

## МАГНЕТО-ІНДУКОВАНА ОПТИЧНА АНІЗОТРОПІЯ ВОДНОЇ СУСПЕНЗІЇ СУПЕРПАРАМАГНЕТНИХ НАНОЧАСТИНОК МАГНЕТИТУ

*Сергій МАЛИНИЧ*

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова  
НАН України, просп. Науки 41, Київ 03028

Редакція отримала статтю 12 листопада 2013 р.

Представлено результати експериментальних досліджень оптичної анізотропії у суспензії суперпарамагнетних наночастинок магнетиту, викликаної прикладеним постійним магнетним полем. Виявлено залежність оптичного пропускання суспензії від взаємної орієнтації площини поляризації падаючого світла та напрямку магнетного поля. Спостерігалися два типи часових змін інтенсивності світла, що пройшло крізь колоїд. Швидкі зміни тривають менш ніж 1 мс, тоді як повільні зміни відбуваються за час від десятків секунд до сотень хвилин. Причиною швидких змін є, найімовірніше, переорієнтація магнетного моменту всередині частинки та поворот самих частинок магнетним полем. Повільні зміни викликані злипанням наночастинок у ниткоподібні структури, що супроводжується також появою характерної дифракційної картини.

### 1. ВСТУП

Привабливі можливості використання наночастинок оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) у біології та медицині пов'язані насамперед з їх магнетними властивостями [1]. Серед іншого можна згадати проблему доставки ліків [2], підвищення контрасту магнето-резонансних зображень [3], лікування онкологічних захворювань за допомогою гіпертермії [4]. Іншим чинником, що визначає успішне використання наночастинок магнетиту в біомедицині, є їхня низька токсичність порівняно з іншими магнетними речовинами. Переважно біомедичні застосування потребують наявності наночастинок оксиду заліза, диспергованих у біологічно сумісних рідинах, насамперед у воді. Такі системи – дисперсії магнетних частинок у рідині – відомі під назвою магнетних рідин. Особливу увагу привертають однодоменні магнетні частинки, які ще називають суперпарамагнетними. Магнетні рідини демонструють низку цікавих магнето-оптичних властивостей, а саме, ефект Фарадея [5], магнето-індуковане двозаломлення [6] та магнетний дихроїзм [7].

Відомо, що під дією зовнішнього магнетного поля у магнетних рідинах формуються лінійні структури, що нагадують нитки або ланцюжки, складені з наночастинок. Існування подібних ланцюжків у магнетних рідинах

було теоретично передбачене де Женом та Пінкусом [8] і спостерігалось експериментально [9]. Одним із ефектів, що виникають унаслідок утворення лінійних структур, є дифракція на них лазерних пучків та поява характерної дифракційної картини у вигляді вузької смуги [10, 11]. Особливості дифракційної картини для пучків, орієнтованих уздовж і впоперек напрямку магнетного поля, висвітлені у [12]. Автори [12] розглядали часові зміни інтенсивності пропущеного крізь магнетну рідину світла, обмежившись випадком, коли площина поляризації світла була паралельною до напрямку магнетного поля. Оптичне пропускання суспензії наночастинок магнетиту істотно зменшується при деякому критичному значенні магнетного поля [13], що автори приписують резонансним взаємодіям світла із магнетними розсіювачами.

Нижче представлені результати досліджень повільних і швидких часових змін коефіцієнта пропускання водної суспензії наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , зареєстрованих із високим часовим розділенням для різних орієнтацій світлового пучка та площини поляризації відносно напрямку магнетного поля.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез водної суспензії наночастинок магнетиту здійснювали в кілька стадій, згідно з процедурою, описаною в [14]. Спочатку готували розчини хлориду заліза (III) та хлориду заліза (II) в соляній кислоті. Далі розчини додавали до водного розчину аміаку та перемішували протягом 10 хвилин. Із додаванням хлорного заліза до аміаку одразу з'явилося почорніння розчину, що свідчить про утворення оксиду заліза. За допомогою потужного постійного магнету розчин відціжували, а до осаду додавали перхлорну кислоту за ретельного перемішування. Потім розчин центрифугували та диспергували в дейонізованій воді. Наявність подвійного електричного шару навколо кожної наночастинок забезпечує стабільність колоїду та робить застосування поверхнево-активних речовин або стабілізаторів недоцільним. Дослідження наночастинок магнетиту на електронному мікроскопі показало, що розмір наночастинок становить 8–15 нм, з переважною більшістю у 10 нм (Рис. 1). Форма наночастинок округла, близька до сферичної. Визначена термогравіметричним методом об'ємна частка наночастинок у готовому розчині становить 0.0012.

Для проведення оптичних досліджень стандартну скляну кювету товщиною 10 мм наповнювали магнетною рідиною. Кювету розташовували між полюсами електромагнету постійного струму. Сердечники магнету мали висвердлений отвір діаметром 5 мм для оптичних вимірювань у поздовжній геометрії. Густину магнетного потоку вимірювали давачем Холла, розміщеним між полюсами безпосередньо біля кювети. Значення густини магнетного потоку змінювалася у межах 0...0.72 Тесла. Джерелом світла слугував гелій-неоновий лазер з довжиною хвилі 632.8 нм. Вимірювання проводилися для трьох основних положень лазерного пучка, площини поляризації та напрямку магнетного поля: пучок паралельний магнетному полю (поздовжня геометрія), пучок перпендикулярний полю (поперечна геометрія). У свою чергу в поперечній геометрії розрізнялися два випадки: площина поляризації світла паралельна до напрямку магнетного поля та перпендикулярна їй. Призма Глана-Томпсона використовувалася для підвищення ступеня поляризації світла. Фотодетектор прикривали молочним склом для забезпечення рівномірності освітлення приймальної частини, а

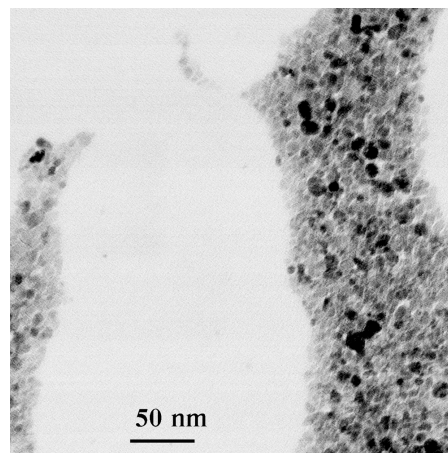


Рис. 1: Наночастинки магнетиту. Зображення отримане за допомогою сканувального електронного мікроскопа.

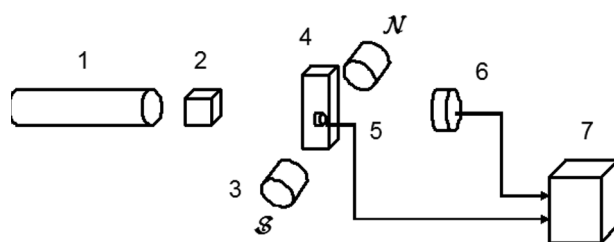


Рис. 2: Схема експерименту в поперечній геометрії: 1 – He-Ne лазер; 2 – призма Глана-Томпсона; 3 – електромагнет; 4 – кювета з магнетною рідиною; 5 – зонд Холла; 6 – фотодетектор; 7 – комп'ютер.

також зменшувалася власна поляризаційна чутливість детектора. Схему експериментальної установки показано на Рис. 2.

Всі вимірювання проводилися при кімнатній температурі. Перед кожним вимірюванням протягом 20 хвилин суспензію піддавали дії ультразвуку, щоб зруйнувати агрегати наночастинок, які, можливо, були в ній присутні. Під час вимірювання швидких магнето-індукованих змін оптичного пропускання електричні сигнали від фотодетектора та датча Холла одночасно реєструвалися за допомогою плати реєстрації даних USB-1408FS та подавалися на комп'ютер із часовим розділенням 1 мс. Запис та обробку сигналів здійснювали у середовищі LabVIEW.

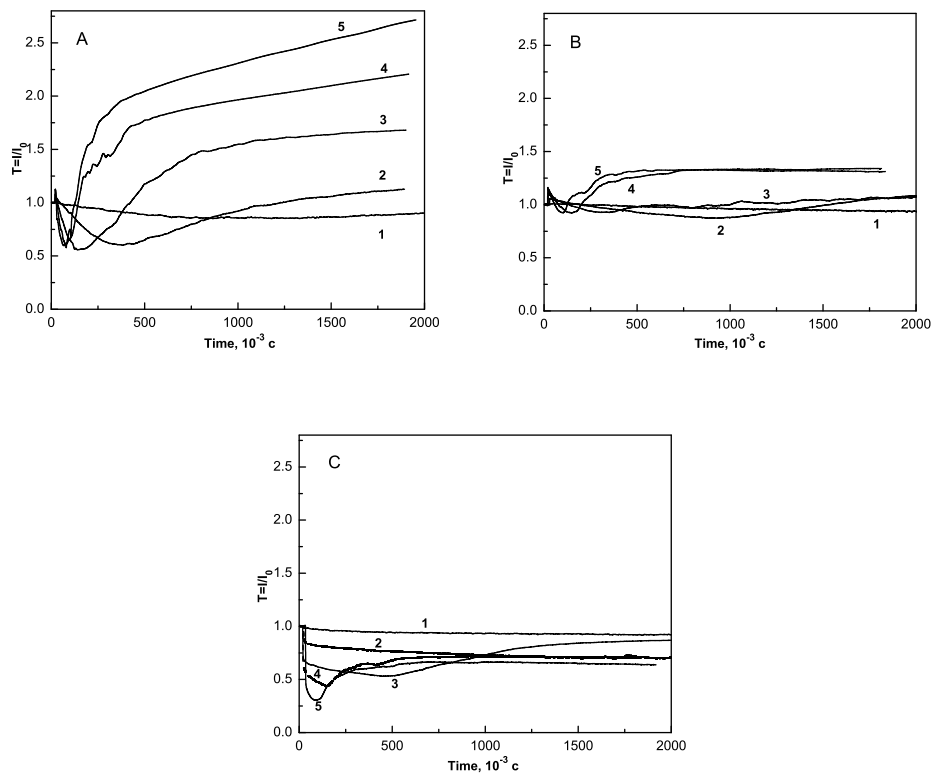


Рис. 3: Повільні зміни відносного пропускання суспензії наночастинок магнетиту після ввімкнення магнетного поля. А – лазерний пучок паралельний магнетному полю; В – перпендикулярний магнетному полю з площинною поляризацією перпендикулярною та паралельною полю, відповідно. 1 –  $B = 0.0074$  Т; 2 –  $B = 0.023$  Т; 3 –  $B = 0.093$  Т; 4 –  $B = 0.36$  Т; 5 –  $B = 0.72$  Т.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відносний коефіцієнт пропускання суспензії наночастинок оксиду заліза визначається як  $T = I/I_0$ , де  $I_0$  та  $I$  – інтенсивність світла, що пройшло крізь зразок за відсутності зовнішнього магнетного поля та після прикладання магнетного поля відповідно. На Рис. 3 представлені зміни відносного коефіцієнта пропускання в часі після ввімкнення магнетного поля для різних значень густини магнетного потоку й різних геометричних положень лазерного пучка і площини поляризації відносно напрямку магнетного поля. Одразу відзначимо сильну анізотропію пропускання та дихроїзм, що настають за певний проміжок часу. Іншою спільною рисою представлених кінетичних кривих є наявність чітко вираженого мінімуму відносного коефіцієнта пропускання, тобто магнето-індукованого потемніння магнетитового колоїду. Характерний час, протягом якого досягається

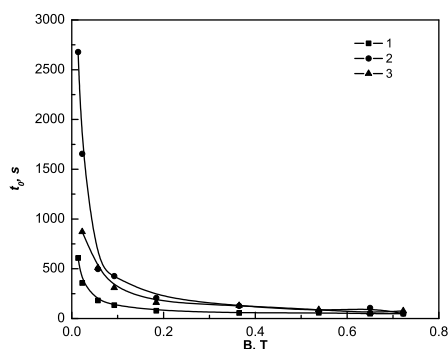


Рис. 4: Залежність характеристичного часу мінімального пропускання колоїду від густини магнетного потоку для різних геометрій дослідів.

мінімальне значення прозорості зразка, є степеневою функцією густини магнетного потоку  $t_0 \propto B^{-\alpha}$ , де  $\alpha = 0.62; 0.75; 0.92$  для поздовжньої та поперечної геометрії з площиною поляризації перпендикулярною та паралельною до напрямку магнетного поля, відповідно (Рис. 4).

Як зазначалося вище, за дії зовнішнього магнетного поля на магнетну рідину утворюються лінійні ниткоподібні структури, що складаються з наночастинок і орієнтовані вздовж напрямку поля. Світло, що проходить крізь магнетну рідину, зазнає багаторазової дифракції на таких структурах, результатом чого є поява відповідної дифракційної картини. Для поперечної геометрії дифракційна картина має вигляд вузької смуги, орієнтованої перпендикулярно магнетному полю. На відміну від добре вивченої дифракції на одній тонкій нитці, коли дифракційні максимуми поступово зменшуються за яскравістю та чергуються з темними смугами, кутовий розподіл інтенсивності при дифракції на магнетній рідині має неперервний характер із плавним зменшенням інтенсивності зі збільшенням кута дифракції (Рис. 5) [15].

Дифракційна смуга являє собою згущення спеклів, які перебувають у безперервному русі, що є відображенням броунівського руху агрегатів наночастинок магнетиту в рідині. Рух спеклів особливо помітний на початкових стадіях формування ланцюжків та після вимкнення магнетного поля. На пізніх стадіях, коли коефіцієнт пропускання виходить на насичення, рух спеклів істотно зменшується. Насиченню коефіцієнта пропускання відповідає практично горизонтальна ділянка кінетичних кривих (Рис. 3).

Агрегація наночастинок магнетиту під дією магнетного поля та утворення ланцюжків є доволі повільним процесом. Характерний час насичення оптичного пропускання при густині магнетного потоку 0.72 Т становить приблизно 5 хв. Процес структуризації в магнетній рідині супроводжується змінами оптичного пропускання. Після ввімкнення магнетного поля оптичне пропускання суспензії наночастинок магнетиту швидко зменшується, досягаючи мінімального значення за час  $t_0$ . Водночас зростає яскравість описаної вище дифракційної картини. Перерозподіл частини електромагнетної енергії з центральної зони у бічні “крила” дифракційної картини

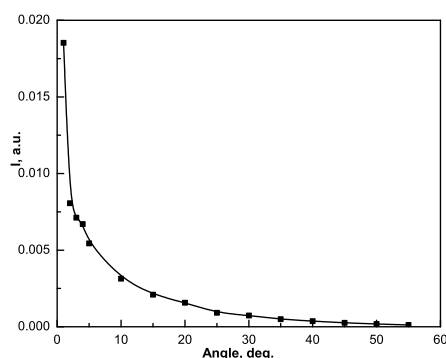


Рис. 5: Кутовий розподіл інтенсивності світла, дифрагованого на лінійних структурах, що утворилися у магнетній рідині під дією постійного магнетного поля. Інтенсивність по центру пучка прийнято за одиницю.

призводить до зменшення інтенсивності центрального пучка, що пройшов крізь колоїд. Зменшення прозорості колоїду зумовлене також і збільшенням частки розсіяного світла під кутом до напрямку поширення пучка [16]. Далі відбувається злиття окремих ланцюжків наночастинок магнетиту в порівняно товсті шнури та колони [10], тоді як пропускання суспензії зростає (Рис. 3). Так триває доти, доки процес структуроутворення не набуває стаціонарного характеру, а кінетичні криві виходять на насичення. Таким чином, повільні – тривалістю десятки секунд і більше – зміни оптичного пропускання водної суспензії оксиду заліза (III) пояснюються процесами утворення лінійних ниткоподібних структур, що складаються з окремих наночастинок магнетиту.

Більш цікавою є поведінка оптичного пропускання колоїду наночастинок магнетиту в перші моменти після ввімкнення магнетного поля. Уважно розглянувши Рис. 3, то помітимо, що значення відносного коефіцієнта пропускання спочатку стрибкоподібно змінюється. Подібне явище спостерігалось також у [17], але автори лише відзначили, що тривалість стрибка становить менш ніж 5 секунд, не намагаючись пояснити природу швидких змін коефіцієнта пропускання та докладніше дослідити їх часові залежності. Ефект, пов'язаний з орієнтацією площини поляризації відносно напрямку магнетного поля також не досліджували, предметом розгляду був аналіз контрольованої модуляції оптичного пропускання за допомогою магнетного поля.

На Рис. 6 показані зміни відносного коефіцієнта пропускання колоїда наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  разом із кривими, що відображають зміни густини потоку магнетного поля. Після ввімкнення струму густина потоку магнетного поля не одразу набуває заданого значення. Час наростання магнетного поля до максимального значення становить понад 100 мс, далі густина потоку різко зменшується та після декількох незначних коливань набуває стаціонарного значення. У випадку, водночас помітно, що оптичне пропускання магнетної рідини з наночастинками магнетиту миттєво реагує навіть на незначний приріст магнетного поля. Позаяк вимірювання

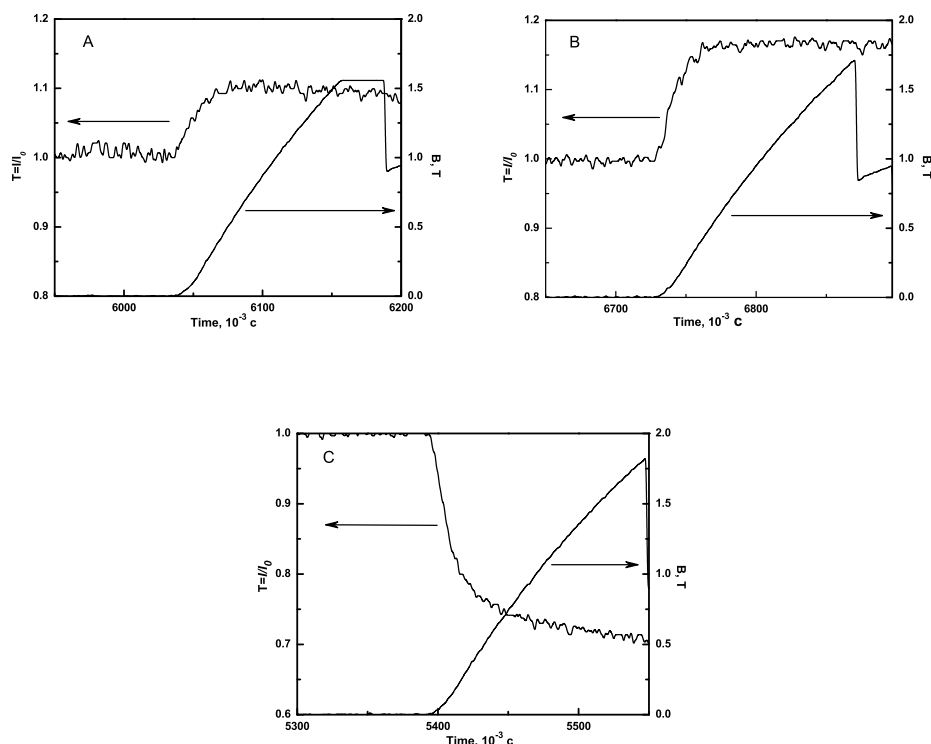


Рис. 6: Швидкі зміни відносного пропускання суспензії наночастинок магнетиту після ввімкнення магнетного поля. А – лазерний пучок паралельний магнетному полю, В, С – лазерний пучок перпендикулярний магнетному полю з площиною поляризації перпендикулярною та паралельною полю відповідно. Густина магнетного поля після встановлення стаціонарного значення становить 0.72 Т в усіх випадках.

проводилися з часовим розділенням 1 мс, то можна впевнено стверджувати, що зміни оптичного пропускання після прикладання магнетного поля відбуваються принаймі протягом 0.5 мс. Чи може протягом такого короткого часу відбуватися злипання наночастинок  $Fe_3O_4$  під дією магнетного поля?

Як уже зазначалось, об'ємна частка наночастинок у досліджуваному колоїді становить 0.0012. Звідси, враховуючи відомий діаметр наночастинок, знаходимо, що середня міжчастинкова відстань у декілька разів перевищує діаметр наночастинок. Для таких розведених суспензій магнетодипольними міжчастинковими взаємодіями можна знехтувати. Тоді для опису магнетизації колоїда застосовна модель Ланжевена. Якщо до магнетної рідини прикладене неоднорідне зовнішнє поле, то кожна частинка в рідині рухається під дією магнетних сил. Згідно з теорією, швидкість

наночастинки відносно рідини описується рівнянням [18]

$$v = \frac{M_s d^2}{18\eta} L(\xi) \nabla H, \quad (1)$$

де  $M_s$  – намагнічування насичення;  $d$  – діаметр частинки;  $\eta$  – в'язкість рідини;  $\nabla H$  – градієнт напруженості магнетного поля;  $L(\xi) = \coth \xi - \xi^{-1}$  – функція Ланжевена із  $\xi \equiv mH/k_B T$ ;  $m$  – магнетний момент частинки;  $k_B$  – стала Больцмана. Отримане із виразу значення швидкості наночастинок магнетиту у воді є дуже малим і становить  $\sim 10^{-7}$  м · с $^{-1}$  при  $\nabla B = 10$  Т/м для частинок діаметром 10 нм. Для досліджуваної суспензії злипання наночастинок під дією магнетного поля вимагатиме часів порядку секунд і більше. Отже, швидкі зміни оптичного пропускання суспензії наночастинок Fe $_3$ O $_4$  мають іншу причину.

Кожна частинка, що входить до складу магнетної рідини, володіє магнетним моментом. Узагалі, ці моменти орієнтовані хаотично, але під дією зовнішнього магнетного поля вони орієнтуються вздовж ліній поля. При цьому можливі два випадки. В однодомених частинках, якими є й досліджувані наночастинки магнетиту, магнетний момент всередині кожної частинки має набір стабільних напрямів, розділених потенціальним бар'єром, що є внаслідком магнетної анізотропії. Зовнішнє магнетне поле може викликати переорієнтацію моменту відносно частинки так, що його напрям збігатиметься з напрямом поля. Такий процес відомий під назвою неелівського, із характеристичним часом  $\tau = \tau_0 e^{KV/k_B T}$ , де  $\tau_0 = 10^{-9}$  с;  $K$  – стала анізотропії;  $V$  – об'єм наночастинки. В іншому випадку під дією магнетного поля наночастинка обертається відносно рідини, що її оточує. Характеристичний час визначається броунівським рухом та записується як  $\tau = 3\eta V_h/k_B T$ , де  $V_h$  – гідродинамічний об'єм частинки. Розрахунки характеристичних часів для водної суспензії 10 нм частинок магнетиту дають значення  $2.8 \cdot 10^{-9}$  с і  $1.03 \cdot 10^{-5}$  с для неелівського та броунівського процесів відповідно. Процес, який переважає, визначатиме час упорядкування магнетних моментів у зовнішньому полі, а отже, і анізотропії магнетної рідини.

Згідно з [9], показник заломлення магнетної рідини можна представити у вигляді

$$n_{\parallel} = \mu \{1 + 2\pi N [\alpha_o + (\alpha_e - \alpha_o) L(\xi)]\}; \quad (2)$$

$$n_{\perp} = \mu \{1 + 2\pi N [(\alpha_e + \alpha_o)/2 - (\alpha_e - \alpha_o) L(\xi)/2]\} \quad (3)$$

для двох випадків, коли світло поляризоване паралельно та перпендикулярно до напрямку магнетного поля відповідно. Тут  $\mu$  – показник заломлення рідини (води);  $N$  – концентрація магнетних частинок;  $\alpha_e$  ( $\alpha_o$ ) – поляризованість частинки паралельно (перпендикулярно) оптичній осі. За відсутності зовнішнього магнетного поля обидва показники заломлення однакові, тобто оптична анізотропія теж відсутня.

Інтенсивність світла, що пройшло крізь шар магнетної рідини товщиною  $l$ , визначається уявною частиною показника заломлення:

$$I = I_0 \exp - \frac{4\pi}{\lambda} \text{Im}(n) x, \quad (4)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі світла. Аналізуючи рівняння (2), (3) та враховуючи (4), бачимо, що оптичне пропускання суспензії наночастинок оксиду



заліза за наявності зовнішнього магнетного поля залежить від орієнтації площини поляризації світла відносно поля та значення його напруженості.

Експериментально визначений час прояву магнето-індукованих змін оптичного пропускання магнетитового колоїду, що відбуваються менше, ніж за 1 мс, дає підстави вважати, що швидкі зміни пропускання зв'язані з переорієнтацією магнетних моментів або самих частинок, а не з утворенням агрегатів наночастинок. На жаль, використовувані прилади не дають змоги визначити який саме процес, Нееля чи Броуна, домінує під час розгляду швидких магнето-індукованих оптичних змін. Одним із способів такого визначення є використання змінного магнетного поля високої ( $\sim 1$  МГц) частоти.

#### 4. ВИСНОВКИ

Водна суспензія наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  володіє цікавими оптичними властивостями. При прикладанні магнетного поля у магнетній рідині утворюється лінійні ниткоподібні структуриприводить та з'являється дифракційна картина у вигляді вузької яскравої смуги. Крім цього, спостерігалися часові зміни інтенсивності світла, що пройшло крізь колоїд після ввімкнення магнетного поля. Можна розрізнити два типи змін. Повільні зміни, що тривають від  $\sim 10$  с до сотень хвилин, пов'язані зі злипанням наночастинок у агрегати з подальшим утворенням ланцюжків наночастинок, витягнутих уздовж поля. Швидкі зміни оптичного пропускання колоїду наночастинок магнетиту є наслідком переорієнтації магнетних моментів всередині частинок або розвертання наночастинок у рідині так, що їх магнетні моменти орієнтуються вздовж поля. При цьому виникає анізотропія магнетної рідини та, як наслідок, лінійний дихроїзм. Експериментально показано, що час, протягом якого відбуваються швидкі магнето-індуковані оптичні зміни, не перевищує 1 мс. Це робить наночастинки оксиду заліза привабливими для використання у швидкодіючих магнето-керованих оптичних пристроях. Розуміння процесів взаємодії магнетних наночастинок зі світлом за наявності магнетного поля має також фундаментальний інтерес.

#### Література

- [1] *Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L. V., Muller R.N.* Chem. Rev. 2008. **108**. 2064–2110.
- [2] *Cengelli F., Maysinger D., Tschudi-Monnet F., et al.*, J. Pharm. Exper. Therapeutics. 2006. **318**. N 1. 108–116.
- [3] *Larsen B. A., Haag M.A., Serkova N.J., Shroyer K.R., Stoldt C.R.* Nanotechnology. 2008. **19**. 265102.
- [4] *Hergt R., Dutz S., Muller R., Zeisberger M.* J. Phys.: Condens. Matter. 2006. **18**. S2919–2934.
- [5] *Barnakov Yu.A., Scott B.L., Golub V., Kelly L., Reddy V., Stokes K.L.* J. Phys. Chem. Sol. 2004. **65**. 1005–1010.

- [6] *Taketomi S., Ukita M., Mizukami M., Miyajima H., Chikazumi S.* J. Phys. Soc. Japan. 1987. **56**. 3362–3374.
- [7] *Kooij E.S., Galca A.C., Poelsema B.* J. Coll. Interf. Sci. 2006. **304**. 261–270.
- [8] *De Gennes P.G., Pincus P.A.* Phys. Kondens. Materie. 1970. **11**. 189–198.
- [9] *Hayes C.F.* J. Coll. Interf. Sci. 1975. **52**. 239–243.
- [10] *Socoliuc V., Rasa M., Sofonea V., Bica D., Osvath L., Luca D.* J. Magn. Magn. Mater. 1999. **191**. 241–248.
- [11] *Haas W.E.L., Adams J.E.* Appl. Phys. Lett. 1975. **27**. 571–572.
- [12] *Rablau C., Vaishnava P., Sudakar C., Tackett R., Lawes G., Naik R.* Phys. Rev. E. 2008. **78**. 051502(1–9).
- [13] *Laskar J.M., Philip J., Raj B.* Phys. Rev. E. 2008. **78**. 031404(1–9).
- [14] *Massart R.* IEEE Trans. Magn. 1981. **17**. 1247–1248.
- [15] *Malynych S.Z., Tokarev A., Hudson S., Chumanov G., Ballato J., Kornev K.G.* J. Magn. Magn. Mater. 2010. **322**. 1894–1897.
- [16] *К.В. Ерин, С.А. Куникин* ЖТФ. 2007. **77**. 85–88.
- [17] *Jian Li, Xiaodong Liu, Yueqiang Lin, Xiaoyan Qiu, Xiaojuan Ma, Yan Huang* J. Phys. D-Appl. Phys. 2004. **37**. 3357–3360.
- [18] *Шлюomis М.И.* УФН. 1974. **112**, 427–458.

**MAGNETO-INDUCED OPTICAL ANISOTROPY OF  
SUPERPARAMAGNETIC MAGNETITE NANOPARTICLE  
AQUEOUS SUSPENSION**

*Serhiy MALYNYCH*

V. Lashkarev Institute of Semiconductors Physics NAS Ukraine  
41 Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine

This work presents the results of experimental studies of the optical anisotropy of a superparamagnetic magnetite nanoparticle suspension caused by the applied DC magnetic fields. The dependence of the optical transmission on mutual orientation of the polarization plane of the incident light and on the direction of magnetic field has been found. Two types of temporal variations of the intensity of light transmitted through the colloid were observed. Fast variations last less than 1 ms, while slow ones occur at the time interval from tens of seconds to hundreds of minutes. A plausible reason of fast variations is the reorientation of the magnetic moment within the particle and the rotation of the particle itself by the magnetic field. Slow variations result from the particle coalescence into the filamentous structures accompanied by the emergence of a characteristic diffraction pattern.