent. Eur. J. Phys. 2009. V. 7. No. 2. P. 304.
9. Bagdzevicius S., Maas K., Boudard M., Burriel M. // J. Electroceram. 2017. V. 39. P. 157.
10. Сизов В.Е., Шайхулов Т.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1507; Sizov V.E., Shaikhulov T.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 10. P. 1540.
11. Баделин А.Г., Державин И.М., Карпасюк В.К., Эстемирова С.Х. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 396; Badelin A.G., Derzhavin I.M., Karpasyuk V.K., Estemirova S. Kh. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 343.
12. Волков Д.В., Назаренко А.В., Шилкина Л.А., Вербенко И.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1248; Volkov D.V., Nazarenko A.V., Shilkina L.A., Verbenko I.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1288.
13. Гамзатов А.Г., Гудин С.А., Арсланов Т.Р. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 3—4 (2). С. 218; Gamzatov A.G., Arslanov T.R., Gudin S.A et al. // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 4. P. 190.
14. Fisher B., Genossar J., Patlagan L., Reisner G.M. // EPJ Web Conf. 2013. V. 40. Art. No. 15009.
15. Baikarov A., Wang Y.Q., Shen B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 957.
16. Nian Y.B., Strozier J., Wu N.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. Art. No. 146403.
17. D'yachenko O.I., Tarenkov V.Yu., Boliasova O.O., Krivoruchko V.M. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2018. V. 40(3). P. 291.
18. Shaykhutdinov K.A., Popkov S.I., Balaev D.A. et al. // Phys. B. Cond. Matter. 2010. V. 405(24). P. 4961.
19. Tsendin K. // Phys. Stat. Solidi B. 2009. V. 246. P. 1831.
20. Babushkina N.A., Belova L.M., Khomskii D.I. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. Art. No. 6994.
21. Tulina N.A., Uspenskaya L.S., Sirotkin V.V. et al. // Phys. C. 2006. V. 444. P. 19.
22. Povzner A.A., Volkov A.G. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 432. P. 466.
23. Böttger H., Bryksin V.V. Hopping conduction in solids. Berlin: Akademie Verlag, 1985. 169 p.
24. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
25. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Pomyakushin V. Yu. et al. // JETP Lett. 2005. V. 82. No. 9. P. 594.
26. Barandiaran J.M., Greneche J.M., Hernandez T. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2002. V. 4. No. 47. P. 12563.
27. V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Yanchevskii O.Z. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. No. 13—15. P. 3919.
28. Pickett W., Singh D. // Europhys. Lett. 1995. V. 32. P. 759.
29. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. No. 21. Art. No. 42746.
30. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 371.

Regularities and mechanisms of composition influence on magnetic and nonlinear electrical characteristics of La-Sr manganites with combined substitution for manganese

V. K. Karpasyuk¹, A. G. Badelin¹, I. M. Derzhavin¹*, S. Kh. Estemirova^{1,2}, D. I. Merkulov¹

¹Astrakhan State University, Astrakhan, 414000 Russia

²Institute for Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620000 Russia

*e-mail: derzh_igor@mail.ru

The data are shown on magnetic properties and peculiarities of current-voltage characteristics of manganites with substitution of ($\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sc}^{3+}_{0.5}$), ($\text{Ni}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5}$), ($\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5}$), ($\text{Mg}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5}$) ions pairs for manganese in La-Sr system. The samples containing (Fe, Sc), (Ni, Ge) and (Zn, Ge) have S-shaped sections of negative differential resistance, and (Mg, Ge)-substituted manganite exhibits the property of voltage stabilization.

Keywords: electronic configurations, charges and radii of ions, microstructure, inhomogeneities, temperature range, magnetization, Curie point, metal-semiconductor transition, current-voltage characteristic types

УДК 539.2:539.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТИЛАЦЕТОНА МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. А. Жумабаев^{1,*}, Х.А. Хушвактов¹, А.А. Абсанов¹, Б.Б. Худайкулов¹,
У.А. Холикулов¹, А.М. Норкулов¹

¹Самаркандский государственный университет имени Шарофа Рашидова,
Кафедра оптики и спектроскопии, Самарканд, 140104 Узбекистан

*E-mail: jumabaev2@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света и ИК-Фурье поглощения чистого ацетилацетона и его водных растворов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты экспериментов и расчетов показывают, что с уменьшением количества ацетилацетона в растворе наблюдается смещение полосы валентных колебаний $C=O$ в красную область и полосу валентных колебаний $C-H$ в синюю сторону. Анализ распределения потенциальной энергии проводили для мономерной молекулы кетоформы ацетилацетона. Расчетные и наблюдаемые частоты колебаний хорошо согласуются. Установлено, что ацетилацетон образует молекулярные кластеры с молекулами воды в виде водородных связей $C=O...H$ и $C-H...O$, что приводит к изменению формы спектральных полос.

Ключевые слова: ацетилацетон, водородная связь, спектр КРС, ИК-Фурье, ТФП, РПЭ, красное смещение, синее смещение

DOI: 10.31857/S0367676524100251, EDN: FNJCQM

ВВЕДЕНИЕ

Большая часть исследований, проводимых в последние годы, посвящена улучшению жизнедеятельности живых организмов. Конечно, здоровье человека зависит от продуктов питания и лекарств, которые он потребляет. При изучении действия на живые организмы ацетилацетона, широко применяемого в области фармацевтики, важное значение имеет изучение протекающих в нем колебательных процессов и его взаимодействия с водой. Для изучения этих процессов эффективна колебательная спектроскопия, а именно, комбинационное рассеяние (КР) и инфракрасное (ИК) поглощение [1–4]. Использование различных методов расчета в комбинации со сравнительным анализом с экспериментальными результатами дает возможность получить физические величины, которые трудно получить экспериментально [5–8].

Существуют две изомерные формы ацетилацетона: кето- и энол-таутомерные состояния. При сопряжении энольного типа образуются две внутримолекулярные водородные связи $O-H...O$. В основной области внутримолекулярная водородно-связанная

полоса валентных колебаний $O-H$ очень широка и лежит на низкочастотной стороне валентного колебательного обертона $O-H$. Основная полоса валентных колебаний $O-H$ смещена в красную сторону по сравнению с обычной полосой валентных колебаний $O-H$ [9].

Энольная форма стабильна за счет водородных связей, энергия которых ~ 12 ккал/моль [10]. Кроме того, благодаря наличию 6 π -электронов в сопряженной энольной форме он проявляет характеристики ароматической кольцевой системы [11]. По результатам расчетов было предсказано, что наиболее низкое энергетическое состояние энольного ацетилацетона будет C_s -симметричным состоянием с сильными асимметричными водородными связями. По результатам высокоразмерных вращательных спектров было установлено, что он также имеет C_{2v} -симметричное состояние [12, 13]. Это вещество, известное как 2,4-пентандион, является важным реагентом в аналитической и координационной химии [14]. Расширение исследования энольного и кеторавновесия ацетилацетона методом ЯМР-спектроскопии используется в экспериментах в физико-химических лабораториях [15].

В работе [16] экспериментально и теоретически с помощью ИК- и КР-спектроскопии исследованы геометрические параметры 4 различных конформаций ацетилацетона. В работе [17] выполнено не адиабатическое динамическое моделирование ацетилацетона на основе квантовой теории поля в средней траектории расчетов *ab initio* для 6 различных изомеров мономера ацетилацетона. Определены внутренние водородные связи, энергии связанные с различными переходами. Методом матричной изоляции исследована УФ- и ИК-фотоактивность ацетилацетона и его различных изомеров в четырех инертных газах. Таутомерные и структурные свойства изомера энла ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) исследованы методами газовой электронографии и квантово-химических расчетов (методы B3LYP, MP2 и aug-cc-pVTZ). Исследована природа водородных связей и искажения кристаллов в молекулярной и кристаллической структуре ацетилацетона при температурах 210 и 110 K [18].

Ацетилацетон — одно из лучших веществ для изучения межмолекулярных Н-связей. Средняя потенциальная энергия протона водородной связи была изучена с использованием различных расчетов *ab initio* и теория функционала плотности (ТФП) [19]. Было проведено много исследований состояния равновесия кето/энла. Состояние таутомерного равновесия зависит как от температуры, так и от свойств растворителя. Дипольный момент кетоформы меньше, чем дипольный момент энльной формы [20]. По данным ИК-исследования полоса при 2750 см^{-1} соответствует валентным колебаниям О — Н, а в дейтерированном состоянии частота этой полосы снижается до 1950 см^{-1} [21]. Динамика протонов в средней водородной связи ацетилацетона изучалась классическим квантовым методом и методами эволюции матрицы плотности [22]. Согласно расчетам, можно моделировать сильную водородную связь в полярной системе растворов [23—25]. Рассчитанные параметры валентной полосы О — Н согласуются с экспериментальными результатами [26]. Системы с сильными водородными связями в ацетилацетоне широко изучались экспериментально и теоретически методом матричной изоляции Крогина в [27]. Энльная форма ацетилацетона образует прочную внутримолекулярную водородную связь вида О...О с длиной связи $2.38\text{—}2.55\text{ \AA}$. Термодинамические параметры кето- и энльной форм в газовой фазе спектров определяли в зависимости от температуры в работе [28]. Кето- и энльная формы стабильны в газовой и жидкой фазе, а энльная форма более стабильна за счет внутренних водородных связей [29]. Спектры КР ацетилацетона, выделенного в матрице аргона, получены при температуре 10 K. В широком диапазоне обнаружены полосы, соответствующие энльной форме с малой интенсивностью. Эти эксперименты позволяют определить переходы из основного состояния в возбужденное состояние молекулы различных изомеров [30].

Из анализа указанных работ видно, что хотя колебательные спектры ацетилацетона достаточно много изучались, до сих пор остаются нерешенными вопросы, связанные с причиной формирования спектральной полосы $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$. Мало количество работ, посвященных анализу распределения потенциальной энергии в данном соединении, которая дает информацию о количественной доле колебательной энергии группы атомов и влиянии вибрации одного атома на вибрацию других атомов. В данной работе нами исследованы водородно-связанные комплексы ацетилацетона в водных растворах методами ИК спектроскопии, комбинационного рассеяния и теории функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ДЕТАЛИ

Спектры КР получали на спектрометре КР InVia Renishaw с дифракционной решеткой 1200 штр/мм . Время экспозиции — $100\text{ см}^{-1}/\text{с}$, разрешение 0.5 см^{-1} . В качестве источника возбуждения использовали аргоновый лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт . Спектры записывали с помощью детектора Renishaw CCD Camera ($\times 20$). ИК-Фурье-спектры получены на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S. Этот спектральный прибор был оснащен кюветой Diamond/ZnSe, а экспериментальные данные были проанализированы с использованием программного обеспечения Lab Solutions IR. Опыты проводили для чистого ацетилацетона и его водных растворов.

Все расчеты проводили в программе Gaussian 09W [31] с использованием подхода ТФП. Метод ТФП, особенно с гибридным функционалом B3LYP, успешно применяется для расчета энергий и различных физико-химических свойств молекулярных систем в растворах [32—34]. Обменно-корреляционный функционал B3LYP является наиболее известным и широко используемым гибридным приближением, которое представляет собой комбинацию трехпараметрического функционала Бекке и нелокальной корреляции, предложенной Ли, Янгом и Парром (B3LYP) [35]. Базисный набор $6\text{—}311++\text{G}(2\text{d}, \text{p})$ содержит диффузные функции, которые корректируют энергию, в противном случае волновые функции атомов перекрываются и увеличивают энергию. Функции диффузии и поляризации необходимы для более точного учета межмолекулярной водородной связи в базисном наборе. Поэтому в данном исследовании использовался базисный набор B3LYP/ $6\text{—}311++\text{G}(2\text{d}, \text{p})$. Исходный входной файл структуры молекулярной системы был подготовлен и визуализирован с помощью программного обеспечения Gauss View [36]. Для учета эффекта сольватации использовалась модель поляризуемой константы (IEF-PCM) [37]. Анализ распределения потенциальной энергии (РПЭ) был выполнен для расчета доли колебательных потенциальных энергий группы

атомов в молекуле. РПЭ-анализ проводили с помощью программы VEDA 4.0 [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ колебательных спектров

Колебательные спектры играют важную роль в описании молекулярных систем [33–35]. Ацетилацетон представляет собой нелинейную молекулу с 39 основными частотами колебаний на основе формулы $3N-6$. На рис. 1 представлены экспериментально полученные спектры комбинационного рассеяния, ИК-Фурье и рассчитанные спектры комбинационного рассеяния жидкого ацетилацетона. Эти спектральные полосы являются сложными и имеют несколько колебательных максимумов. Конечно, интенсивность в спектрах КР связана с дипольным моментом, а интенсивность в спектрах ИК-Фурье связана с изменением поляризуемости, поэтому одни полосы активны в КР, а другие активны в ИК-Фурье. Таким образом, из 39 колебаний в ацетилацетоне наблюдалось 14 в КР и 19 в ИК-Фурье, и эти полосы совпадают друг с другом. Интенсивность других частот очень мала. Для молекулы ацетилацетона был проведен анализ РПЭ, и теоретически определенные частоты были сопоставлены с экспериментальными значениями (табл. 1). Посредством этого анализа были определены доли (%) волновых чисел, принадлежащих каждой колебательной моде. В пятой колонке табл. 1 указано отношение расчетных частот к экспериментальным значениям (КР/ИК).

Как видно из табл. 1 расчетная частота валентных колебаний $C=O$ отличается от экспериментальной на 9%. Остальные частоты согласуются

с экспериментальными значениями с разницей $\pm 5\%$ (рис. 1).

Обратим внимание на валентные полосы $C=O$ и $C-H$, которые активно участвуют в межмолекулярном взаимодействии и хорошо представлены в колебательных спектрах. Ацетилацетон имеет две группы $C=O$, которые дают в спектрах две колебательные полосы: это симметричные и асимметричные валентные колебания (рис. 2). Причем в чистом состоянии максимумы этих полос приходятся на 1601 и 1727.6 см^{-1} с полушириной 46.2 см^{-1} . Такое большое значение полуширины может быть результатом перекрытия двух колебательных полос $C=O$ ацетилацетона. При рассмотрении водного раствора ацетилацетона с протон донорными свойствами (рис. 2а) максимум полосы спектра начинает смещаться в сторону более низких частот при количестве ацетилацетона в растворе 0.9 мольных долей (м. д.), а полуширина спектральной полосы, соответствующей асимметричному колебанию, увеличивается на 3.7 см^{-1} . Это смещение продолжается до количества ацетилацетона 0.1 м. д.. При наименьшем количестве ацетилацетона в растворе увеличивается интенсивность и высокочастотная асимметрия полосы. Точно так же максимум спектральной полосы смещается в сторону более низких частот по мере уменьшения процентного содержания ацетилацетона. При 0.1 м. д. эта частота составляет 1721.2 см^{-1} (полуширина 22.8 см^{-1}), и по сравнению с чистым состоянием наблюдается красное смещение на 6.4 см^{-1} . С уменьшением концентрации полуширина увеличивается. Появление такой широкой полосы и причина сдвигов связаны с образованием водородных связей в форме $C=O\cdots H$ между атомами кислорода в группах $C=O$ ацетилацетона и атомами водорода молекулы воды.

В спектрах КР чистого ацетилацетона максимум полосы валентных колебаний $C-H$ наблюдается при 2924.1 см^{-1} (полуширина 19.7 см^{-1}). Совершенно иная картина наблюдается, когда мы наблюдаем колебательную полосу $C-H$ в растворе ацетилацетона с водой. По мере уменьшения количества ацетилацетона в растворе максимум полосы спектра, соответствующей валентному колебанию $C-H$, смещается в сторону более высоких частот. Этот сдвиг максимален при количестве ацетилацетона не менее 0.1 м. д. (рис. 2б).

При уменьшении количества ацетилацетона до 0.1 м. д. наблюдается колебательная полоса $C-H$ при 2928.1 см^{-1} и сдвиг в синюю область на 4 см^{-1} (рис. 2). По нашему мнению, причиной такого синего сдвига могут быть водородные связи в форме $C-H\cdots O$ между атомом водорода метильной группы ацетилацетона и атомами кислорода воды для дальнейшего изучения таких изменений в колебательных полосах были проведены расчеты ТФП.

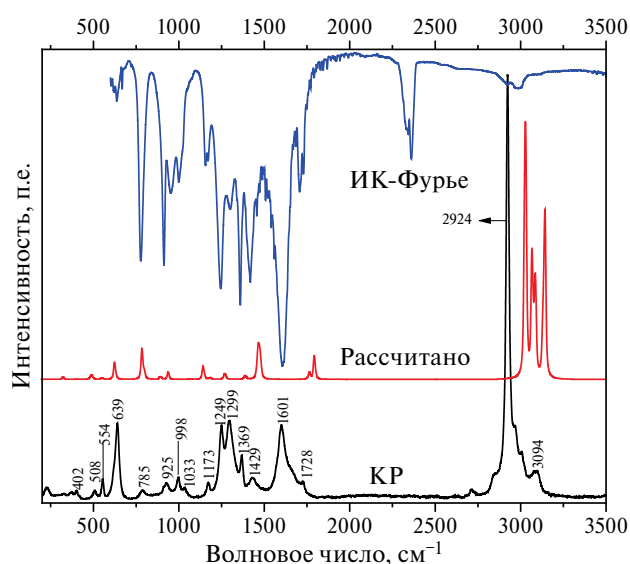


Рис. 1. Спектры КР (экспериментальный и расчетный) и ИК-Фурье чистого ацетилацетона.

Таблица 1. Частоты колебаний и отнесения нормальных форм ацетилацетона

Режим No. (i)	Наблюдаемый		Расчет- ный	Наблюдаемый/ Расчетный	Назначение (PED) (%)*
	КР	ИК		КР/ИК	
1			3142		82 % ν (CH), –11 % ν (CH)
2			3142		–13 % ν (CH), 71 % ν (CH)
3			3132		98 % ν (CH)
4	3094	2988	3085	1.04/0.97	–94 % ν (CH)
5	3094	2982	3085	1.00/0.97	93 % ν (CH)
6			3067		99 % ν (CH)
7	2924		3023	0.97/	94 % ν (CH)
8	2924		3023	0.97/	13 % ν (CH), –79 % ν (CH)
9	1728	1707	1793	0.96/0.95	89 % ν (OC)
10	1601	1607	1763	0.91/0.91	–90 % ν (OC)
11	1429	1418	1479	0.97/0.96	65 % β (HCH)
12			1473		61 % β (HCH), –15 % τ (HCCC)
13			1473		–72 % β (HCH), –19 % τ (HCCC)
14			1466		–69 % β (HCH), 23 % τ (HCCC)
15			1461		–67 % β (HCH), 16 % τ (HCCC)
16			1389		81 % β (HCH)
17	1369	1370	1388	0.99/0.99	–91 % β (HCH)
18	1299	1300	1270	1.02/1.02	–28 % ν (CC), 29 % β (HCC), 14 % β (CCO)
19	1249	1246	1255	1.00/0.99	75 % τ (HCCC)
20	1173		1185	0.99	36 % ν (CC), 18 % β (CCO), 22 % τ (HCCC)
21		1157	1143	/1.01	24 % β (HCC), –15 % β (HCH), 24 % τ (HCCC)
22			1076		19 % β (HCH), 28 % τ (HCCC), –16 % τ (HCCC), –27 % δ (OCCC)
23	1033		1060	0.97/	16 % β (CCC), 46 % τ (HCCC)
24	998	999	998	1.00/1.00	17 % β (HCH), 50 % τ (HCCC), 14 % δ (OCCC)
25	925	953	938	0.99/1.02	36 % ν (CC), –11 % β (HCH), –34 % τ (HCCC)
26		912	892	/1.02	42 % (CC), –29 % τ (HCCC)
27			798		91 % (CC)
28	785	777	784	1.00/0.99	59 % (CC), –17 % τ (HCCC)
29	639	636	624	1.02/1.02	20 % (CC), 15 % β (CCO), 24 % τ (HCCC), –18 % δ (OCCC)
30			551		61 % β (CCO), 16 % δ (OCCC)
31	554		500	1.11/	11 % β (CCO), 10 % τ (HCCC), –57 % δ (OCCC)
32	508		487	1.04/	15 % (CC), 55 % β (CCO), 13 % δ (OCCC)
33	402		410	0.98/	70 % β (CCC), –17 % τ (HCCC)
34			323		88 % β (CCC)
35			156		20 % β (CCC), 49 % τ (HCCC), 19 % δ (OCCC)
36			155		–94 % τ (HCCC)
37			141		58 % β (CCC), –16 % τ (HCCC), 14 % δ (OCCC)
38			56		91 % τ (CCCC)
39			41		–86 % τ (CCCC)

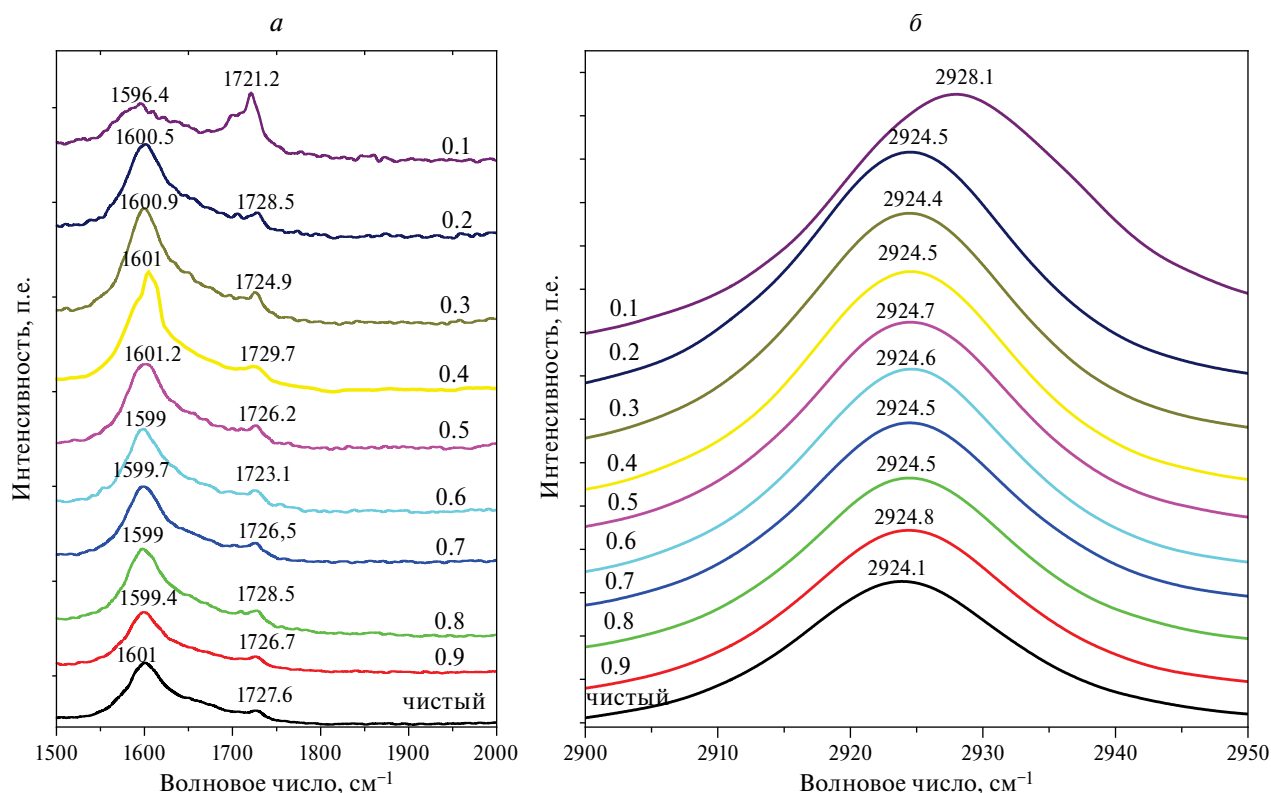


Рис. 2. Спектры КР в области $\text{C}=\text{O}$ (а) и валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ (б) в водных растворах ацетилацетона.

Результаты расчета для системы ацетилацетон-вода

На рис. 3 представлена оптимальная геометрия кетоформы ацетилацетона и его комплексов с водой, полученная *ab initio* расчетами. На рис. 3а показан мономер ацетилацетона, дипольный момент этого мономера равен 1.587 Д. На рис. 3б показан гетеродимер ацетилацетона и воды. Энергия образования и дипольный момент этого комплекса составляют 5.12 ккал/моль и 1.686 Д соответственно. Этот димер образован тремя водородными связями. Одним из них является прочная водородная связь (длина связи 1.897 Å) между атомом кислорода группы $\text{C5}=\text{O6}$ ацетилацетона и водородом воды (H18) в форме $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$. Остальные водородные связи представляют собой слабые водородные связи в форме $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ через один атом Н метильных групп ацетилацетона и атом кислорода воды (длины связи 2.412 и 2.699 Å соответственно). Причина синего сдвига на рис. 3б может быть связана со связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Если посмотреть на расстояния между атомами, участвующими в связи, то расстояние между атомами C5 и O6 в случае мономера ацетилацетона составляет 1.210 Å. В случае гетеродимера с водой это расстояние несколько увеличивается (1.218 Å). Это означает, что эти атомы участвуют в водородных связях. В мономерном состоянии длины связей C7-H9 и C12-H14 составляют 1.090 и 1.095 Å соответственно, а в комплексе, образованном с одной молекулой воды, эти длины

связей не увеличиваются, а уменьшаются (длины связей 1.089 и 1.095 Å, соответственно). Это явление основано на неклассической водородной связи в форме $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ [1, 34], благодаря чему в колебательных полосах $\text{C}-\text{H}$ наблюдался сдвиг в синюю сторону. В дальнейших расчетах число молекул воды в комплексах было увеличено до семи (рис. 4в-4з). Из этих рисунков видно, что ацетилацетон образует водородные связи в виде $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ с молекулами воды, за счет которых сдвиги полос в красную и синюю области равны, наблюдается в эксперименте.

В связи с тем, что количество слабых водородных связей в форме $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ меньше, чем количество сильных водородных связей в форме $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$, сдвиги в полосе колебаний $\text{C}-\text{H}$ могут быть меньше проявляется. Чтобы подтвердить такие сдвиги, мы рассмотрим сдвиг этих полос, используя расчеты *ab initio*. На рис. 4 представлены расчетные спектры КР в области валентных полос $\text{C}=\text{O}$ для ацетилацетона и его водных растворов.

В связи с наличием двух (симметричного и антисимметричного) валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ ацетилацетона в спектре мономера присутствуют две колебательные полосы $\text{C}=\text{O}$. Это 1763 и 1793 cm^{-1} соответственно, а при добавлении одной молекулы воды к ацетилацетону для этих колебательных полос наблюдались красные смещения (15 и 30 cm^{-1} соответственно). По мере увеличения количества молекул воды смещение к более низкой частоте увеличивалось.

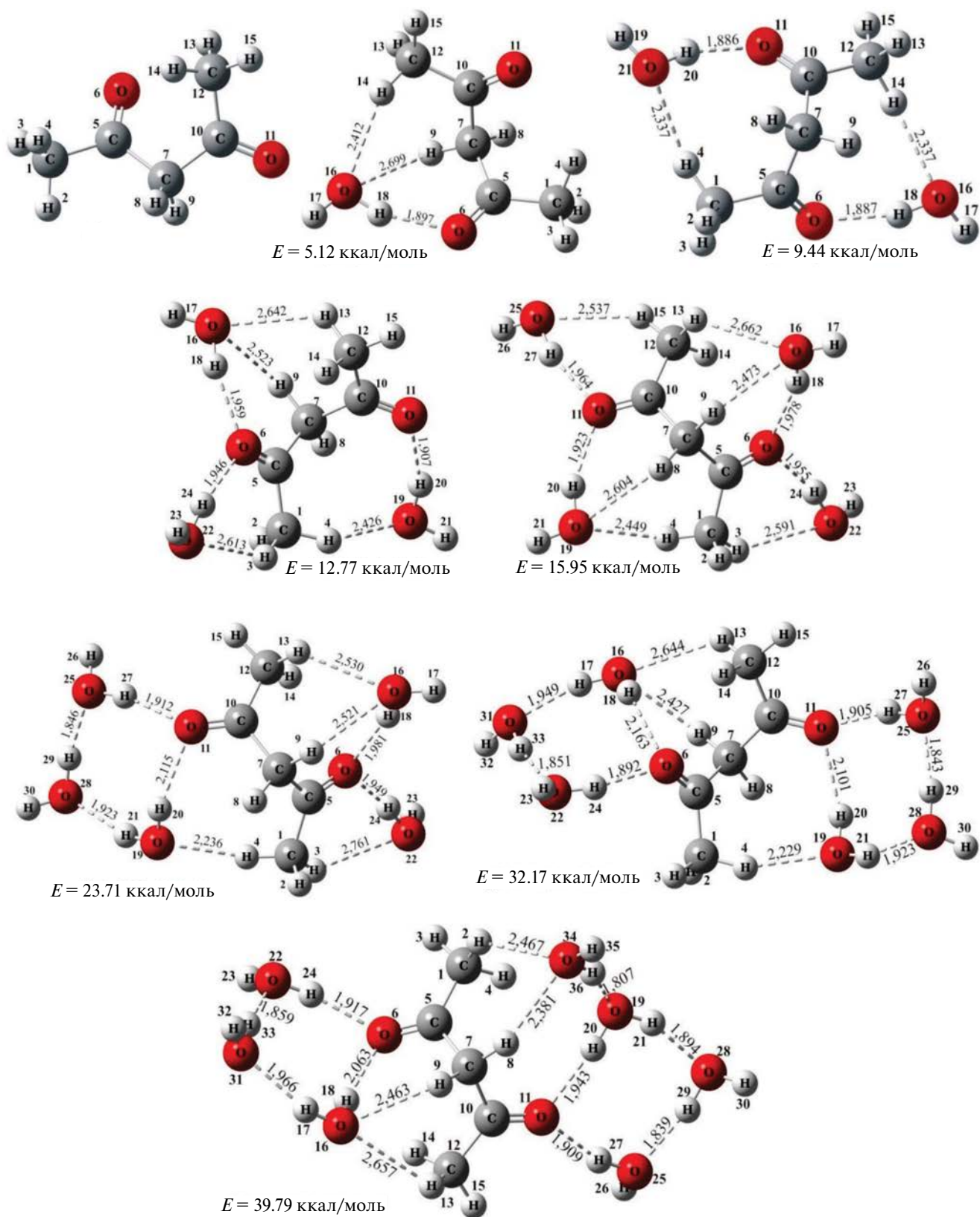


Рис. 3. Оптимальная геометрия ацетилацетона и его комплексов с водой.

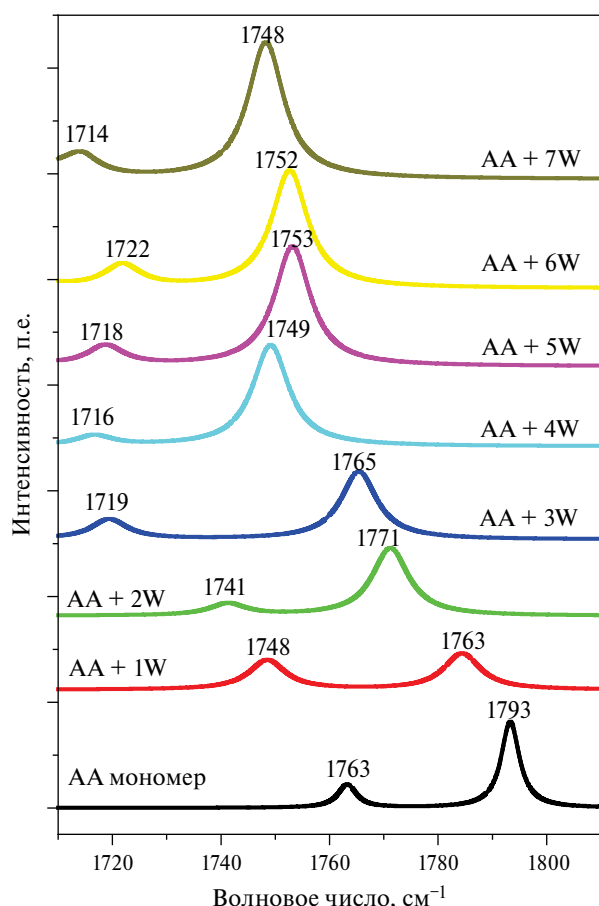


Рис. 4. Расчетные спектры КР в области валентных колебаний С=О ацетилацетона и его водных растворов (АА-ацетилацетон, W-вода).

Когда число молекул воды достигает семи, эти антисимметричные и симметричные колебательные полосы наблюдаются при 1714 и 1748 см^{-1} соответственно и сдвинуты на 49 и 45 см^{-1} по сравнению с мономером. Этот факт еще раз подтверждает наличие красного смещения в экспериментальных результатах. Эти результаты наблюдались и в нашей предыдущей работе [1, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью экспериментальных (КР и ИК-Фурье) и квантово-химических расчетов были изучены межмолекулярные взаимодействия в водных растворах ацетилацетона и различных его концентрациях. По мере уменьшения мольной доли ацетилацетона в водном растворе наблюдается сдвиг полосы валентных колебаний С=О в низкочастотную область, а полосы валентных колебаний С—Н в высокочастотную область. Колебательный спектр ацетилацетона рассчитывали методом ТФП. Результаты расчета позволили интерпретировать спектры и определить формы колебаний. Показано, что

молекулы ацетилацетона и воды образуют различные кластеры с Н-связями. По мере увеличения числа молекул воды кластер становится более стабильным. Образование кластеров происходит за счет Н-связей форм С—Н...О и С=О...Н.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jumabaev A., Khudaykulov B., Doroshenko I. et al. // *Vibrat. Spectrosc.* 2022. V. 122. P. 1.
2. Hushvaktov H., Khudaykulov B., Jumabaev A. et al. // *Mol. Cryst. Liq.* 2022. V. 749. P. 124.
3. Laptinskiy K.A., Khmeleva M.Yu., Sarmanova O.E. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. Suppl. 1. P. S8.
4. Горайнов С.В., Крылов А.С., Лухачева А.Ю. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 9. С. 1253; Goryainov S.V., Krylov A.S., Likhacheva A.Y. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 9. P. 962.
5. Hushvaktov H., Jumabaev A., Doroshenko I. et al. // *Vibrat. Spectrosc.* 2021. V. 117. Art. No. 103315.
6. Khodiev M., Holikulov U. // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 382. P. 121960.
7. Jumabaev A., Holikulov U., Hushvaktov H. et al. // *Ukr. J. Phys.* 2022. V. 67. P. 602.
8. Компанеец В.В., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Наумов А.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 3. С. 351; Kompaneets V.V., Karimullin K.R., Vasilieva I.A., Naumov A.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 3. P. 272.
9. Howard D., Kjaergaard H., Huang J. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. P. 7980.
10. Trivella A., Wassermann T.N., Mestdagh J.M. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 8300.
11. Dannenberg J., Rios R. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 6714.
12. Caminati W., Grabow J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. V. 128. No. 3. P. 854.
13. Belova N., Oberhammer H., Trang N. et al. // *J. Organ. Chem.* 2014. V. 79. P. 5412.
14. Yang Z., Zhu J., Wu B. et al. // *J. Chem. Eng. Data* 2010. V. 55. P. 1527.
15. Sandusky P. et al. // *J. Chem. Educ.* 2014. V. 91. P. 739.
16. Tayyari S.F., Milani-nejad F. et al. // *Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2000. V. 56. P. 2679.
17. Xie B., Cui G., Fang W.H. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2017. V. 13. No. 6. P. 2717.
18. Boese R., Antipin M., Blaser D. et al. // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 102. P. 8654.
19. Cleland W.W., Kreevoy M.M. // *Science.* 1994. V. 264. P. 1887.
20. Warshel A., Papazyan A., Kollman P.A. et al. // *Science.* 1994. V. 269. P. 102.
21. Cleland W.W., Kreevoy M.M. // *Science.* 1995. V. 269. P. 1771.

22. *Hibbert F., Emsley J.* // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1990. V. 26. P. 255.
23. *Gurushankar K. et al.* // *JETP Lett.* 2023. V. 117. No. 10. P. 781.
24. *Tukhvatullin F., Hudayberdiev B., Jumabaev A. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2010. V. 155. P. 67.
25. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 5. С. 671; *Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 5. P. 559.
26. *Mavri J., Grdadolnik J.* // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. P. 2039.
27. *Nakanishi H., Morita H., Nagakura S. et al.* // *BCSJ.* 1977. V. 50. P. 2255.
28. *Iijima K., Ohnogi A., Shibata S. et al.* // *J. Mol. Struct.* 1987. V. 156. P. 111.
29. *Coussan S., Ferro Y., Trivella A. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 3920.
30. *Mohacek-Grosev V., Furic K., Hrvoje I. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. P. 5820.
31. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* *Gaussian 09.* Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
32. *Kazachenko A.S., Holikulov U., Issaoui N. et al.* // *Z. Phys. Chem.* 2023. V. 237. No. 11. P. 1821.
33. *Khodiev M. Kh., Holikulov U.A., Jumabaev A. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 382. Art. No. 121960.
34. *Kazachenko A.S., Issaoui N., Holikulov U. et al.* // *Z. Phys. Chem.* 2024. V. 238. P. 89.
35. *Devlin F.J., Finley J.W., Stephens P.J. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. No. 46. P. 16883.
36. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* *GaussView. v. 6.0.16.* Semichem Inc Shawnee Mission KS, 2016.
37. *Tomasi J., Mennucci B., Cancès E.* // *J. Mol. Struct.* 1999. V. 464. P. 211.
38. *Jamroz M.H.* *Vibrational energy distribution analysis VEDA 4.* Warsaw, 2004—2010.

Study of hydrogen-bonded complexes in aqueous solutions of acetylacetone using vibrational spectroscopy and ab initio calculations

**A. A. Jumabaev^{1, *}, H. A. Hushvaktov¹, A. A. Absanov¹, B. B. Khudaykulov¹,
U. A. Holikulov¹, A. M. Norkulov¹**

¹*Samarkand State University, Department of Optics and Spectroscopy, Samarkand, 140104 Uzbekistan*
**e-mail: jumabaev2@rambler.ru*

The Raman scattering and FT-IR absorption spectra of pure acetylacetone and its aqueous solutions at room temperature and atmospheric pressure were studied. The results of experiments and calculations show that with a decrease in the amount of acetylacetone in the solution, a red shift of the C=O stretching vibration band and a blue shift of the C-H stretching vibration band are observed. A potential energy distribution analysis was carried out for the monomeric molecule of the keto form of acetylacetone. The calculated and observed vibration frequencies are in good agreement. Calculations show that acetylacetone forms molecular clusters with water molecules in the form of C=O...H and C-H...O hydrogen bonds, which leads to a change in the shape of the spectral bands.

Keywords: acetylacetone; hydrogen bond; Raman scattering; FT-IR; DFT; PED; red shift; blue shift