

ВЛИЯНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СПЕКТР НАМАГНИЧЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ФЕРРОКОЛЛОИДА

А.А. Кузнецов, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

А.В. Лебедев, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

А.Ф. Пшеничников, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Работа посвящена исследованию спектра намагниченности концентрированного ферроколлоида, помещенного в сильное переменное магнитное поле малой частоты. Экспериментально измерены зависимости восприимчивостей первой и третьей гармоники спектра от амплитуды поля (восприимчивость гармоники намагниченности в работе определяется как отношение амплитуды этой гармоники к амплитуде поля). Обнаружено, что указанные зависимости в заметной степени определяются концентрацией частиц дисперсной фазы. Восприимчивость первой гармоники монотонно спадает с ростом амплитуды, причем спад происходит тем быстрее, чем выше концентрация образца. Восприимчивость третьей гармоники оказывается немонотонной функцией амплитуды, соответствующие зависимости имеют отчетливый максимум. При увеличении концентрации частиц положение максимума восприимчивости третьей гармоники смещается в сторону меньших амплитуд. Полученные в работе экспериментальные данные в широком диапазоне концентраций и амплитуд весьма точно описываются с помощью модифицированной модели среднего поля второго порядка, корректно учитывающей влияние взаимодействий между наночастицами на магнитные свойства ферроколлоидов.

Ключевые слова: ферроколлоид, магнитные наночастицы, нелинейный отклик, межчастичные взаимодействия, динамическая восприимчивость.

Введение. Ферроколлоиды (ФК), или магнитные жидкости, – это коллоидные растворы однодоменных магнитных наночастиц в немагнитной жидкости-носителе. Известно, что взаимодействия между наночастицами способны оказывать существенное влияние на свойства концентрированных ФК [7]. Влияние взаимодействий (главным образом стерических и магнитодипольных) на равновесную кривую намагничивания и начальную статическую восприимчивость реальных ФК рассматривалось многими авторами [3–5, 9]. Меньше внимания в литературе

уделено поведению концентрированных суспензий наночастиц в нестационарных магнитных полях [6]. При этом данная проблема имеет большое практическое значение, т.к. именно динамический магнитный отклик лежит в основе многих биомедицинских приложений и экспериментальных методов диагностики ФК [1, 2]. Данная работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию влияния интенсивных межчастичных взаимодействий на поведение концентрированного ФК в сильном переменном магнитном поле низкой частоты.

Теория. Рассмотрим вытянутый цилиндрический сосуд, заполненный ФК. Пусть линейно поляризованное магнитное поле $H(t) = H_0 \cos \omega t$ действует вдоль главной оси сосуда. Цилиндрическая геометрия обеспечивает отсутствие в системе размагничивающих полей. При теоретическом описании динамического отклика системы будем считать частоту поля ω достаточно малой для выполнения условия $\omega\tau \ll 1$,

$$(1)$$

где τ – характерное время релаксации магнитных моментов наночастиц. В этом случае намагниченность M системы в произвольный момент времени может быть найдена как

$$M(t) = M_{eq}(H(t)), \quad (2)$$

где $M_{eq} = M_{eq}(H)$ – статическая (равновесная) кривая намагничивания ФК. Последняя может быть найдена в рамках модифицированной модели среднего поля второго порядка (ММСП2) [5]:

$$M_{eq}(H) = M_L(H_{mf}(H)), \quad (3)$$

$$M_L(H) = n \int_0^\infty m(x) f(x) L \left[\frac{\mu_0 m(x) H}{k_B T} \right] dx, \quad (4)$$

$$H_{mf}(H) = H + \frac{M_L(H)}{3} + \frac{M_L(H)}{144} \frac{dM_L(H)}{dH}, \quad (5)$$

$$L(\xi) = \coth \xi - \xi^{-1}, \quad (6)$$

$$M_{eq}(H \rightarrow 0) = \chi H, \quad (7)$$

$$\chi = \chi_L \left(1 + \chi_L / 3 + \chi_L^2 / 144 \right), \quad (8)$$

$$\chi_L = \frac{\mu_0 n}{3k_B T} \int_0^\infty m(x)^2 f(x) dx, \quad (9)$$

где n – концентрация частиц, $m(x) = \pi M_s x^3 / 6$ – магнитный момент частицы, M_s – намагниченность насыщения материала частицы, $f(x)$ – распределение частиц по диаметру их магнитного ядра x , k_B – постоянная Больцмана, T – температура, χ – начальная статическая восприимчивость, $M_L = M_L(H)$ – статическая кривая намагничивания в приближении Ланжевена (без учета взаимодействий), $L(\xi)$ –

функция Ланжевена, χ_L – начальная восприимчивость в приближении Ланжевена.

Выбор ММСП2 обусловлен тем, что она достаточно точно описывает кривые намагничивания реальных ФК в широком диапазоне концентраций и энергий диполь-дипольного взаимодействия [4]. Единственное исключение – это ФК с рекордно высокими значениями восприимчивости $\chi \geq 100$ [9]. Если H_0 , ω , $f(x)$, M_s , T и χ заданы, то временную зависимость намагниченности можно однозначно определить с помощью уравнений (2)–(9). Полученную зависимость затем можно разложить в ряд Фурье:

$$M(t) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \cos(k\omega t + \theta_k). \quad (10)$$

где A_k – амплитуда k -й гармоники, θ_k – ее начальная фаза. Вклад k -й гармоники в полный отклик системы будем характеризовать с помощью восприимчивости $\chi_k = A_k / H_0$.

Экспериментальная установка. Чтобы избежать нагрева образца ФК при исследовании отклика в сильном переменном поле, систему создания поля и измерения сигналов необходимо было разнести пространственно и разделить системой термостатирования. Для создания переменного поля был намотан соленоид длиной 168 мм поверх полипропиленовой трубки диаметром 25 мм. Активное сопротивление намотанного соленоида оказалось равным 1,3 Ом. Таким образом, при амплитуде питающего напряжения ~ 10 В реальным становится получение амплитуды переменного поля ~ 10 кА/м при выделяющейся тепловой мощности ~ 100 Вт. То есть питание соленоида вполне может быть обеспечено с помощью типового широкополосного усилителя мощности.

Использован полупроводниковый усилитель постоянного тока собственного изготовления. Для термостатирования соленоид был размещен соосно внутри другой полипропиленовой трубы внутренним диаметром 40 мм. Торцы внешней трубы были закрыты заглушками со штуцерами

для прокачивания теплоносителя. Измерительная система состояла из двух пробирок диаметром 9 мм и длиной 170 мм с намотанными поверх измерительными катушками. Обмотки имели длину 62 мм и располагались в центральной части пробирок. Для компенсации сигналов в отсутствие образца ФК катушки были включены встречно. При заполнении исследуемой жидкостью одной из пробирок на выходе появляется сигнал, пропорциональный намагниченности ФК. Сигнал с катушки без ФК использовался для измерения амплитуды магнитного поля. Регистрация выходных сигналов производилась с помощью двухканального синхронного усилителя Anfatec eLockIn 203. Указанный усилитель одновременно производит измерение амплитуд и фаз двух входных сигналов, а также их гармоник. Основные измерения проводились на частоте 111 Гц при температуре $T = -10^\circ\text{C}$.

Образцы ферроколлоида. В работе использовались образцы ФК на основе магнетитовых наночастиц в керосине, стабилизированных олеиновой кислотой. Путем последовательного разбавления исходной жидкости было получено четыре образца с одинаковым дисперсным составом, но с различной концентрацией частиц. Обозначим эти образцы как F1, F2, F3 и F4. Образец F1 обладает наименьшей концентрацией частиц, а в каждом последующем образце концентрация примерно в два раза выше, чем в предыдущем.

Распределение наночастиц по размерам аппроксимировалось Г-функцией

$$f(x) = \frac{x^\alpha \exp(-x/x_0)}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha+1)}. \quad (11)$$

Для определения параметров α и x_0 (одинаковых для всех четырех образцов) был проведен магнито-гранулометрический анализ образца F3. Анализ выполнялся по описанной в работе [9] упрощенной методике с использованием асимптотик равновесной кривой намагничивания. Результаты анализа представлены в

табл. 1: помимо основных параметров Г-распределения приведены относительная ширина распределения $\delta = (\alpha + 1)^{-0,5}$, средний магнитный диаметр $\langle x \rangle$, гидродинамическая объемная концентрация частиц φ и намагниченность насыщения M_∞ образца F3. Дополнительно были измерены начальные статические восприимчивости всех четырех образцов при $T = -10^\circ\text{C}$, их значения представлены в табл. 2.

Таблица 1
Результаты магнитогранулометрического анализа образца жидкости F3

α	x_0 , нм	δ	$\langle x \rangle$, нм	φ , %	M_∞ , кА/м
11,06	0,84	0,29	10,2	25	41,1

Таблица 2
Начальные статические восприимчивости образцов жидкости при $T = -10^\circ\text{C}$

Образец	F1	F2	F3	F4
χ	1,53	3,54	7,75	18,6

Результаты. На рис. 1 приведены зависимости восприимчивости первой гармоники намагниченности от амплитуды поля для четырех образцов ФК. Кривые нормированы на соответствующие начальные статические восприимчивости, приведенные в табл. 2. Сплошные линии на рисунке соответствуют ММСП2, а точки – эксперименту. Восприимчивость

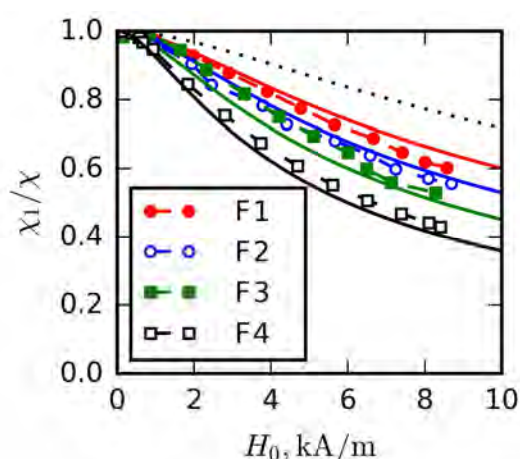


Рис. 1. Зависимости нормированной восприимчивости первой гармоники намагниченности от амплитуды поля для различных образцов ФК.

Точки – экспериментальные данные (снятые на частоте 111 Гц), сплошные линии – ММСП2, пунктир – теория Ланжевена. $T = -10^\circ\text{C}$

первой гармоники монотонно спадает с ростом амплитуды поля, причем в более концентрированных образцах (на свойства которых сильное влияние оказывают магнитодипольные взаимодействия) спад происходит заметно быстрее. Видно, что теория достаточно точно описывает экспериментальные результаты, относительная ошибка предсказаний ММСР2 не превышает 10%.

На рис. 2 представлены аналогичные зависимости для восприимчивости третьей гармоники (спектр намагниченности в рассматриваемой задаче содержит только нечетные гармоники). Ключевое отличие от случая первой гармоники заключается в том, что амплитудная зависимость χ_3 не монотонна. Качественно такое поведение легко объяснимо. В пределе малых амплитуд намагниченность прямо пропорциональна полю и правая часть уравнения (10) содержит только член с $k=1$, восприимчивость старших гармоник равна нулю ($\chi_k = 0$ при $H_0 = 0$ и $k > 1$).

С ростом амплитуды из-за нелинейности кривой намагничивания вклад старших гармоник в отклик системы увеличивается, их восприимчивости χ_k растут. Однако при $H_0 \rightarrow \infty$ отклик системы становится близок к прямоугольному сигналу с амплитудой M_∞ (M_∞ – намагнен-

ность насыщения ФК). В этом случае амплитуды всех нечетных гармоник стремятся к некоторому фиксированному значению, которое не зависит от амплитуды. Соответственно, в области сильных полей восприимчивости гармоник должны уменьшаться: $\chi_k = A_k/H_0 \rightarrow 0$ при $H_0 \rightarrow \infty$. Как видно из рис. 2, увеличение концентрации частиц приводит к смещению максимума восприимчивости χ_3 в область малых амплитуд. Согласие между экспериментом и теорией для третьей гармоники хуже, чем для первой. Предсказания ММСР2 совпадают с экспериментом только для первых трех образцов (т.е. для $\phi < 30\%$) и при полях $H_0 < 8$ кА/м. Для наиболее концентрированного образца F4 нормированная восприимчивость третьей гармоники лежит существенно выше теоретической кривой во всем амплитудном диапазоне.

Заключение. В работе продемонстрировано, что отклик реальных ферроколлоидов на сильное переменное поле малой частоты ($\sim 10^2$ Гц) существенно зависит от концентрации частиц дисперсной фазы. Эту зависимость невозможно теоретически описать в рамках одночастичного (ланжевеновского) приближения. В достаточно широких диапазонах концентраций и амплитуд экспериментально измеренный нелинейный отклик ФК может быть корректно описан с помощью модифицированной модели среднего поля второго порядка [5], учитывающей существование в системе стерических и магнитодипольных межчастичных взаимодействий. Однако стоит отметить, что для ряда приложений типичны частоты $\sim 10^4$ Гц [2]. В этой области используемое здесь квазистатическое приближение уже неприменимо. Для корректного описания отклика ФК на высокочастотное поле в дополнение к учету межчастичных взаимодействий необходим также явный учет тепловой релаксации магнитных моментов частиц.

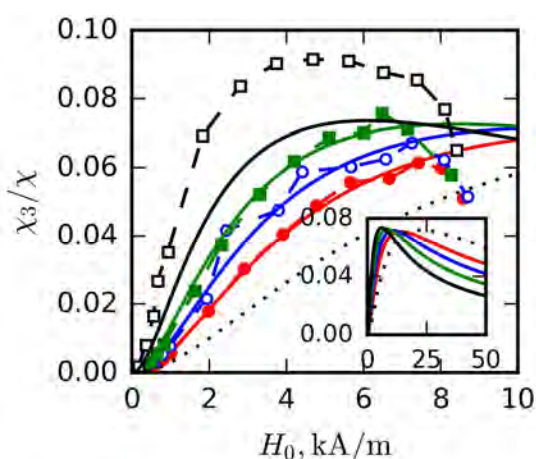


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для третьей гармоники намагниченности. На вставке теоретические кривые изображены в более широком амплитудном диапазоне

Библиографический список

1. *Erné B.H.* [et al.] Rotational diffusion in iron ferrofluids // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – № 20. – P. 8218–8225.
2. *Hensley D.* [et al.] Combining magnetic particle imaging and magnetic fluid hyperthermia in a theranostic platform // *Phys. Med. Biol.* – 2017. – Vol. 62. – № 9. – 3483.
3. *Huke B., Lücke M.* Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles // *Rep. Prog. Phys.* – 2004. – Vol. 67. – № 10. – P. 1731.
4. *Ivanov A.O.* [et al.] Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A critical comparison between experiment, theory, and computer simulation // *Phys. Rev. E*. – 2007. – Vol. 75. – № 6. – 061405.
5. *Ivanov A.O., Kuznetsova O.B.* Magnetic properties of dense ferrofluids: an influence of interparticle correlations // *Phys. Rev. E*. – 2001. – Vol. 64. – № 4. – 041405.
6. *Ivanov A.O., Zverev V.S., Kantorovich S.S.* Revealing the signature of dipolar interactions in dynamic spectra of polydisperse magnetic nanoparticles // *Soft matter*. – 2016. – Vol. 12. – № 15. – P. 3507–3513.
7. *Morozov K.I.* [et al.] Magnetic properties of ferrocolloids: The effect of interparticle interactions // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1987. – Vol. 65. – № 2-3. – P. 269–272.
8. *Pshenichnikov A.F.* [et al.] A magnetic fluid for operation in strong gradient fields // *Colloid J.* – 2015. – Vol. 77. – № 2. – P. 196–201.
9. *Pshenichnikov A.F., Lebedev A.V.* Magnetic susceptibility of concentrated ferrocolloids // *Colloid J.* – 2005. – Vol. 67. – № 2. – P. 189–200.

EFFECT OF INTERPARTICLE INTERACTIONS ON THE MAGNETIZATION SPECTRUM OF A CONCENTRATED FERROCOLLOID

A.A. Kuznetsov, A.V. Lebedev, A.F. Pshenichnikov

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS

The paper is devoted to the study of the magnetization spectrum of a concentrated ferrocolloid placed in a strong alternating magnetic field of low frequency. The field amplitude dependences of susceptibilities of the first and third magnetization harmonics are measured experimentally (the harmonic susceptibility is defined here as the ratio of the harmonic amplitude to the field amplitude). It was found that these dependences are strongly determined by concentration of dispersed phase. The first harmonic susceptibility monotonically decreases with an increasing amplitude, and the faster the decrease occurs the higher the sample concentration is. The susceptibility of the third harmonic turns out to be a nonmonotonic function of the amplitude; the corresponding dependences have distinct maximum. With an increase in the particle concentration, the position of the susceptibility maximum of the third harmonic shifts toward smaller amplitudes. The experimental data obtained in this work can be well described in a wide range of concentrations and amplitudes by means of the so-called second-order modified mean-field model, which correctly takes into account the effect of interparticle interactions on magnetic properties of ferrocolloids.

Keywords: ferrocolloid, magnetic nanoparticles, nonlinear response, interparticle interactions, dynamic susceptibility.

Сведения об авторах

Кузнецов Андрей Аркадьевич, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории динамики дисперсных систем, Институт механики сплошных сред УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; e-mail: kuznetsov.a@icmm.ru

Лебедев Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории динамики дисперсных систем, ИМСС УрО РАН; e-mail: lav@icmm.ru

Пишеничников Александр Федорович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории динамики дисперсных систем, ИМСС УрО РАН; e-mail: pshenichnikov@icmm.ru

Материал поступил в редакцию 10.11.2017 г.