

**Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

**Прокофьев Андрей Валентинович**

**Исследование взаимодействия когерентного оптического излучения с  
жидкой средой, содержащей магнитные частицы**

Направление подготовки 03.06.01

Физика и астрономия

*Код и наименование*

Направленность 03.06.01\_11

Лазерная физика

*Код и наименование*

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Прокофьев А. В.  
Научный руководитель: д.ф-м.н., с.н.с.  
Плешаков И.В.

Санкт Петербург – 2018

Научно-квалификационная работа выполнена в Высшей школе прикладной физики и космических технологий Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ:

*– Величко Елена Николаевна –  
кандидат технических наук,  
доцент*

Научный руководитель:

*– Плешаков Иван Викторович –  
доктор физико-математических  
наук, старший научный сотрудник*

Рецензент:

*– Дудкин Валентин Иванович  
доктор физико-математических  
наук, профессор, профессор ка-  
федры фотоники и линий связи  
Санкт-Петербургского государ-  
ственного университета теле-  
коммуникаций им. проф. М.А.  
Бонч-Бруевича*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Магнитной жидкостью называют коллоидный раствор ферро и ферримагнитного вещества в полярном или неполярном растворителе и стабилизированный некоторым поверхностно-активным веществом. Благодаря способности намагничиваться, феррожидкости могут управляться магнитным полем, причем их свойства способны восстанавливаться при выключении внешнего магнитного поля. Количество опубликованных работ, исследующих характеристики и возможности применений магнитных жидкостей неуклонно растет в последние двадцать лет. Неослабевающий интерес к феррожидкостям вызван их замечательными физическими свойствами. В частности, управление магнитооптическим откликом, который зависит от наличия и характеристик упорядоченных структур, образованных твердой фракцией, предоставляет новые возможности в биомедицине и диагностике. В последнее время интенсивно исследуются такие направления как целевая доставка лекарств к пораженным органам и тканям, успешное подавление злокачественных новообразований комбинированным использованием фотодинамической терапии и гипертермии, создаются миниатюрные устройства для иммуномагнитной селекции клеток и т.д. Кроме того, в научной литературе широко обсуждаются применения феррожидкости в фотонике и оптоэлектронике.

Для успешного развития перечисленных направлений ключевым является понимание эффектов взаимодействия лазерного излучения с магнитными жидкостями. Несмотря на большое количество работ посвященных магнитооптическому отклику феррожидкостей, некоторые аспекты формирования упорядоченных структур и стабильности в условиях взаимодействия вещества с магнитным полем и излучением остаются неизученными. Между тем оптические методы исследования коллоидных систем способны предоставить существенную информацию о микроструктуре и временных характеристиках магнитных систем. Таким образом, в настоящее время представляется важным дополнить спектр методик изучения ферроколоидов оптическими методами, адаптированными к изучению совместного воздействия магнитного поля и когерентного излучения на структуру и поведение магнитной жидкости.

## **Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы было изучение формирования магнитных структур в феррожидкости, происходящего под действием внешних факторов с применением методов лазерной физики и когерентной оптики. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- проведение анализа современного состояния оптических исследований феррожидкостей и выявление актуальных проблем в этой области;
- адаптация экспериментальной техники, основанной на лазерной корреляционной спектроскопии, поляризационно-модуляционной методики и оптического Z-сканирования к исследованию оптического отклика в присутствии магнитного поля;
- разработка и создание волоконно-оптической системы измерения характеристик феррожидкости;
- проведение экспериментальных исследований феррожидкостей разного состава и с различными дополнительными компонентами с использованием перечисленных выше подходов;
- обобщение результатов изучения формирования магнитных структур феррожидкости при различных условиях.

## **Научная новизна**

Научная новизна настоящей работы заключается в том, что впервые применен систематический комплексный подход к изучению магнитооптических свойств феррожидкости с применением ряда методик, использующих когерентное оптическое излучение. Так, впервые последовательно применена группа оптических методик изучения коллоидных растворов с приложением внешнего магнитного поля, с их помощью впервые изучены среды с дополнительными, в том числе биологически важными добавками. Получены новые данные о свойствах многокомпонентных сред, позволяющие существенно дополнить имеющиеся представления о формировании магнитных структур в феррожидкостях разного состава.

## **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость работы заключается в том, что новые сведения, полученные в ходе ее выполнения, уточняют общие представления о процессах, происходящих в феррожидкостях и многокомпонентных системах на основе феррожидкостей в присутствии магнитного поля и под воздействием когерентного излучения.

Практическая значимость работы состоит в том, что ее результаты могут быть использованы при разработке перспективных приложений магнитных жидкостей, находящихся в стадии исследования в настоящее время: например, в оптоэлектронике и биомедицинской технике.

## **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных конференциях а также на форумах с международным участием таких как PIERS 2015 - Progress In Electromagnetics Research Symposium, Proceedings", Прага, 2015; Международная конференция по лазерной оптике, Санкт-Петербург, 2016, 2018 гг; Неделя Науки СПб ПУ, Санкт-Петербург 2014, 2015, 2016 гг; девятый международный Фридмановский семинар, Санкт-Петербург, 2015; 16-я международная конференция, NEW2AN Санкт-Петербург 2016; Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017), Санкт-Петербург, 2017; XI Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС - 2017), Светлогорск, 2017 г.

## **Публикации**

По материалам работы опубликовано четыре научных статьи в журналах, рекомендуемых ВАКом, а также восемь публикаций в материалах конференций.

## **Представление научного доклада: основные положения**

1. При оптическом Z-сканировании магнитных жидкостей наблюдаются нелинейные эффекты, связанные с термомагнитными процессами, зависящими от состава и концентрации частиц и добавок к изучаемой среде. В случаях, позволяющих пода-

вить термомагнитные эффекты (использование тонких образцов) применяемая геометрия Z-сканирования дает возможность оценить размеры элементов структуры с использованием интерференционных явлений;

2. лазерная поляризационно-модуляционная техника исследования оптической анизотропии, примененная к намагничиваемым феррожидкостям, позволяет оценить влияние добавочных компонентов магнитных жидкостей, в том числе, важных с точки зрения биологических применений, а также определить свойства подобных сред при сверхмалых концентрациях магнитной фазы;
3. лазерная корреляционная спектроскопия выявляет особенности кинетики образования кластеров, формирующихся в магнитной жидкости под действием внешнего магнитного поля; данный метод позволяет зарегистрировать рост агрегатов до 50-60 нм;
4. оптический отклик среды содержащей магнитную жидкость, находящуюся под воздействием магнитного поля и регистрируемый с помощью волокна, представляет собой сложную комбинацию отраженного от торца волокна излучения и обратного когерентного рассеяния на магнитных структурах, сформированных во внешнем поле и поле излучения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Во введении обосновывается научная новизна, научная и практическая значимость работы, осуществляется постановка цели и задач исследования. Глава 1 содержит обзор литературных источников по исследуемой тематике, а также перспективным применениям магнитных жидкостей. В конце обзорной главы делается вывод о недостаточной изученности характеристик магнитной жидкости и об отсутствии удобных и информативных методик изучения магнитных коллоидов. Глава 2 описывает экспериментальные подходы, использованные в работе. В ней рассматриваются основные аспекты, влияющие на магнитооптический отклик и связанные с приготовлением образцов. Глава 3 посвящена результатам исследования, полученным на установках Z-сканирования, лазерной корреляционной спектроскопии и поляризационно-модуляционной методики. Приводятся экспериментальные данные для образцов магнитных жидкостей на основе магнетита в качестве твердой фазы, воды и керосина в качестве растворителей. Рассмотрены добавочные компоненты в виде избыточного поверхностно-активного вещества, микросфер диоксида кремния и водорастворимого белка (альбумина). Глава 4 содержит описание волоконного метода и основные результаты, связанные с исследованием зависимости измеренного показателя преломления от мощности лазерного излучения. В заключении приводятся главные результаты и выводы работы. Дополняет работу список использованной литературы, а также публикаций, принадлежащих автору исследования.

## **Объект, предмет и методы исследования**

*Объектом исследования* в настоящей работе являлась магнитная жидкость (ферро-жидкость), в том числе, жидкость, полученная добавлением дополнительных компонентов.

Ферро и ферромагнитными жидкостями называют стабильные коллоидные растворы ферро- и ферромагнитных веществ в полярных или неполярных растворителях.

В большинстве случаев в технических и медицинских исследовательских задач используются жидкости, в которых твердой фазой является один из многочисленных ферритов. Наиболее часто используется магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и другие магнитоупорядоченные соединения. Поскольку магнетит достаточно легко окисляется до маггемита, а магнитный момент обоих веществ близок по значению, то, как правило точный состав образцов установить трудно. Считается, что в случае оксида железа преобладает магнетит. В качестве жидкого носителя, в зависимости от ожидаемых свойств, используется вода либо один из многочисленных неполярных растворителей (углеводороды, различные масла, органические растворители и т.д.). Для практического применения магнитных жидкостей абсолютно необходимо обеспечить их стабильность, которая не должна зависеть от температуры, а также ухудшаться в присутствии магнитного поля. Таким образом, третий важнейший компонент состава любой феррожидкости это поверхностно активное вещество предотвращающее слипание магнитных частиц.

Стоит заметить, что исследуемые состав и микроструктура магнитных жидкостей в общем случае отличаются огромным разнообразием и могут включать в себя применение нанокompозитов, немагнитных добавок, веществ функционализирующих поверхность твердой фазы и т.п.

В настоящей работе для исследования магнитооптического отклика использовались образцы на основе керосина с различным содержанием олеина, а также жидкости на водной основе. В последние, для создания среды с особыми свойствами, могли добавляться микросферы диоксида кремния. Кроме того, исследовался отклик магнитных жидкостей с введением альбумина, который является модельным белком, важным с точки зрения биомедицинских применений феррожидкости.

*Предмет исследования* – структура и кинетика образования упорядоченных агрегатов в магнитной жидкости под действием магнитного поля при различных условиях в разных средах.



Отличный от нуля магнитный момент ансамбля частиц может быть индуцирован приложением внешнего магнитного поля, которое вызывает преимущественную ориентацию моментов частиц вдоль направления поля. Поскольку все частицы находятся в состоянии броуновского движения, степень ориентированности зависит от температуры, напряженности магнитного поля и магнитной восприимчивости материала, из которого состоит образец.

В присутствии внешнего магнитного поля происходят значительные структурные изменения магнитной жидкости, заключающиеся в образовании цепочечных агрегатов и более сложных кластеров. Это обстоятельство кардинально меняет отклик коллоидного раствора при его взаимодействии с лазерным излучением. Коллоидные растворы ферромагнитных частиц, как оказалось, могут находиться в различных состояниях упорядоченности. Конкретная структура, образованная в присутствии магнитного поля, зависит от температуры, плотности, концентрации, химического состава, направления и напряженности магнитного поля, а также геометрии объема ограничивающего магнитную жидкость. Известно, что феррожидкости могут образовывать как длинные цепочки, так и достаточно сложной формы агрегаты. Как только начальные цепочечные кластеры сформированы происходит вторичный процесс агрегации, заключающийся в соединении первичных цепочек в продольном или латеральном направлении. В последнем случае образуются пучки из магнитных кластеров. Предполагается, что тепловые флуктуации первично сформированных цепочек являются причиной описанного процесса. Оптические свойства феррожидкостей в настоящее время исследованы недостаточно и интересны как с точки зрения перспективных применений, так и развития фундаментальной науки.

*Методы исследования.* В настоящей работе для исследования процессов агрегации магнитных частиц применялся комплекс методик, основанных на зондировании образцов когерентным оптическим излучением. Известные методы исследования оптического отклика (*Z*-сканирование, лазерная корреляционная спектроскопия, поляризационно-модуляционная методика) были модифицированы таким образом, что появилась возможность приложения магнитного поля в ходе проводимого эксперимента, что позволило существенно расширить их возможности в изучении процессов образования структур в магнитной жидкости. Кроме того, использовался метод волоконно-оптического зондирования образцов.

*Z-сканирование.* Z-сканирование является относительно недавно предложенным, но уже очень широко распространенным оптическим методом исследования причин приводящих к нелинейности показателей преломления и поглощения. Основными преимуществами данного метода являются простота и возможность напрямую определить знак нелинейной восприимчивости. Кроме того, Z-сканирование может быть применено для исследования оптической нелинейности практически независимо от вызывающей ее причины. Применительно к магнитным жидкостям это подразумевает возможность определять тепловые, концентрационные эффекты, а также оценивать нелинейную часть показателя преломления. Установка для Z-сканирования изображена на Рисунке 1

Суть метода состоит в том, что сканируемый образец перемещается вдоль оси распространения излучения, проходя через область перетяжки. Интенсивность излучения на оси в дальней зоне при этом регистрируется как функция положения образца

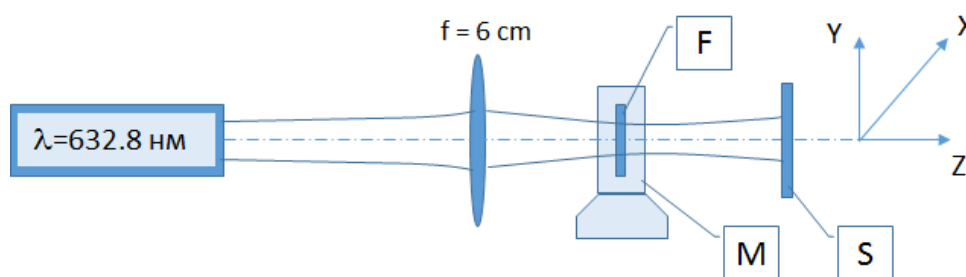


Рис 1. Установка для определения геометрических характеристик агрегатов в магнитной жидкости

В настоящей работе в установке Z-сканирования применялись постоянные магниты с величиной поля зависящей от расстояния между ними. Максимальная величина магнитного поля составляла 1800 Э.

#### *Поляризационно-модуляционная методика*

Установка изображена на Рисунке 2. Излучение одномодового высокостабильного HeNe лазера направлялось через электрооптический модулятор, управляемый гармоническим напряжением ( $U(t)$ ) на кювету с образцом магнитной жидкости (F) находившуюся

между полюсами электромагнита (М) и далее через анализатор (А) на фотоприемник. Калибровочный образец (К) представлял собой пустую кювету аналогичную той, в которой находился измеряемый образец с известной вносимой разностью фаз.

Катушка для установки работающей по принципу поляризационной модуляции света создавала развертку магнитного поля от 45 Э до -45 Э. Указанный диапазон напряженностей сканировался в течение 30 секунд по линейному закону.

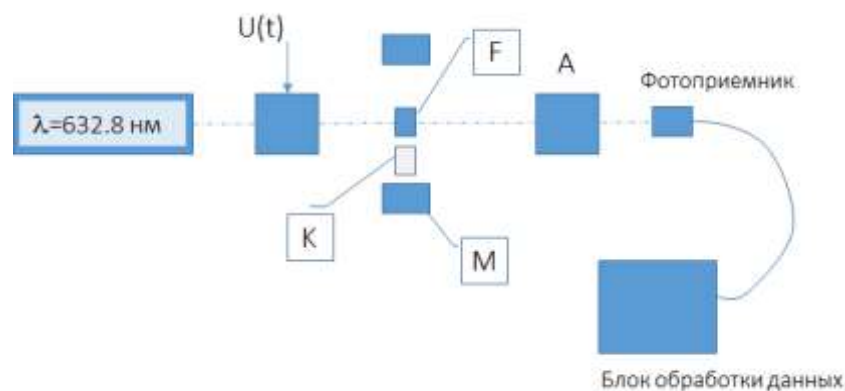


Рис 2. Схема установки для измерения магнитооптического отклика с применением модулированной поляризации зондирующего излучения

### Лазерная корреляционная спектроскопия

Схема установки показана на Рисунке 3.

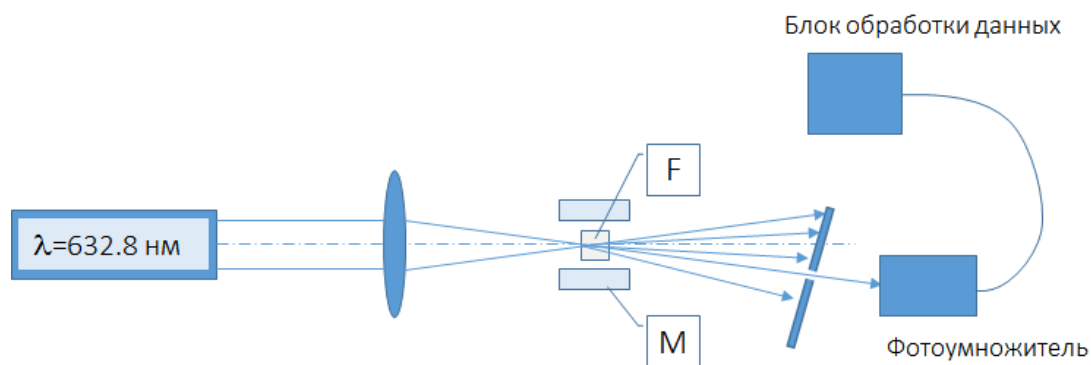


Рис 3. Схема установки для проведения лазерной корреляционной спектроскопии

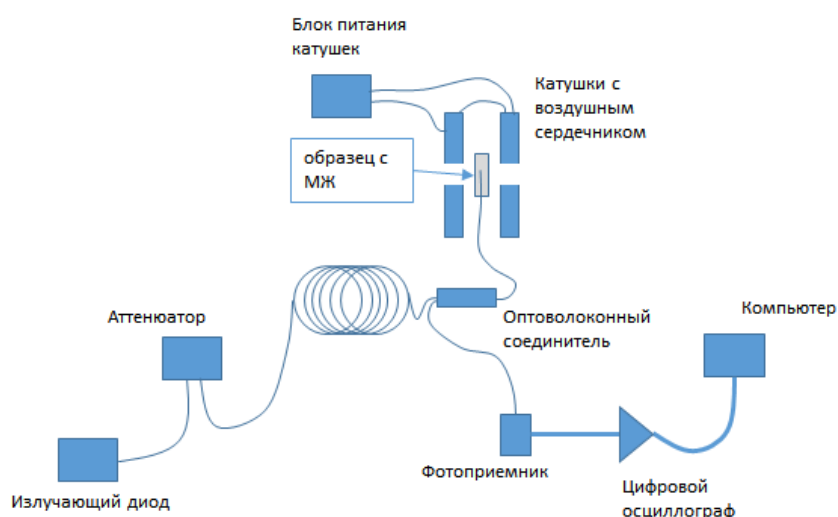
Когерентный свет направлялся на фокусирующую линзу и далее в кювету с раствором, содержащим магнитные частицы. Свет, рассеянный под углом 15°, проходил через

диафрагму и попадал в фотоумножитель. Сигнал с фотоумножителя подавался на осциллограф и далее на компьютер для обработки данных. Поле создавалось катушками с воздушным сердечником

Принцип использования лазерной корреляционной спектроскопии основан на измерении автокорреляционной функции рассеянного от образца излучения. Корреляционный анализ сигнала оптического отклика позволяет получить информацию о характеристиках броуновского движения и в конечном итоге оценить размер коллоидных частиц.

#### *Волоконно-оптический метод*

Схема экспериментальной установки изображена на Рисунке 4. В качестве источника излучения использовался суперлюминесцентный диод Superlum SLD 761 с  $\lambda=1.553$  мкм и шириной спектра 45 нм. Свет распространялся вдоль кварцевого одномодового волокна с диаметром сердцевины 10 мкм и показателем преломления  $n_{\text{SiO}_2} = 1.445$ . Атенюатор позволял регулировать уровень оптической мощности в пределах 0-40 дБ. Максимальная мощность источника излучения составляла 4.3 мВт. Торцевое волокно помещалось в стеклянный капилляр диаметром 1 мм и длиной примерно 15 мм. Указанная геометрия образца позволяет утверждать, что торцевое волокно погружено в «бесконечный» объем феррожидкости.



*Рис. 4 Схема экспериментальной установки волоконно-оптического метода исследования магнитной жидкости*

Свет, распространявшийся от образца магнитной жидкости направлялся на фотоприемник, сигнал с которого подавался на многоканальный цифровой осциллограф и далее на персональный компьютер. Магнитное поле создавалось двумя последовательно соединенными катушками с воздушным сердечником. Значение тока через катушки фиксировалось осциллографом, параллельно с оптическим откликом. Импульс магнитного поля имел прямоугольную форму. Задержка до момента выключения тока через катушки выбиралась таким образом, чтобы визуально контролируемое на экране осциллографа значение оптической мощности успевало достигнуть установившегося значения.

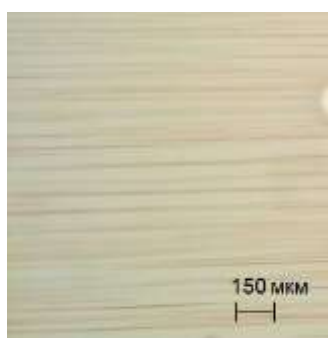
Показатель преломления магнитной жидкости оценивался по известной формуле

$$\frac{P_r}{P_i} = \frac{(n_{SiO_2} - n_{ff})^2}{(n_{SiO_2} + n_{ff})^2}$$

где  $P_r/P_i$  – отношение отраженной и падающей на границу раздела оптической мощности,  $n_{SiO_2}$ ,  $n_{ff}$  – показатели преломления сердцевины волокна и магнитной жидкости.

## Результаты и их обсуждение

Стабильность коллоидного раствора, одна из важнейших характеристик, которые необходимо учитывать при исследовании магнитооптического отклика. Ряд факторов, относящихся к композиции феррожидкости, геометрии образцов и другим параметрам эксперимента способны повлиять на образование агрегатов магнитных частиц.

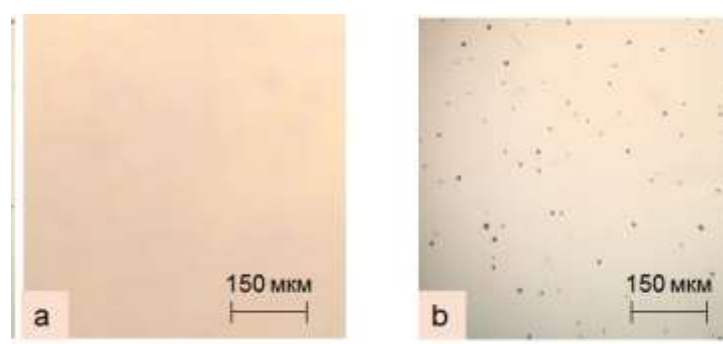


*Рис. 5. Микрофотография магнитной жидкости в тонком зазоре между стеклами имеющими структурированную поверхность. Видны сформировавшиеся агрегаты в отсутствие магнитного поля*

На Рисунке 5 показана микрофотография кюветы с магнитной жидкостью, помещенной в тонкий зазор (~10 мкм) между двумя плоскими стеклами. Поверхность одного

из них была обработана предварительно шлифовальной бумагой с тонким зерном и затем обильно промыта спиртом для удаления загрязнений. В результате такой обработки на стекле остались тонкие бороздки покрывающие всю площадь образца. Далее структурированная таким образом поверхность стекла способствовала образованию кластеров, которые сформировались вдоль бороздок на стеклянной поверхности даже в отсутствии магнитного поля.

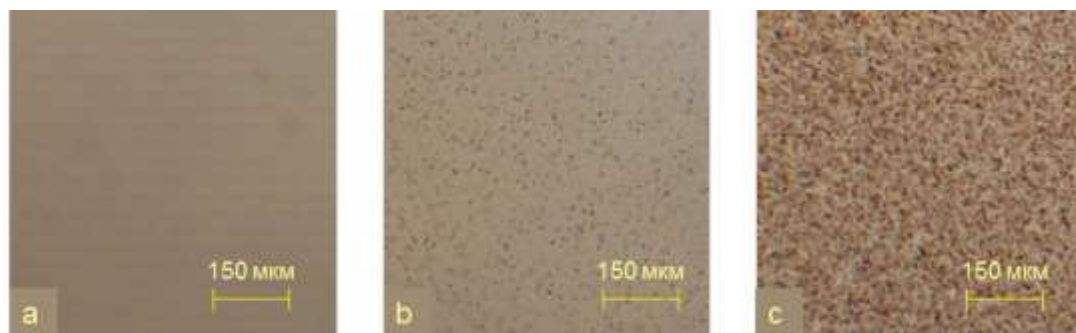
Рисунок 6 отражает другой возможный тип нестабильности в коллоидной системе. Известно, что при некоторых условиях может происходить спонтанное эмульгирование жидкостей. Вообще говоря, механизмы, приводящие к самопроизвольному разделению фаз с образованием большой поверхности в виде капель достаточно сложны. Однако, в случае образцов магнитной жидкости очевидно, что этому способствует минимальная толщина пленки коллоида. При некоторой толщине кюветы коллоидной системе оказывается энергетически более выгодно существовать в виде капелек более концентрированной магнитной жидкости, распределенных в слое растворителя. Предполагается что образованию эмульсии феррожидкости в этом случае способствует некоторый избыток поверхностно-активного вещества. Следует отметить что уменьшение оптической длины кюветы является эффективным способом подавления конвекции возникающей при нагреве образца лазерным излучением



*Рис.6 Микрофотография магнитной жидкости на основе керосина  $\phi = 2\%$  об;  
а) свободная поверхность капли; б) капля помещенная в узкий зазор (10 мкм) между стеклами.*

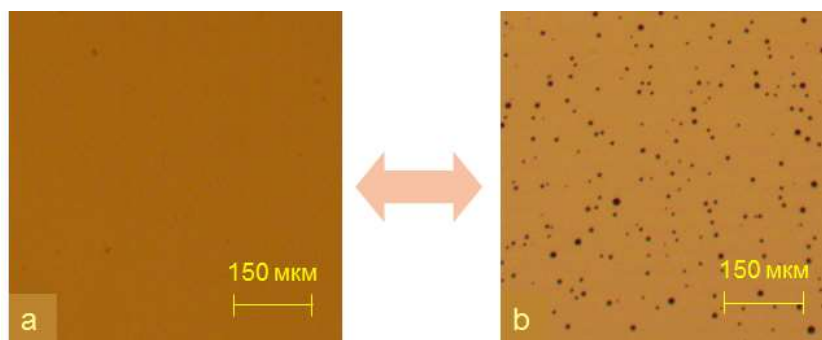
Известно, что чрезмерное увеличение поверхностно-активного вещества в составе феррожидкости может вызывать спонтанное образование агрегатов в частности благо-

даря деплеционной коагуляции, и нарушение стабильности раствора вплоть до седиментации. При этом оптимальное количество стабилизатора зависит от типа жидкого носителя. На Рисунке 7 показано изменение микроструктуры феррожидкости на основе керосина при увеличении количества олеина



*Рис.7 Микрофотография свободной поверхности магнитной жидкости на основе керосина  $\phi=0.2$  % об с различным количеством поверхностно активного вещества (олеиновой кислоты) а) 10% об; б) 20% об; в) 40% об*

Наконец, еще один параметр, влияющий на агрегативную устойчивость коллоидных систем – это температура образца. Как видно из Рисунка 8 температура может влиять на микроструктуру образца даже в отсутствие магнитного поля. На левом рисунке (8а) тонкий слой феррожидкости нагрет до достаточно высокой температуры. При этом его цвет однороден, что говорит о том, что частицы магнетита образуют коллоидный раствор.



*Рис. 8. Микрофотография магнитной жидкости ( $\phi=1.5$ % об) в тонком зазоре между стеклами. Образцы различаются температурой: а) после нагрева до 65 °С; б) комнатная температура*

При комнатной температуре (Рисунок 8б) в тонком слое, ограниченном стеклянными поверхностями, образуется ферромагнитная эмульсия. Двусторонняя стрелка между микрофотографиями а и б (Рисунок 8) означает что процесс образования эмульсии обратим.

При помещении тонкой пленки с ферромагнитной эмульсией в магнитное поле капли феррожидкости вытягиваются. Описанная выше методика Z-сканирования была использована для измерения размеров вытянутых капель и агрегатов магнитных частиц

В ходе эксперимента, подвижка с образцом магнитной жидкости перемещалась вдоль оси Z (рис.1). В отсутствии магнитного поля, рассеяния не наблюдалось. При приложении магнитного поля и нахождении магнитной жидкости вдали от фокуса, на экране возникала ярко выраженная спекл-структура в виде полосы рассеянного света перпендикулярной направлению приложенного магнитного поля (Рисунок 9а). Когда образец перемещался в область перетяжки, спекл-структура сменялась на дифракционную картину, состоящую из достаточно явно выраженных минимумов и максимумов интенсивности. (Рисунок.9, б).

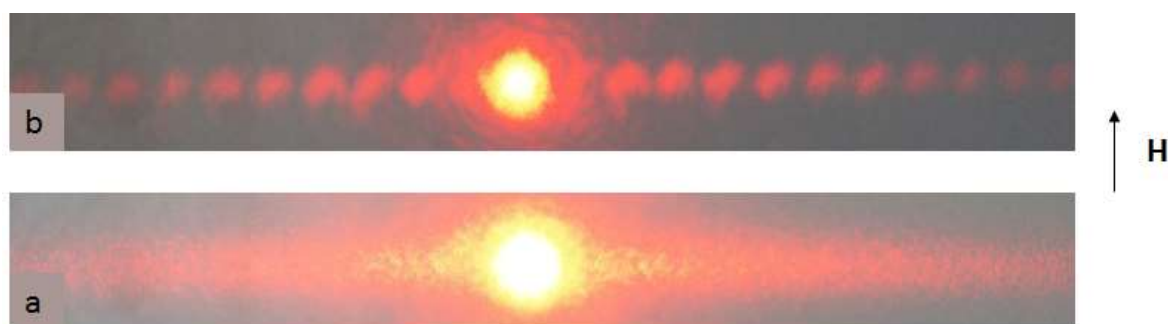


Рис. 9. Дифракционная картина, образованная цепочечными агрегатами в магнитной жидкости. а) дальняя зона; б) область перетяжки

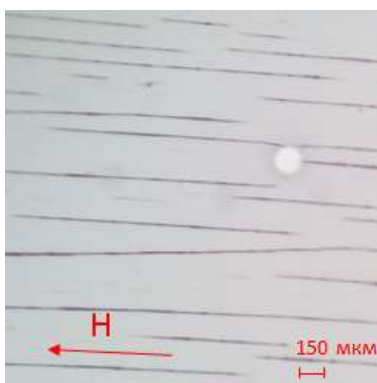
При перемещении образца вдоль оси Y в плоскости сфокусированного лазерного излучения, дифракционная картина периодически исчезала и появлялась вновь. При этом период дифракционной картины немного менялся. Используя известную формулу дифракции Фраунгофера

$$z\lambda = d\sin\theta$$



где  $z$  – порядковый номер минимума;  $\lambda$  – длина волны;  $d$  – поперечный размер агрегата;  $\theta$  – угол дифракции на минимум с номером  $z$ , можно оценить поперечный размер цепочечных агрегатов магнетита.

Для подтверждения экспериментальных результатов, полученных описанным выше методом, несколько аналогичных образцов магнитной жидкости, находящихся в однородном магнитном поле были исследованы методом оптической микроскопии. Пример микрофотографии показан на Рисунке 10.



*Рис 10. Пример фотографии цепочечных агрегатов в магнитной жидкости*

Поперечный размер кластеров магнетита, усредненный по результатам измерений, случайно выбранных на микрофотографиях десяти агрегатов, составил 17,4 мкм. Размер перетяжки может быть оценен с помощью метода лучевых матриц. В настоящем эксперименте он составлял  $\sim 24$  мкм. В тоже время, из Рис.10 очевидно, что расстояние между агрегатами существенно больше (100 – 300 мкм), что позволяет говорить о дифракции лазерного излучения на одном цепочечном агрегате магнетита.

Таким образом, дифракционная картина, образуемая при облучении магнитной жидкости структурированной действием магнитного поля, может быть использована для исследования параметров агрегатов. Сканирование фокусированным пучком в направлении, поперечном приложенному полю приводит к периодическому образованию дифракционной картины характерной для дифракции на бесконечно протяженном диэлектрическом цилиндре. Поперечный размер цепочек, оцененный исходя из дифракционной картины, хорошо согласуется с данными полученными методом оптической микроскопии

Некоторое количество исследованных образцов помимо магнитной фазы содержали добавку микросфер диоксида кремния размером 1 мкм. Объемная доля  $\text{SiO}_2$  составляла 0,1 % об. В отсутствие микросфер диоксида кремния в образце, на экране наблюдалось

круглое пятно в независимости от положения кюветы относительно перетяжки. Дифракционная картина менялась в случае, когда в коллоидный раствор была добавлена двуокись кремния. В этом случае, по бокам от центрального максимума была отчетливо видна квазипериодическая структура максимумов и минимумов рассеянного излучения. Внешний вид дифракционной картины указывал на то, что в присутствии микросфер  $\text{SiO}_2$  в образце сформировались агрегаты, направленные вдоль приложенного магнитного поля, причем размер этих структур был значительно больше длины волны. Известно, что в присутствии магнитного поля структура феррожидкостей существенно меняется благодаря образованию цепочечных агрегатов. Однако в условиях настоящего эксперимента, для магнитной жидкости без примесей видимых дифракционных максимумов, за исключением первого, не наблюдалось, что свидетельствует о небольшой предельной длине кластеров (менее длины волны). Суспензия микросфер диоксида кремния в воде при указанных концентрациях и при длине оптического пути в несколько микрометров является практически прозрачной. Из изложенного можно сделать вывод о взаимном влиянии двух твердых фракций, образующих исследованный композитный материал, на полученный оптический отклик.

Известно, что наночастицы ферритмагнетика способны адсорбироваться на поверхности микросфер диоксида кремния. Намагниченность оболочки из частиц магнетита в присутствии внешнего магнитного поля приводит к образованию значительного магнитного момента и, как следствие, к появлению цепочечных агрегатов с поперечными размерами большими длины волны. Таким образом, протяженные структуры, образующиеся при помещении магнитной жидкости с добавлением  $\text{SiO}_2$  во внешнее магнитное поле, образуют характерную дифракционную картину.

Для исследования процессов агрегации магнитных частиц в разбавленных растворах использовался метод фотонной корреляционной спектроскопии. Пример определённого размера частиц в разные моменты времени показан на Рисунке 11

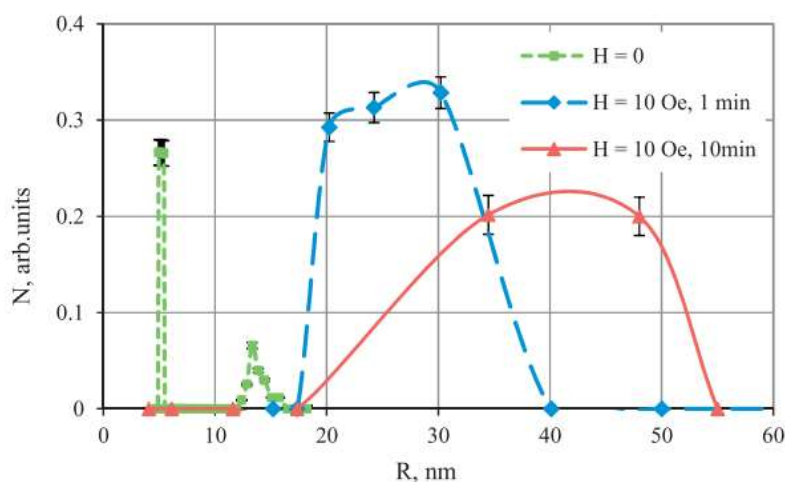


Рис 11. Распределение по размеру магнитных частиц и их агломератов под действие магнитного поля (экспериментальные данные обработаны сглаживающей функцией). МЖ на основе воды с 0.018 %об  $Fe_3O_4$

Видно, что в самом начале наблюдений радиус магнитных частиц составлял порядка 5 нм. Это хорошо согласуется с данными электронной микроскопии. Кроме того, в начальный момент времени наблюдалось некоторое количество частиц значительно большего размера (с радиусом порядка 12 нм). Помимо вероятной потери стабильности во время хранения, этот дополнительный пик (Рисунок 11) может означать взаимодействие коллоидного раствора с зондирующим излучением приводящее к образованию агрегатов феррочастиц. Изменение размеров частиц далее иллюстрируется кривыми, полученными в присутствии магнитного поля. Видно, что размер частиц продолжает расти в течение достаточно длительного времени даже в довольно слабом поле. При значениях поля в 150 Э рост агломератов продолжался в течение времени порядка 30 мин и приводил к появлению агрегатов радиусом до 140 нм, хотя основная часть приходилась на размер 30-60 нм

Для исследования магнитооптического отклика при дальнейшем снижении концентрации магнитной фазы хорошо подходит поляризационно модуляционная методика, которая в данной работе была дополнена катушками, создававшими линейную развертку поля (-45 - +45 Э) Пример графиков сдвига фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами приведен на Рисунке 12.

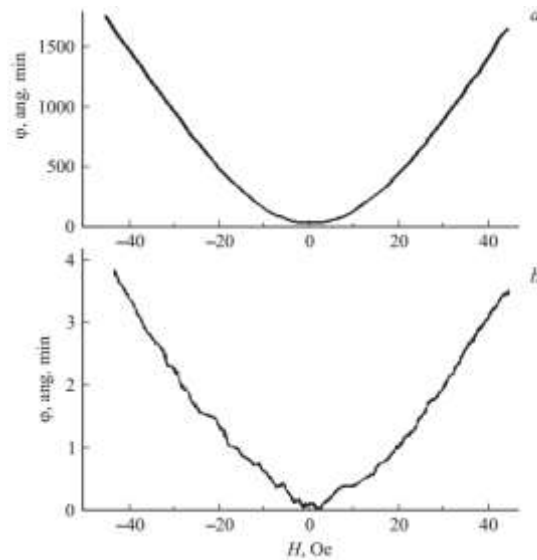


Рис.12 Фазового сдвиг, определяемый двулучепреломлением, в зависимости от магнитного поля. При различных концентрациях твердой фазы  $c$ ;  $a - c = 0.5\%$ ,  $b - c = 0.001\%$ .

Вблизи нуля зависимости, показанные на Рисунке 12, хорошо описываются парабололами. Таким образом, магнитооптический отклик сохраняет свою квадратичную зависимость вплоть до концентраций  $\sim 10^{-5}$ . Сохранение зависимости позволяет сделать вывод о механизме возникновения двулучепреломления в образце магнитной жидкости. Поскольку при вышеупомянутых концентрациях среднее расстояние между частицами составляет  $\sim 400$  нм, т.е. на два порядка больше размера самих частиц, влияние их взаимодействия должно быть мало. Таким образом, можно предположить, что двулучепреломление вызвано ориентацией одиночных частиц некруглой формы и небольших первичных агрегатов. Для того чтобы учесть эффект насыщения который должен неизбежно существовать для каждого определенного значения концентрации образца, были проанализированы различные типы аппроксимаций для кривых поляризационного отклика. Оказалось, что графики, показанные на Рисунке 12 более точно описываются функцией вида

$$f = \begin{cases} a \left( 1 - e^{-\left(\frac{H}{b}\right)^c} \right) & H > 0 \\ 0 & H = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Где  $a$  определяет отклик насыщения;  $b$  и  $c$  – параметры масштаба и формы соответственно, определяют скорость нарастания отклика;  $H$  значение магнитного поля, Э. Уравнение (1) для  $c > 1$  описывает сжатую экспоненту. В точках близких к нулю при разложе-

нии в ряд эта функция достаточно точно аппроксимируется параболой. Результаты экспериментов, показывающие зависимость магнитооптического отклика от концентрации представлены на Рисунках 13 и 14.

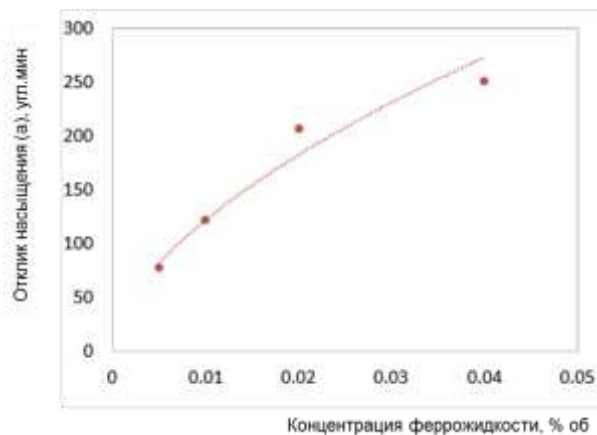


Рис 13. Максимальный отклик (параметр а в уравнении 1) в зависимости от концентрации магнетита в МЖ на основе воды

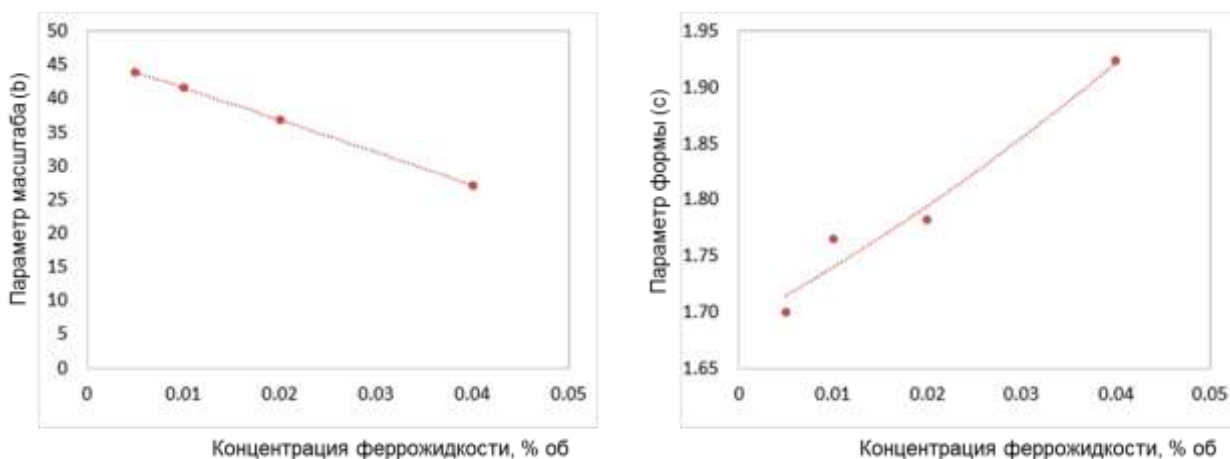


Рис. 14. Параметры уравнения (1) определяющие скорость нарастания магнитооптического отклика в зависимости от концентрации магнетита. МЖ на основе воды

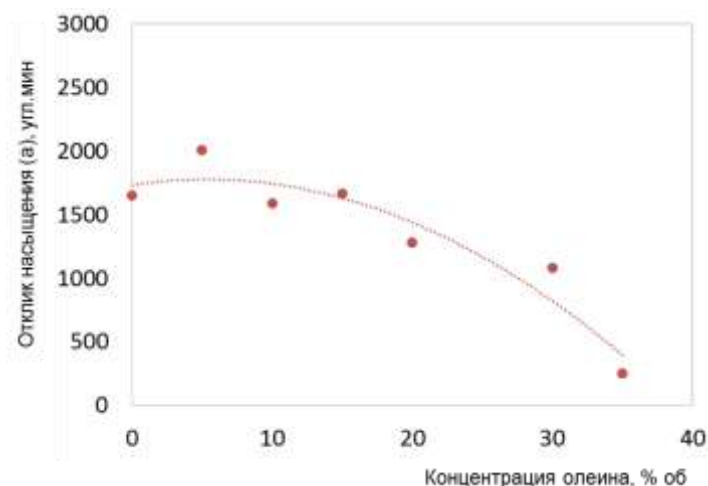


Рис. 15. Максимальный отклик (параметр  $a$  в уравнении 1) в зависимости от концентрации олеина МЖ на основе керосина начальная концентрация твердой фазы  $\phi=0.2\%$

Были проведены эксперименты с образцами, имеющими избыток олеиновой кислоты (жидкость на основе керосина) а также с добавками альбумина (жидкость на основе воды). Альбумин является модельным белком, важным с точки зрения медицинских применений магнитной жидкости.

На Рисунке 15 показан максимальный отклик (угл. мин) для магнитной жидкости с избыточным количеством олеина. Образец с концентрацией твердой фазы  $0.2\%$  последовательно разбавлялся олеиновой кислотой. Как видно из Рисунка 15 отклик насыщения ( $a$ ) не уменьшается до концентраций олеина  $\sim 15\%$  не смотря на разбавление, т.е. фактическое уменьшение концентрации магнитной жидкости.

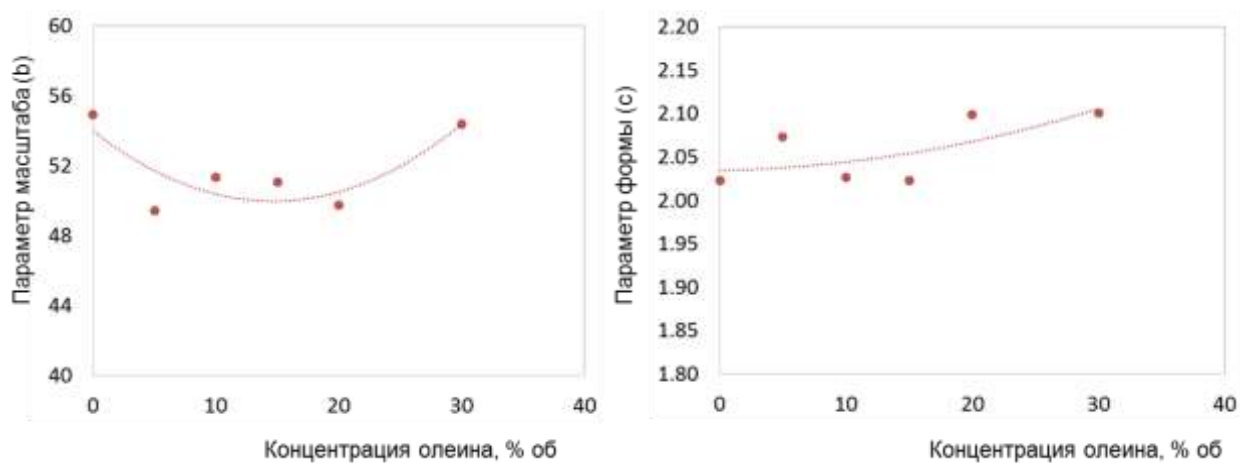


Рис. 16. Параметры уравнения (1) определяющие скорость нарастания магнитооптического отклика в зависимости от концентрации олеина. Магнитной жидкости на основе керосина начальная концентрация твердой фазы  $\phi=0.2\%$

Поведение параметров масштаба (b) и формы (c) показанных на Рисунке 16 свидетельствует о том, что скорость нарастания магнитооптического отклика увеличивается до концентраций олеина ~ 15%. Предположительно, указанные данные свидетельствуют о том, что при добавлении олеина образуются капельные агрегаты. Размер образовавшихся агрегатов не позволяет обнаружить их в оптический микроскоп, однако чувствительность поляризационной методики дает возможность зарегистрировать изменение магнитооптического отклика, увеличившегося вследствие вытягивания микрокапель. Дальнейшее увеличение количества олеина приводит к коагуляции и потере седиментационной устойчивости.

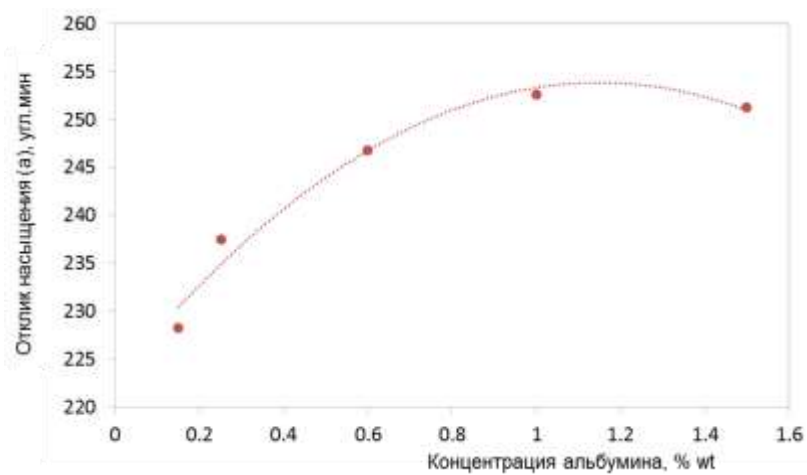


Рис 17. Вычисленный максимальный отклик как функция концентрации альбумина в образце магнитной жидкости. МЖ на основе воды концентрация твердой фазы  $\phi=0.04\%$

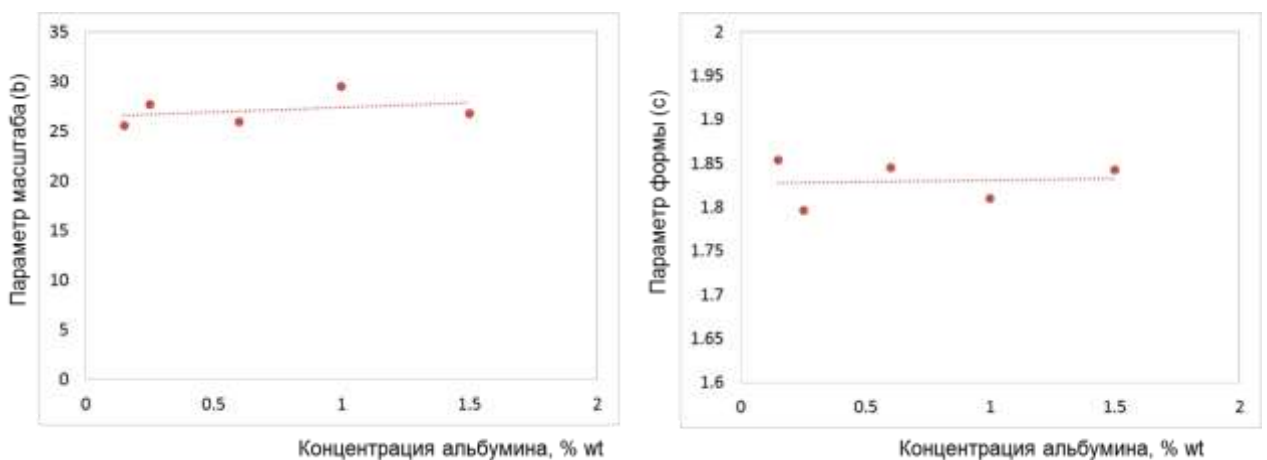


Рис 18. Зависимость параметров, определяющих оптический отклик от концентрации альбумина. МЖ на основе воды концентрация твердой фазы  $\phi=0.04\%$

Добавка альбумина также приводит к изменению магнитооптического отклика. Как видно из Рисунка 17 отклик насыщения довольно заметно возрастает (примерно на 10%) при добавлении альбумина в количестве до 1%. При этом параметры масштаба и формы (Рисунок 18) меняются незначительно. Известно, что молекулы альбумина могут адсорбировать наночастицы магнетита. Одна молекула альбумина, представляющая собой эллипс размерами 8.5x11 нм, по-видимому, способна связать несколько частиц магнетита образуя при этом анизотропную магнитную структуру, обладающую двулучепреломлением в присутствии магнитного поля.

До сих пор обсуждался магнитооптический отклик феррожидкости возникающий в объемных образцах. Необходимо заметить, что для медицинских диагностических применений в последнее время предлагаются устройства на основе микрофлюидики. В этом случае важно иметь возможность исследования магнитооптических свойств, определяющих локальное поведение феррожидкости, например, вблизи торца оптического волокна.

Существуют работы, исследующие френелевское отражение от торца волокна находящегося в магнитной жидкости. Однако, насколько известно автору, рассеяние на магнитных частицах вблизи границы раздела до сих пор не исследовалось как фактор, вносящий вклад в отраженный сигнал. В настоящей работе было проведено исследование свойств магнитных жидкостей с использованием волоконно-оптического метода.

Зависимости вычисленного показателя преломления от мощности излучения для разных уровней магнитного поля показаны на Рисунке 19.

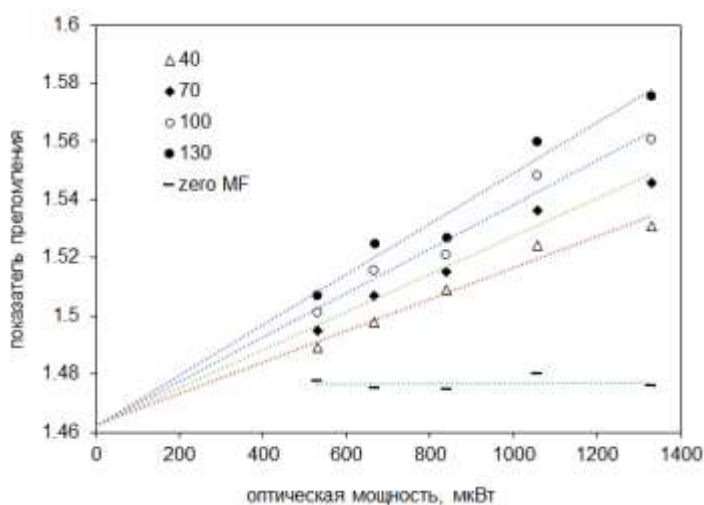




Рис. 19 Зависимость вычисленного показателя преломления от мощности падающего на торец волокна излучения для различных значений магнитного поля (Э). МЖ на основе керосина

$$\phi=1\%$$

Из Рисунка 19 видно, что вычисленный показатель преломления зависит не только от магнитного поля, но и от мощности освещающего торец волокна излучения. Из литературных источников известно, что в рассматриваемых условиях температура образца повышается незначительно. В описываемых экспериментах также не было обнаружено выраженной зависимости показателя преломления (мощности излучения распространяющейся от торца волокна) от мощности, падающей на границу раздела. Это позволяет сделать вывод о присутствии дополнительного фактора, определяющего уровень оптического отклика. Вероятной причиной зависимости вычисленного показателя преломления от мощности является рассеяние магнитными частицами падающего света. Для оценки показателя преломления феррожидкости при нулевой мощности излучения, аппроксимирующие прямые Рисунке 19 можно продолжить до пересечения с осью ординат. Оцененный таким образом показатель преломления жидкости для данного случая – 1.4623.

Полагая, что истинный показатель преломления меняется мало и зависит линейно от приложенного магнитного поля можно оценить угол наклона графика показателя преломления для различных условий эксперимента. Далее, истинный показатель преломления может быть записан как

$$n = n_{ff} + \Delta n_{ff} = n_{ff} + k\Delta H$$

Оцененный коэффициент  $k$  в настоящих экспериментах составил  $0.00015 \text{ Э}^{-1}$ , что хорошо совпадает со значениями полученными в других работах

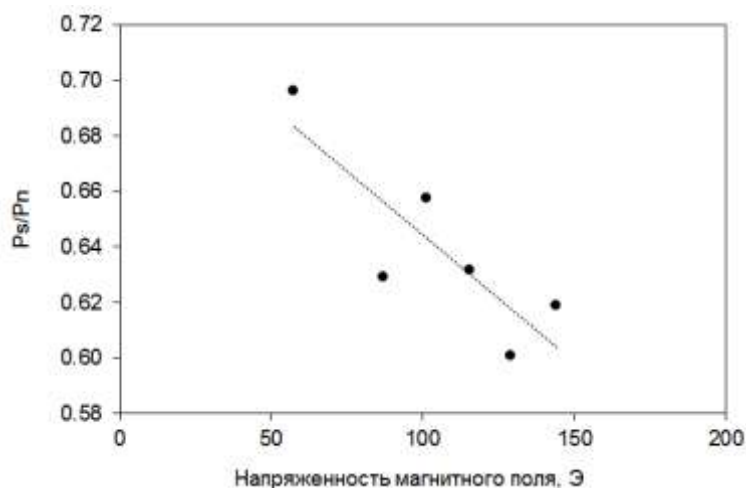
Зная поведение показателя преломления, можно оценить количество рассеянного назад излучения в составе магнитооптического отклика. Доля мощности рассеянного излучения в регистрируемом сигнале может быть оценена как

$$\frac{P_s}{P_r} = \frac{P_r - P_n}{P_r} = 1 - \frac{P_i}{P_r} \left( \frac{n_{SiO_2} - n_{ff} - k\Delta H}{n_{SiO_2} + n_{ff} + k\Delta H} \right)^2$$

Где  $P_s/P_r$  – отношение рассеянной назад мощности к общей мощности сигнала;  $P_i$   $P_n$  – мощности падающего на торец и отраженного от границы раздела волокно МЖ излучения;  $n_{SiO_2}$ ,  $n_{ff}$  – показатели преломления сердцевины волокна и магнитной жидкости;  $k$  –

коэффициент пропорциональности для зависимости показателя преломления от магнитного поля;  $\Delta n$  – изменение напряженности магнитного поля

В настоящих экспериментах доля рассеянного излучения зависела от величины приложенного магнитного поля (Рисунок 20)



*Рис.20. Доля мощности рассеянного в обратном направлении излучения в зависимости от приложенного магнитного поля. МЖ на основе керосина  $\phi=1\%$ . Оптическая мощность падающего на торец излучения 530 мкВт*

Таким образом, в настоящей работе методики, основанные на зондировании образцов когерентным излучением, были адаптированы для исследования магнитооптического отклика феррожидкостей. Результаты экспериментов, описанных в третьей и четвертой главах выпускной квалификационной работы, могут быть обобщены следующим образом: а) показано, что при повышенном содержании поверхностно-активного вещества (~10-15% об) и в тонком слое (~10-100 мкм) магнитной жидкости эффективно образование агрегатов в магнитном поле, причем поперечный размер вытянутых в магнитном поле агрегатов может достигать ~ 20 мкм; б) показано, что процесс агломерации в присутствии однородного магнитного поля может длиться несколько десятков минут; в) показано, что обратное рассеяние может составлять до 70% магнитооптического отклика; для жидкости на основе керосина подтверждена квадратичная зависимость магнитооптического отклика до концентраций магнетита ~  $10^{-5}$  об%

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе получены следующие результаты:

1. выполнена модификация ряда оптических методик изучения феррожидкости (поляризационно-оптической методики, техники Z-сканирования, лазерной корреляционной спектроскопии, а также экспериментального подхода, использующего в измерениях характеристик среды оптоволоконные элементы), обеспечившая возможность приложения постоянного магнитного поля к образцу. Достигнута высокая чувствительность методов лазерного зондирования материалов, что было использовано при исследовании феррожидкостей;
2. проведено изучение магнитооптического отклика феррожидкостей на основе различных носителей, в том числе содержащих добавки вещества, моделирующего биологическую среду (водорастворимый белок альбумин). Измерены их параметры. Показано, что добавки влияют на характер формирования структур, индуцируемых магнитным полем. Установлено, что присутствие альбумина заметно увеличивает магнитооптический отклик, а время, за которое происходит формирование структуры, может достигать несколько десятков минут;
3. для случая использования волоконно-оптической методики обнаружена зависимость вычисленного показателя преломления для границы волокно/феррожидкость от мощности падающего на торец излучения. Показано, что дополнительный вклад в распространяющийся от торца волокна оптический сигнал вносит когерентное рассеяние на кластерах магнитных частиц.

Автор благодарит Бибика Е.Е. за предоставленные образцы магнитной жидкости, Величко Е.Н. и Непомнящую Э.К. за образцы диоксида кремния и помощь в экспериментах, использующих метод лазерной корреляционной спектроскопии, Фофанова Я.А. за предоставление возможности проведения экспериментов и модернизации поляризационно модуляционной установки, а также за полезные обсуждения материалов работы, Агрузова П.М. за помощь в создании установки, измеряющей магнитооптический отклик

феррожидкости от торца оптоволокна, Варламова А.В. за помощь в проведении экспериментов с Z-сканированием а также Плешакова И.В. за руководство проведенными исследованиями.

## Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

### Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК:

1. Прокофьев А. В. и др. "Лазерное поляризационно-оптическое наблюдение агломерации магнитных наночастиц в жидкой среде" //Научное приборостроение. – 2017. – Т. 27. – №. 4. – С. 3-7.
2. Прокофьев А. В. и др. "Оптическое исследование геометрических характеристик агрегатов, образованных частицами магнитной жидкости" //Письма в Журнал технической физики. – 2017. – Т. 43. – №. 4. – С. 26-31.
3. Фофанов, Я. А., и др. "Исследование поляризационных магнитооптических откликов слабоконцентрированной феррожидкости." Письма в Журнал технической физики 42.20 (2016): 66-72.
4. Nepomnyashchaya, E. K., et al. "Investigation of magneto-optical properties of ferrofluids by laser light scattering techniques." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 431 (2017): 24-26.

### Публикации в других изданиях:

1. Prokofiev A.V. et al. Nonlinear optical phenomena in iron oxide containing magnetic nanocolloids// Progress in Electromagnetics Research Symposium Ser. "PIERS 2015 Prague - Progress In Electromagnetics Research Symposium, Proceedings" 2015. С. 2692-2694.
2. Nepomniashchaia E. K. et al. Laser correlation spectroscopy and nonlinear magneto-optic response of structures formed by nanoparticles in magnetic fluid //Laser Optics (LO), 2016 International Conference. – IEEE, 2016. – С. R9-9-R9-9.
3. Prokofiev A. V. et al. Ferrofluid as promising magnetically controlled material for optofluidics and microstructured fiber-based sensing //Laser Optics (LO), 2016 International Conference. – IEEE, 2016. – С. R9-7-R9-7.
4. Прокофьев А. В., Плешаков И. В., Бибик Е. Е. Исследование оптического отклика образцов магнитной жидкости с добавлением микросфер диоксида кремния//Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017). – 2017. – С. 124-126.
5. Фофанов Я. А. и др. О критериях сильных и слабых поляризационных откликов упорядоченных объектов и систем//XI Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2017). – 2017. – С. 67-68.
6. Прокофьев А.В., Плешаков И.В. Измерение магнитооптических характеристик феррожидкостей на основе магнетита // Неделя науки СПбПУ материалы научного форума с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций; В.Э. Гасумянц, Д.Д. Каров - ответственные редакторы. 2015. С. 110-111.
7. Прокофьев А.В., Плешаков И.В. Магнитооптическая установка и методика измерений нелинейных характеристик феррожидкостей, используемых в устройствах оптоэлектроники // Научный форум с международным участием "Неделя науки СПбПУ" Материалы научно-практической конференции. Институт физики,

нанотехнологий и телекоммуникаций СПбПУ. Ответственные редакторы - В.Э.Гасумянц, Д.Д.Каров. 2015. С. 115-117.

8. Prokofiev A. et al. Study of Specific Features of Laser Radiation Scattering by Aggregates of Nanoparticles in Ferrofluids Used for Optoelectronic Communication Systems //Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems. – Springer, Cham, 2016. – С. 680-689.

Аспирант \_\_\_\_\_ **А.В. Прокофьев**