

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

на правах рукописи

Белых Сергей Сергеевич

**ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ
ОРИЕНТАЦИОННОГО И СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В
МАГНИТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент
Ерин Константин Валерьевич

Ставрополь – 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Оптические эффекты и структурное упорядочение в дисперсных системах (литературный обзор).....	12
1.1. Структурированные магнитные наносистемы: получение, физические свойства, применение	12
1.2. Современные оптические методы изучения коллоидных систем.....	20
1.3. Влияние структурных образований на оптические свойства коллоидов с магнитными наночастицами	33
Выводы и задачи исследования.....	40
Глава 2. Установки и методики экспериментальных исследований оптических эффектов в эмульсиях на основе магнитных жидкостей	43
2.1. Методика приготовления и физико-химические свойства образцов.	43
2.2. Методика измерения оптических свойств магнитных эмульсий	50
2.3. Экспериментальная установка для исследования оптических эффектов в магнитных эмульсиях при воздействии магнитного поля	54
2.4. Экспериментальная установка для исследования оптических эффектов в магнитном поле методом вращающейся кюветы.....	59
2.5. Методика обработки изображений дифракционной картины	61
Глава 3. Влияние процессов ориентационного и структурного упорядочения на светопропускание магнитных эмульсий	66
3.1. Влияние магнитного поля на прозрачность магнитных эмульсий с высоким межфазным натяжением	67
3.2. Эффект изменения прозрачности магнитных эмульсий с низким межфазным натяжением при воздействии магнитного поля	73
3.3. Интерпретация эффекта изменения прозрачности магнитных эмульсий при воздействии магнитного поля	82

Основные результаты и выводы главы.....	96
Глава 4. Исследование дифракции света в магнитных эмульсиях под действием магнитных и гидродинамических сил	99
4.1. Дифракционное рассеяние в магнитных эмульсиях	99
4.2. Особенности дифракционного рассеяния света при одновременном воздействии магнитных и гидродинамических сил в эмульсиях с высоким межфазным натяжением	106
4.3. Особенности дифракционного рассеяния света при одновременном воздействии магнитных и гидродинамических сил в эмульсиях с низким межфазным натяжением	120
Основные результаты и выводы главы.....	131
Заключение.....	134
Список литературы	137

Введение

Актуальность темы исследования. Магнитные жидкости (феррожидкости, магнитные наножидкости), представляющие собой стабилизированные коллоиды наночастиц ферро- и ферритмагнетиков в различных жидких средах, являются уникальными системами, в которых взаимодействие частиц с внешним магнитным полем приводит к интересным физическим эффектам. В последнее время набирают популярность исследования структурированных систем, созданных на основе магнитных жидкостей: магнитных эмульсий, магнитореологических суспензий, магнитных эластомеров, феррогелей. Благодаря значительным изменениям магнитных, механических, реологических, оптических и других свойств под действием поля такие системы, наряду со сплавами с памятью формы, фотополимерами, сегнетоэлектриками и др., включают в класс Smart Materials («умных» или «интеллектуальных» материалов). Отличительной особенностью материалов с магнитными наночастицами является их склонность к образованию структур за счет значительного магнитного диполь-дипольного взаимодействия и особенностей взаимодействия с магнитным и электрическим полями. Одним из наиболее характерных представителей таких систем являются магнитные эмульсии – дисперсные системы в виде капель магнитной жидкости микронного и субмикронного размера, взвешенных в других несмешивающихся и немагнитных жидких средах. Обычно магнитные эмульсии разделяют на два типа по величине межфазного натяжения между каплей и окружающей дисперсионной средой. При диспергировании магнитной жидкости на углеводородной основе в различных маслах межфазное натяжение мало и микрокапли легко могут менять форму даже в слабых полях. В магнитных эмульсиях на водной основе межфазное натяжение более высокое, при этом деформация капель в

поле затруднена, но легко образуются различного рода агрегативные структуры. Первоначально магнитные эмульсии предполагалось использовать для визуализации магнитных записей и контроля качества магнитных головок, но в последнее время спектр применения подобных систем существенно расширился за счет развития микрофлюидики и биомедицинских технологий. С использованием микрокапель магнитных жидкостей предложены методы измерения вязкости и поверхностного натяжения жидкостей, определения содержания различных химических веществ. Характерной особенностью магнитных эмульсий является чрезвычайная чувствительность к магнитному полю даже самой малой напряжённости. Самые разнообразные магнитооптические эффекты в магнитных жидкостях (двулучепреломление, линейный и круговой дихроизм, вращение и эллиптичность Фарадея, изменение интенсивности прошедшего, рассеянного и отраженного света и др.) исследовались в большом числе работ, но при этом интенсивность оптического отклика на действие магнитного поля умеренной и низкой напряженности в них, как правило, невелика. В магнитных эмульсиях возможно надежное наблюдение магнитооптических эффектов уже при напряженностях магнитного поля примерно в 5-10 раз меньших, чем в разбавленных магнитных жидкостях. Также существенно отличаются механизмы оптических эффектов в магнитных эмульсиях.

Таким образом, исследования оптических эффектов в магнитных эмульсиях представляет существенный интерес как с точки зрения всестороннего изучения механизмов их возникновения, так и развития практических применений.

Целью настоящей работы является изучение особенностей и установление физических закономерностей оптических эффектов в магнитных эмульсиях, находящихся под воздействием внешних полей.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследовать спектральные зависимости светопропускания магнитных эмульсий различного типа и установить возможность их изменения при воздействии магнитного поля.

2. Изучить особенности эффекта изменения прозрачности магнитных эмульсий под действием магнитного поля. Установить характер зависимостей эффекта от напряженности, ориентации магнитного поля, длительности его воздействия. Исследовать релаксацию эффекта после выключения магнитного поля и определить возможности определения на основе этих данных параметров частиц дисперсной фазы магнитных эмульсий и свойств дисперсионной среды.

3. Исследовать особенности дифракционной картины, возникающей при прохождении света через слои магнитных эмульсий различного вида. Определить характерные размеры и степень вытянутости микрокапель и цепочечных структур, образующихся в магнитных эмульсиях под действием магнитного поля.

4. Исследовать эффект дифракционного рассеяния света при воздействии магнитного поля и гидродинамического поля вращающейся жидкости. изменения дифракционной картины в зависимости от скорости вращения и напряженности магнитного поля. Определить зависимости угла поворота дифракционной полосы от скорости вращения и напряженности внешнего магнитного поля. Предложить интерпретацию обнаруженных закономерностей.

Методология и методы исследования. В рамках диссертационной работы применялись как экспериментальные, так и теоретические методы исследования. При экспериментальном исследовании особенностей магнитооптических эффектов в магнитных эмульсиях были использованы:

- метод спектра пропускания, заключающийся в измерении интенсивности прошедшего через образец света при различных длинах волны падающего излучения;

- метод исследования ориентационных оптических эффектов в

дисперсных системах при воздействии постоянных и импульсных внешних полей;

- метод динамического рассеяния света для измерения размеров микрокапель магнитных эмульсий;

- методы лазерной дифракции для исследования дифракционных картин, образующихся при прохождении света через образцы.

При интерпретации эффектов использовалась теория Ми, приближение аномальной дифракции, а также принцип минимизации свободной энергии системы. Численные и аналитические расчеты производились в математическом пакете Mathcad 15.

Научная новизна диссертации состоит в следующем.

Впервые экспериментально обнаружено, что величина и знак магнитооптического эффекта зависят от напряженности поля и его ориентации относительно луча света. Показано, что магнитооптические отклики на действие импульсов магнитного поля могут иметь как классический для магнитных коллоидов характер, состоящий из монотонных участков нарастания, насыщения и спада, так и нестандартный вид, включающий немонотонные участки нарастания и спада эффекта.

Впервые предложена модель эффекта изменения прозрачности, основанная на приближении аномальной дифракции, которая хорошо описывает экспериментальные факты для магнитных эмульсий, как с высоким, так и с низким межфазным натяжением.

Впервые экспериментально обнаружено изменение знака магнитооптических эффектов при длительном воздействии продольного и поперечного поля в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением. Показано, что эффект может быть объяснен частичной коалесценцией микрокапель магнитной эмульсии, сопровождающейся ростом их среднего размера.

Впервые показано, что нелинейные зависимости угла поворота дифракционной полосы от скорости вращения в эмульсиях с высоким и

низким межфазным натяжением могут быть интерпретированы без учета возможности разрушения микрокапель или цепочечных структур. Для магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением показана необходимость учета особенности вращательной подвижности жидких микрокапель для описания дифракционных эффектов при одновременном воздействии магнитного поля и гидродинамического поля вращающейся жидкости.

Впервые экспериментально обнаружена возможность управления прозрачностью эмульсии воздействием магнитного поля без изменения вида спектральной зависимости.

Достоверность полученных результатов подтверждена корректностью использованных методов исследования, применением стандартных приборов и оборудования при проведении измерений, анализом погрешностей измерений, согласием экспериментальных данных и предложенных аналитических и численных моделей эффектов. Результаты и выводы исследования не противоречат известным положениям физики.

Научная и практическая значимость. В диссертационном исследовании получены новые данные об оптических эффектах, возникающих в магнитных коллоидах при воздействии магнитного и гидродинамического полей. Установленные закономерности светопропускания и малоуглового дифракционного рассеяния света в магнитных эмульсиях различного типа могут быть использованы для создания управляемых магнитным полем нейтральных светофильтров, а также датчиков магнитного поля.

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментального исследования эффекта изменения прозрачности в магнитных эмульсиях с низким и высоким межфазным натяжением, показавшие зависимость величины и знака магнитооптического эффекта от напряженности поля и его ориентации относительно луча света, а

также наличие немонотонных участков в кривой релаксации эффекта при включении и выключении поля.

2. Модель эффекта изменения прозрачности под действием магнитного поля, построенная на основе приближения аномальной дифракции и описывающая особенности магнитооптического эффекта в магнитных эмульсиях как с высоким, так и с низким межфазным натяжением, в т.ч. немонотонные участки релаксации эффекта после включения и выключения поля.

3. Экспериментально обнаруженное изменение знака магнитооптического эффекта при длительном воздействии продольного и поперечного магнитных полей в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением, а также интерпретацию этого явления за счет частичной коалесценции микрокапель, сопровождающейся ростом их среднего размера.

4. Результаты анализа физических механизмов релаксации магнитооптического эффекта после выключения поля в магнитных эмульсиях как с низким, так и с высоким межфазным натяжением, и сделанный на их основе вывод о том, что характерное время релаксации эффекта после выключения поля в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением слабо зависит от размера капли.

5. Результаты экспериментальных исследований дифракционного рассеяния света в магнитных эмульсиях обоих типов и их теоретическую интерпретацию на основе приближения аномальной дифракции.

6. Результаты исследования эффекта дифракционного рассеяния света в магнитных эмульсиях при одновременном воздействии магнитного поля и гидродинамического поля вращающейся жидкости и обоснование того, что нелинейные зависимости угла поворота дифракционной полосы от скорости вращения могут быть интерпретированы без привлечения гипотезы о разрушении микрокапель или цепочечных структур.

7. Экспериментально обнаруженное влияние магнитного поля на величину прозрачности магнитной эмульсии с низким межфазным

натяжением, не меняющее вида спектральной зависимости светопропускания. Вывод о возможности использования этого эффекта для создания нейтральных светофильтров с точной регулировкой магнитным полем.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: VI Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем» (Ставрополь, 2017); XIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (Москва, 2018); 18-й и 19-й Международных Плесских конференциях по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2018, 2020), VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (Екатеринбург, 2019), IV International Baltic Conference on Magnetism 2021 (Светлогорск, 2021), International Conference INTERMAG-2021 (Lyon, 2021), VII Международной Ставропольской конференции по магнитным коллоидам (Ставрополь, 2021); International Conference INTERMAG-2022 (New Orleans, 2022), а также на семинарах научной школы «Физика магнитных наносистем» Северо-Кавказского федерального университета.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0795-2020-0007).

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все экспериментальные исследования, обработка результатов измерений и имеющиеся в диссертационной работе расчеты. Лично проведено сопоставление численных расчетов с результатами экспериментальных исследований. Совместно с научным руководителем проведена постановка задач исследования. Основные выводы и положения диссертационной работы сформулированы лично автором.

Публикации. По тематике диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 10 статей в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus и перечень ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав основного содержания, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 159 страниц машинописного текста, содержит 66 рисунков и список литературы из 212 источников.

Глава 1. Оптические эффекты и структурное упорядочение в дисперсных системах (литературный обзор)

1.1. Структурированные магнитные наносистемы: получение, физические свойства, применение

Магнитные наносистемы – класс искусственных материалов, содержащих магнитные наночастицы, получаемые из магнетита Fe_3O_4 , ферритов-шпинелей, ферритов-гранатов, а также переходных металлов, железа, кобальта, никеля [151]. Важнейшей особенностью наночастиц этих материалов является одно- или малодоменная структура частиц, благодаря которой достигается высокая чувствительность к воздействию внешнего магнитного поля.

В начале 1960-х гг. впервые была разработана жидкая среда на основе магнитных наночастиц, сочетающая в себе свойства текучести и способность значительно намагничиваться [62,78,85,88]. Такая среда получила название «магнитная жидкость» (МЖ, феррожидкость) и при соблюдении условий синтеза является высокоустойчивой средой [148]. В качестве несущей среды изначально использовалась вода, однако позднее были получены магнитные жидкости на других основах (керосин, минеральное или кремнийорганическое масло, глицерин, толуол и др.) [26,27]. Типичный размер наночастиц взвешенных в объеме магнитной жидкости составляет порядка 5-20 нм, поэтому они находятся в непрерывном броуновском движении, что обеспечивает высокую устойчивость к седиментации.

Из-за своей однодомной структуры наночастицы обладают значительным магнитным моментом, что приводит к магнитному диполь-дипольному взаимодействию и коагуляции. Во избежание этого дисперсная фаза должна быть искусственно стабилизирована [184]. В настоящее время

наиболее широко используются электростатическая и стерическая стабилизации. В случае стерической стабилизации на поверхности наночастицы создается структурно-механический барьер из адсорбционных молекул ПАВ, который препятствует коагуляции частиц за счет сил магнитного диполь-дипольного взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее популярны в качестве стабилизаторов поверхностно-активные вещества (ПАВ) на основе полярных органических молекул (например, молекул мононенасыщенных жирных кислот – олеиновой, фосфолипидной, стеариновой и др.) [138].

Макроскопические магнитные свойства магнитных жидкостей определяются в первую очередь размером и концентрацией магнитных наночастиц. В настоящее время удается синтезировать устойчивые магнитные жидкости с концентрацией твердой фазы до 25% и немного более. Наиболее концентрированные магнитные жидкости могут иметь намагниченность насыщения порядка вплоть до 100 кА/м, при этом сохраняя текучесть, присущую жидкостям. Значения начальной магнитной восприимчивости МЖ может достигать значений в несколько десятков, что значительно выше магнитной восприимчивости любых известных в природе жидкостей [9,27].

Для получения первых магнитных жидкостей использовался метод механического перемалывания магнетита в присутствии олеиновой кислоты в шаровой мельнице в течение длительного времени. Таким образом, удавалось получать достаточно малые наночастицы магнетита, чтобы обеспечивать седиментационную устойчивость коллоидов. В настоящее время наиболее популярным методом является химический синтез наночастиц магнетита путем реакции в растворах солей двух- (Fe^{2+}) и трехвалентного (Fe^{3+}) железа в водном аммиаке [85,201].

Известно, что намагниченность магнитной жидкости зависит от многих параметров, таких как концентрация магнитной фазы, величина магнитного момента частиц, приложенного магнитного или электрического поля, а так

же температуры [152]. В случае малых концентраций (менее 0,01) принято считать, что межчастичное взаимодействие столь мало, что не вносит значительный вклад в намагниченность МЖ и может быть описана законом Ланжевена [136,140]

$$M = M_s C_V L(\xi) \quad (1.1)$$

где M_s – намагниченность насыщения материала, из которого изготовлены магнитные наночастицы, C_V – объемная концентрация частиц, $L(\xi)$ – функция Ланжевена. Аргумент функции Ланжевена для частицы с магнитным моментом m_0 в поле с напряженностью H , имеет вид:

$$\xi = \frac{\mu_0 m_0 H}{kT} \quad (1.2)$$

В случае малости параметра ξ , в разложении в ряд Тейлора функции Ланжевена допускают пренебрежение всеми порядками кроме первого, так что $L(\xi) = \xi/3$. Тогда для малых полей можно получить выражение

магнитной восприимчивости $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H}$, которое аналогично восприимчивости парамагнитного газа:

$$\chi = \frac{\mu_0 n m_0^2}{3kT} \quad (1.3)$$

Такая линейная зависимость намагниченности магнитной жидкости от напряженности поля наблюдается в области слабых магнитных полях (обычно менее 10 кА/м). При увеличении напряженности магнитного пропорциональность нарушается и при достаточно высоких напряженностях поля намагниченность стремится насыщению, при котором все магнитные моменты частиц ориентированы в направлении поля. Межчастичные взаимодействия неизбежно вносят вклад при увеличении концентрации магнитной фазы и для их учёта существуют модифицированные подходы [83,91,173].

Известно, что первоначальным применением для магнитных жидкостей являлись топливные системы ракетных двигателей в условиях невесомости

[140]. В дальнейшем область применения их применения существенно расширилась в том числе за счет магнитоуправляемых устройств струйной печати [48], герметизаторов вращающихся деталей машин, магнитных подшипников, демпферов колебаний в измерительных приборах и звуковых колонках [86,184,197,201]. Были разработаны перспективные методы лечения раковых заболеваний методом локальной гипертермии с применением магнитных наночастиц, способы адресной доставки лекарственных препаратов с помощью магнитных коллоидов на основе физраствора, предложены биосенсоры для исследования клеточной токсичности, а также другие биомедицинские применения [19,55,73]. Кроме того, на основе МЖ предложены устройства неразрушающего контроля намагничивающихся материалов [10,26,58]. Также на основе МЖ были предложены новые подходы в анализе дисперсного состава взвесей седиментационным методом [23].

Для расширения области применения и получения новых свойств на основе устойчивых магнитных жидкостей возможно создание многокомпонентных систем, сочетающих различные по свойствам материалы с различной степенью дисперсности. Одним из способов реализации таких систем является создание дисперсных систем, у которых в качестве дисперсной фазы выступают частицы магнитных композитов [104,177]. Другим способом является изменение дисперсионной среды. Таким образом, получают такие материалы как магнитные гели, эластомеры [49,175]. Еще одним способом модификации МЖ для получения новых композиционных материалов (в литературе также встречается термин «умные» или smart materials) является введение немагнитных включений. Во внешнем магнитном поле такие частицы ведут себя в намагничивающейся среде – МЖ как своеобразные «магнитные дырки», намагничивающиеся противоположно магнитному полю. Результатом взаимодействия магнитных моментов таких частиц будет образование различных структур и, как следствие, изменение эффективных значений тепло- и электропроводности, а

также магнитных и оптических свойств [50,93,94]. Известны работы по исследованию светопропускания и дифракционного рассеяния в МЖ содержащих немагнитные включения, при воздействии магнитного поля, направленного как вдоль, так и поперек тонкого слоя исследуемой среды [20,75].

Популярным способом синтеза структурированных магнитных наносистем является получение с использованием магнитных жидкостей сред, содержащих микрокапельные образования, обладающие значительными магнитными свойствами. Такие структуры могут быть получены как путем добавления в исходно стабильную магнитную жидкость особых веществ, нарушающих агрегативную устойчивость, что приводит к фазовому расслоению магнитной жидкости и образованию агрегативных структур различного вида. Среди таких структур особенно интересны микрокапельные, представляющие собой капли магнитной жидкости с относительно высокой концентрацией твердой фазы, взвешенные в среде с менее высокой концентрацией [152,170,192]. Так, в [152] для получения такой системы используется метод фазового расслоения магнитной жидкости. Для этого в стабильный коллоид вводят избыточное количество коагулятора, что приводит к образованию микрокапель высококонцентрированной фазы, окруженной низкоконцентрированной магнитной средой. Хотя в полной мере такую систему нельзя назвать эмульсией и правильнее использовать термин «система микрокапельных агрегатов», тем не менее, процессы, возникающие под действием магнитного поля и сдвиговых напряжений похожи на аналогичные процессы в эмульсиях, в которой дисперсная фаза и среда представлены разными жидкостями [157].

Еще одним типом систем синтезированных на основе магнитных жидкостей являются магнитные эмульсии, в которых одна из фаз обладает магнитными свойствами и может их изменять под действием магнитного поля, а другая – является немагнитной. Такие эмульсии получают путем

диспергирования магнитной жидкости в плохо смешивающейся с ней жидкой среде [171]. Такой способ позволяет получить эмульсию капель магнитной жидкости микронного и субмикронного размера, взвешенных немагнитной среде (или, наоборот, в зависимости от соотношения объемов жидкостей). Закономерности свойств магнитных эмульсий определяются ориентационными и структурными процессами, происходящими в системе микрокапель во внешнем магнитном поле, которые в свою очередь зависят от типа эмульсии. Обычно магнитные эмульсии разделяют на два типа по межфазному натяжению между каплей и окружающей дисперсионной средой. При диспергировании МЖ на углеводородной основе в различных маслах межфазное натяжение мало и микрокапли легко могут менять форму даже в слабых полях. В случае диспергирования такой же МЖ в водной основе межфазное натяжение гораздо более высокое, при этом деформация капель в поле затруднена, но легко образуются различного рода агрегативные структуры [99,121]. Действие магнитного поля на такие среды приводит к организации агрегатов в упорядоченные структуры, способные изменять макроскопические свойства среды

Значительный интерес представляют исследования процессов структурообразования в магнитных эмульсиях, о чем говорит большое количество работ посвященных этой теме [51,112]. В работе [160] было обнаружено, что при движении капли МЖ под действием магнитного поля взаимодействуют с образованием агрегативных структур. Авторами отмечается, что характер взаимодействия значительно зависит от направления и величины приложенного магнитного поля. Позднее эти исследования послужили фундаментом для работ по исследованию взаимодействия частиц в магнитореологических суспензиях и изучению образования парных агрегатов под действием вращающегося магнитного поля [5,81,123]. В некоторых работах описывается влияние индуцированного структурообразования на макроскопические свойства магнитных эмульсий. Было показано [204], что величина магнитной восприимчивости магнитной

эмульсии значительным образом меняется под действием магнитного поля в значительной степени по причине образования цепочечных структур. В другой работе [154] авторами был исследован характер намагничивания в постоянном магнитном поле. Также показано, что магнитная восприимчивость зависит от температуры и объемной концентрации капель эмульсии в образце. В ряде работ исследованы реологические характеристики эмульсий магнитной жидкости и показан неньютоновский характер течения, также обусловленный образованием цепочечных агрегатов [7,72]

Большое внимание в исследованиях магнитных эмульсий уделяется электрическим свойствам магнитных эмульсий. В работе [122] показано, что электропроводность системы капель МЖ в магнитном поле, действующем вдоль тонкого слоя, меняется пропорционально величине приложенного поля. Авторы объясняют это тем, что под действием магнитного поля в эмульсии образуются цепочки капель, электропроводность которых выше, чем у окружающей дисперсионной среды.

Исследования свойств магнитных эмульсий под действием магнитного поля может дать возможность выявления новых закономерностей систем с деформируемыми частицами, в том числе органического происхождения, таких как клеточные растворы, кровь, растворы полимеров. Это делает исследование свойств эмульсий весьма актуальным. При этом для анализа и объяснения макроскопических и в том числе оптических свойств подобных систем можно использовать сведения о поведении одиночных капель.

Теоретическое исследование формы капли в поле впервые исследовано в [198], где показано, что в однородном поле капля принимает форму вытянутого вдоль поля сфероида и проведен численный расчёт задачи о равновесной форме капли магнитной жидкости при воздействии поля. Далее, в работе [159] экспериментально установлено, что в случае слабых полей форма капли определяется из условия равенства магнитного и капиллярного давлений на межфазной границе [141]. Однако, такие рассуждения

справедливы только для случая, когда соотношение полуосей эллипсоида не слишком велико (не превышает 2-3). В случае воздействия поля большой напряженности описание формы капли эллипсоидом вращения приводит к значительной ошибке, что описывается в работах [97,124,208].

Другой подход к описанию формы капли возможен при рассмотрении энергетических характеристик, что показано в [188]. В этом случае равновесная конфигурация капли определяется из условия минимума свободной энергии.

Помимо фундаментального интереса магнитные эмульсии широкие перспективы практического применения. Одно из первых применений предлагалось авторами работы [207] для визуализации и измерения параметров записи на магнитной полосе с целью повышения качества и плотности записи. Этот же принцип может иметь возможное применение и в сфере дефектоскопии ферромагнитных материалов, как одна из альтернатив классическим подходам или дефектоскопии с применением магнитных жидкостей [58,59]. Однако, как отмечают авторы таких работ, размер возможности обнаружения дефекта поверхности ограничивается размером наночастиц, что несколько ограничивает возможности применения. Кроме того, магнитные эмульсии могут успешно конкурировать с магнитными жидкостями в биомедицинских применениях [3,82,111], в т.ч. в качестве контрастных агентов при магниторезонансной томографии [2]. Также в ряде работ предлагается применение эмульсий в качестве чувствительной среды для качественного анализа различных химических соединений [57,60]. Отдельное внимание в последнее время уделяется применению магнитных эмульсий в микрофлюидике с целью контроля и управления малыми объемами магнитных и немагнитных жидких сред с помощью магнитного и электрического полей [36,44,71,100].

Подводя итог, можно отметить, что магнитные эмульсии представляют собой новые функциональные среды, в которых могут быть обнаружены интересные физические эффекты в зависимости от внешних условий и

сочетаний параметров, входящих в эмульсию компонентов. При этом оптические эффекты в таких средах возникают при воздействии внешних магнитных полей относительно малой интенсивности. Поэтому особенности оптических свойств магнитных эмульсий, определяемые процессами ориентационного и структурного упорядочения, требуют более глубокого исследования.

1.2. Современные оптические методы изучения коллоидных систем

Оптические методы исследования традиционно являются одними из наиболее эффективных способов изучения дисперсных систем и протекающих в них процессов. Они позволяют получать данные с высокой достоверностью, не вмешиваясь в протекающие процессы в ходе измерения.

Одним из наиболее простых и доступных методов исследований коллоидных систем является метод спектрофотометрии, основанный на изучении спектров поглощения и пропускания света. В физико-химической спектрофотометрии этот метод применяется для качественного и количественного элементного анализа состава исследуемого вещества за счёт сравнения его спектра с аналогичным у эталонного вещества или сопоставления их с эталонными таблицами [186]. Физической основой метода является известный закон Бугера-Ламберта-Бера, который формулируется как:

$$I_0 = I_0^i \exp(-k_\lambda l) = I_0^i \exp(-2.303D) \quad (1.4)$$

где k_λ – показатель поглощения (величина, обратная расстоянию, на котором поток монохроматического излучения, уменьшается в результате поглощения в среде в e раз), l – оптическая длина пути луча, D – оптическая плотность.

Из формулы (1.4) следует линейная зависимость интенсивности проходящего света от концентрации. В том случае, когда есть хотя бы два эталонных образца с известными концентрациями, причем одним из них может быть чистый растворитель, использование закона Бугера-Ламберта-Бера позволяет использовать данный метод для определения концентрации в неизвестном образце.

В случае коллоидных систем, имеющих значительный оптический отклик системы на электрическое или магнитное поле возможно применение этого метода для изучения индуцированного изменения прозрачности (исследование ориентационного турбидиметрического эффекта) кинетики переходных процессов и кинетики переходных процессов. Для оценки величины эффекта при исследованиях индуцированного изменения светопропускания используется изменение прозрачности или оптической плотности.

Первые опыты области электрооптики, проведенные Фарадеем, были связаны с поиском оптической активности конденсированных сред наведенной электрическим полем. [144]. При прохождении света сквозь среду, под воздействием поля, поворота плоскости поляризации не наблюдалось, однако, было обнаружено изменение типа поляризации прошедшего света и изменение интенсивности прошедшего и рассеянного света [147].

Наиболее известным оптическим эффектом, возникающим в жидкой среде под действием внешнего поля, является эффект Керра. Эффект был обнаружен Джоном Керром в 1875 г. [46]. Суть эффекта заключается в возникновении под действием поля оптической анизотропии в жидкой среде, выражающейся в двойном лучепреломлении. Зависимость разности фаз лучей, поляризованных параллельно и перпендикулярно полю, от напряженности внешнего электрического поля в эффекте Керра определяется выражением [46,137]:

$$\Delta = 2 \pi V l E^2 \quad (1.5)$$

где: Δ - разность фаз необыкновенного и обыкновенного лучей, l – длина пути света в жидкости; B – постоянная Керра; E – напряженность внешнего электрического поля.

Согласно принятой терминологии луч, поляризованный параллельно полю в ячейке, называется аномальным, его показатель преломления n_p , а луч, поляризованный перпендикулярно полю в ячейке, нормальным, его показатель преломления n_s . Разность этих показателей преломления Δn характеризует величину эффекта. Она определяется законом Керра [40]

$$\Delta n = n_p - n_s = K\lambda E_0^2 \quad (1.6)$$

если созданный внешним полем ориентационный порядок молекул или частиц, влияющих на показатель преломления, мал, а ориентация близка к хаотической. Здесь коэффициент K - константа Керра, которая характеризует вещество между электродами ячейки. Если в отсутствии поля показатель преломления исследуемой системы n_x , то справедливо равенство [149]:

$$\frac{n_p - n_x}{n_s - n_x} = -2. \quad (1.7)$$

При произвольной ориентации частиц и молекул, величина Δn определяется функцией ориентационного порядка и значением Δn_0 , отвечающим полной ориентацией молекул или частиц под действием поля.

Аналогично эффекту Керра, который наблюдается в электрическом поле, существует аналогичный эффект, возникающий под действием магнитного поля. Он носит название эффекта Коттона-Мутона. Сначала этот эффект был обнаружен в коллоидах тонко измельченных магнитных частиц [137], а затем Э. Коттон и А. Мутон выяснили, что оно имеет место не только для коллоидов, но и для многих чистых жидкостей. Величина эффекта, впрочем, весьма незначительна по сравнению с эффектом Керра в этих же жидкостях. Для эффекта Коттона-Мутона справедливо выражение для разности фаз лучей, аналогичное эффекту Керра:

$$\Delta = 2\pi C l H^2 \quad (1.8)$$

где: H – напряженность магнитного поля; C – постоянная Коттона-Мутона. Для магнитооптического эффекта двойного лучепреломления справедливо выражение:

$$\Delta n = n_p - n_s = C\lambda H^2 \quad (1.9)$$

Классическим объяснением механизма возникновения двойного лучепреломления при воздействии электрического и магнитного полей является рассмотрение анизотропии тензора диэлектрической проницаемости среды за счет возникновения в ней преимущественной ориентации составляющих частиц (молекул или коллоидных частиц) [194,197]. При этом обычно считают, что частицы являются изотропными по своим свойствам, но обладают несферической (вытянутой) формой.

В настоящее время теория распространения света в дисперсной системе достаточно хорошо исследована и имеет как численные, так и аналитические подходы. В их основе классически используется анализ распространения и рассеяния электромагнитного излучения в системе дисперсных частиц, базирующийся на решении уравнений Максвелла [142,145], которые имеют вид:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= \vec{j} & \operatorname{rot} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{D} &= \rho & \operatorname{div} \vec{B} &= 0 \end{aligned} \quad (1.10)$$

Здесь \vec{D} и \vec{B} – вектора электрической и магнитной индукции, соответственно; \vec{E} и \vec{H} – напряженности электрического и магнитного полей; \vec{j} – плотность тока; ρ – объемная плотность заряда. В простейшем случае (линейном) свойства вещества описываются материальными уравнениями:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (1.11)$$

где σ – удельная проводимость среды, а ε_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные.

На основе решения этих уравнений существует несколько точных решений для различных форм рассеивающих частиц. Эти решения позволяют описать закономерности рассеяния света в дисперсных системах, в том числе описать угловую зависимость интенсивности рассеяния света (индикатрису). Такой метод называется статическим рассеянием света (SLS – Static light scattering) и применяется для определения не только оптических характеристик рассеивающих частиц, но и их формы и размеров.

Одной из наиболее широко распространённых и математически строгих теорий для случая рассеяния, ослабления и поглощения света однородными шарами произвольного размера является теория Ми [174,210]. Расчёт задачи рассеяния согласно этой теории, производится методом разделения переменных и возможен при условии, что поверхность частицы совпадает с какой-либо координатной поверхностью, в которой переменные в волновом уравнении разделяются. В результате решения можно получить выражения для сечения ослабления (экстинкции) и рассеяния электромагнитной волны [47], которые в общем виде выглядят как $\sigma = S(r_0)Q(\rho)$, где $S(r_0)$ - площадь геометрической тени, $Q(\rho)$ - фактор эффективности (поглощения, ослабления или рассеяния). Также существуют модификации этого метода, позволяющие решить задачу о рассеянии на однородных изотропных сфероидах [4,70], однако ввиду сложности поиска точного аналитического решения, особенно в случае поглощающих частиц, область применения таких методов ограничена размером дифракционного параметра $\rho = \frac{4\pi r_0}{\lambda} \approx 40$.

Другим широко известным подходом к решению задачи о рассеянии является метод дискретных диполей [84]. В этом методе частица разделяется на N элементарных поляризуемых единиц, называемых диполями, с известным электромагнитным откликом на локальное электрическое поле. Электромагнитное поле диполя является суперпозицией внешнего поля и рассеянных полей соседних диполей. Такой подход позволяет записать

систему из N линейных уравнений для N полей, возбуждающих N диполей. Решая такую систему, можно найти рассеянное поле, а, значит, и интенсивность рассеянной электромагнитной волны в произвольной точке пространства. Метод обладает очевидным достоинством – он применим к частицам любых форм, неоднородным и анизотропным, например, в случае агрегатов образованных из наночастиц.

Одним из самых эффективных и универсальных методов строгого расчета электромагнитного рассеяния на основе численного решения уравнений Максвелла является метод T-матриц. Этот метод, известный в квантовой механике, был введен в область рассеяния электромагнитных волн Питером Уотерманом в 1965 г. [68,69,110]. Метод T-матриц также известен как метод нулевого поля или метод расширенных граничных условий (Extended Boundary Condition Method, EBCM). В методе матричные элементы получаются согласованием граничных условий для решений уравнений Максвелла. Метод T-матриц оказался высокоэффективным и нашел широкое применение при расчетах электромагнитного рассеяния одиночных и составных частиц. В этом методе падающее E_i , рассеянное E_s и внутреннее поля разлагаются по векторным волновым сферическим функциям $M_{mn}^{3,1}$ и $N_{mn}^{3,1}$. При этом коэффициенты разложения полей линейно связаны между собой T-матрицей:

$$\vec{E}_i(r) = \sum_{n,m} [a_{mn} \vec{M}_{mn}^1(r) + b_{mn} \vec{N}_{mn}^1(r)], \quad (1.12)$$

$$\vec{E}_s(r) = \sum_{n,m} [p_{mn} \vec{M}_{mn}^3(r) + q_{mn} \vec{N}_{mn}^3(r)], \quad (1.13)$$

$$\begin{bmatrix} p \\ q \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}. \quad (1.14)$$

Основное удобство метода заключается в том, что T-матрица зависит только от параметров рассеивающей частицы, определяющих граничные условия, и не зависит от параметров падающего излучения. При этом T-матрица является диагональной для частиц сферической формы. В конце

1990-х начале 2000-х годов произошел всплеск популярности метода Т-матриц, что связано с возросшей эффективностью ЭВМ. В настоящее время реализованы пакеты компьютерных программ расчета Т-матриц для расчета самых разнообразных частиц: сфероидов, сфероцилиндров, пересекающихся шаров, усеченных сфер, агрегированных, в т.ч. фрактальных, структур, частиц сложной формы, т.н. чебышевских, а также систем несферических частиц, как с хаотической ориентацией, так и упорядоченных в различной степени. В частности, для системы хаотически ориентированных частиц сечение ослабление света может быть выражено через след T -матрицы, т.е. сумму ее диагональных элементов:

$$\langle \sigma_e \rangle = -\frac{2\pi}{\lambda} \text{Re}[\text{Sp}(T)]. \quad (1.15)$$

Т.е. для расчета среднего сечения экстинкции требуется вычислить Т-матрицу только один раз к произвольно выбранной системе координат, а затем просуммировать ее диагональные элементы. Детальный обзор современного состояния метода Т-матриц и примеры различных его применений можно найти в [68-70].

Несмотря на наличие теорий, дающих точные аналитические решения задачи о рассеянии электромагнитной волны, сложность и громоздкость уравнений, используемых в вычислениях, зачастую ограничивает их применение. Поэтому в ряде случаев целесообразно использовать различные приближения, позволяющие получить более простые выражения для интенсивности рассеянного света и сечений рассеяния σ_{sca} и ослабления σ_{ext} электромагнитной волны. Использование приближений возможно в рамках значений важных параметров дифракции: размерного $\rho = \frac{2\pi r_0}{\lambda}$ и относительного показателя преломления $m = \frac{n}{n_0}$. Рассмотрим приближения теории Ми, получившие наибольшее распространение – Рэлея, Рэлея-Дебая-Ганса, аномальную дифракцию.

Для случая малых значений размерного параметра $\rho \ll 1$ и $\rho|m| \ll 1$, т.е. для частиц размером значительно меньше длины волны падающего излучения при незначительных отличиях между показателями преломления частицы и окружающей среды, можно рассматривать частицы как точечные элементарные диполи. В таком случае можно использовать известное приближение Рэлея эффективности рассеяния и ослабления можно представить в виде:

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\pi r_0^2} = \frac{8}{3} k^4 r_0^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2, \quad (1.16)$$

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2} = 4kr_0 \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[1 + \frac{(kr_0)^2}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3} k^4 r_0^4 \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\}, \quad (1.17)$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ - волновое число.

Согласно закону сохранения $Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}$. При условии $\rho|m| \ll 1$ для эффективности поглощения получим [142]:

$$Q_{abs} = 4kr_0 \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) \left[1 - \frac{4(kR)^3}{3} \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) \right]. \quad (1.18)$$

Условие $\rho \ll 1$ позволяет пренебрегать вторым слагаемым. Тогда выражение (1.18) преобразуется в

$$Q_{abs} = 4kr_0 \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right). \quad (1.19)$$

Таким образом, сечение поглощения $\sigma_{abs} = \pi r_0^2 Q_{abs}$ будет пропорционально объему частицы.

Релеевское приближение можно применять не только в случае сферических частиц, но и для эллипсоидов вращения [142], частиц несимметричной формы [199] и даже многослойных частиц [29,200].

В случае, когда показатели преломления частицы и окружающей среды близки, т.е. при $|m-1| \ll 1$, но частицы остаются достаточно малыми, т.е. $\rho \ll 1$ хорошее согласие с экспериментом даёт приближение Рэлея-Дэбая-Ганса (РДГ). В основе метода РДГ, как и в методе Рэлея, лежит предположение о рассмотрении рассеивающей частицы как точечного элементарного диполя. Отличие состоит в том, что излучение от разных частиц рассматривается как когерентное, то есть предполагается их интерференция. Задача определения характеристик рассеяния в методе РДГ заключается в поиске фактора интерференции, который не влияет на поляризационные характеристики, но вносит вклад в угловые. Для простых случаев фактор интерференции зачастую может быть получен в аналитическом виде. Данное приближение широко используется, в том числе и для случая несферических частиц [47,209].

Еще одно широко используемое приближение называется аномальной дифракцией и было описано Ван де Хюлстом на основе принципов Гюйгенса и Бабинне [145]. Оно является обобщением дифракционной формулы Фраунгофера. Это приближение применимо для оптически «мягких» частиц с размером больше длины волны света, т.е. при $|m-1| \ll 1$ и $\rho \gg 1$. Интерференция излучения, дифрагированного и прошедшего через частицу, приводит к так называемой аномальной дифракции. В этом случае можно считать, что луч, проходя через частицу, не изменяет своего направления и амплитуды, а меняет только фазу. В приближении аномальной дифракции можно учесть зависимость фазового сдвига центрального луча от ориентации частицы по отношению к лучу света и тогда становится возможно применить его для несферических и неоднородных частиц. С учетом этого можно интегральными методами найти сечение ослабления и поглощения:

$$\sigma_{ext} = 2 \operatorname{Re} \int [1 - \exp(-i\rho(z))] dS \quad (1.20)$$

$$\sigma_{abs} = \int [1 - \exp(-2\operatorname{Im} \rho(z))] dS \quad (1.21)$$

где $\rho(z) = \frac{4\pi}{\lambda} r_0(z)(m-1)$ - фазовый сдвиг луча, а $r_0(z)$ - длина пути луча внутри частицы [202,203].

В случае непоглощающих частиц сферической формы коэффициент эффективности рассеяния будет иметь вид:

$$Q_s(\rho) = 2 - \frac{4 \sin \rho}{\rho} + 4 \frac{1 - \cos \rho}{\rho^2}. \quad (1.22)$$

Для учёта поглощения необходимо учитывать $\gamma = 4kr_0 \operatorname{Im}(n) \ll 1$, тогда соответствующее выражение коэффициента эффективности поглощения выражается следующим образом:

$$Q_a(\rho) = 1 - 2 \frac{\exp(-\gamma)}{\gamma} + 2 \frac{\exp(-\gamma)}{\gamma^2}. \quad (1.23)$$

Также метод позволяет рассчитывать светопропускание и для несферических осесимметричных частиц. В таком случае выражение фазового сдвига должно учитывать форму и положение частицы по отношению к направлению распространения света и примет вид:

$$\rho = \frac{4\pi r_0}{\lambda} \cdot \frac{m-1}{\sqrt[3]{p} \sqrt{1 + (p^{-2} - 1) \cos^2 \theta}}. \quad (1.24)$$

Здесь $p = a/b$ - отношение полуосей вытянутой эллипсоидальной частицы, а θ - угол, на который длинная ось эллипсоида отклонена от направления распространения света. Согласно этому можно рассчитать выражение для фактора эффективности поглощения:

$$Q(\rho) = 2 - 4 \exp(-\rho \operatorname{tg} \beta) \frac{\cos \beta}{\rho} (\sin(\rho - \beta) + \dots \\ \dots + \frac{\cos \beta}{\rho} \cos(\rho - 2\beta)) + 4 \left(\frac{\cos \beta}{\rho} \right)^2 \cos 2\beta. \quad (1.25)$$

В последнее время широкое применение получил метод лазерной дифракции, в котором используется следующая характерная особенность рассеяния света: для крупных по сравнению с длиной волны света частиц характерна высокая интенсивность рассеяния вперед (малые углы рассеяния),

а для малых – меньшая интенсивность рассеяния в прямом направлении и меньшая разница между интенсивностью рассеяния на малых и больших углах рассеяния. Метод сочетает в себе исследования индикатрис рассеяния света и картин малоуглового дифракционного рассеяния, зачастую в комбинации с использованием приближения аномальной дифракции, как было показано в работах [31,98,212], в которых описывается применение метода для определения размера эритроцитов крови. В методе лазерной дифракции информация о распределении частиц по размеру получается из данных измерения угловой зависимости интенсивности светорассеяния, а также зависимости от длины волны и поляризации света. В принципе лазерная дифракция является в чистом виде методом статического рассеяния света, однако с применением современных методов накопления и обработки данных демонстрирует возможность измерения размеров частиц в диапазоне, охватывающем пять порядков, от нанометров до долей миллиметров. В настоящее время лазерная дифракция набирает популярность и успешно конкурирует с такими традиционными методами определения размера частиц: как гель-фильтрация и седиментация и даже оптическая и электронная микроскопия. При этом современные лазерные дифракционные анализаторы измеряют не только дифракционную картину, их программное обеспечение базируются на теории Ми и измерении интенсивности рассеяния света в широком диапазоне углов. Для получения дополнительной информации о частицах помимо лазеров возможно использование и нелазерных источников света. Сегодня производятся и коммерчески доступны приборы компаний Beckman, Shimadzu, Sympatec, Microtrac, HORIBA Scientific, Malvern и др. использующие метод лазерной дифракции, с возможностью определения размеров и формы частиц дисперсных систем в широком диапазоне

Другим широко распространенным оптическим способом определения размеров частиц является метод динамического рассеяния света (DLS – Dynamic light scattering или фотонная корреляционная спектроскопия). В

основе этого метода лежит анализ флуктуаций интенсивности рассеянного малыми частицами света. Так как частицы находятся в интенсивном броуновском движении, количество частиц в рассеивающем объеме постоянно меняется и при этом интенсивность света случайно флуктуирует относительно своего среднего значения. Изучая корреляционные особенности этих флуктуаций, можно получить информацию о коэффициенте диффузии частиц, который, в свою очередь, зависит от их размеров. Автокорреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света имеет следующий вид [178,211]:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t)I(t - \tau) dt, \quad (1.26)$$

где интенсивность I имеет различные значения во время t и $(t - \tau)$. t_m - это время накопления корреляционной функции. Очевидно, что при $\tau=0$, автокорреляционная функция равна среднеквадратичной интенсивности рассеяния $\langle I^2 \rangle$. Для больших времен корреляция в интенсивности рассеянного отсутствует, и автокорреляционная функция равна квадрату средней интенсивности рассеяния:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \langle I(0) \rangle \langle I(t - \tau) \rangle = \langle I \rangle^2. \quad (1.27)$$

Основываясь на гипотезе Онзагера, можно описать релаксацию микроскопических флуктуаций концентрации частиц известным уравнением диффузии (законом Фика):

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -D_t \nabla c(\vec{r}, t), \quad (1.28)$$

где $c(\vec{r}, t)$ - концентрация и D_t - коэффициент поступательной диффузии частиц. Автокорреляционная функция интенсивности рассеяния света экспоненциально уменьшается со временем, и при этом постоянная времени затухания связана с коэффициентом диффузии D_t . Корреляционная функция интенсивности рассеянного света (для случая квадратичного детектирования) имеет вид:

$$G(\tau) = a \exp\left(\frac{-2\tau}{t_c}\right) + b, \quad (1.29)$$

Для обратного времени затухания можно записать следующее выражение:

$$\frac{1}{t_c} = D_t q^2, \quad (1.30)$$

где q - волновой вектор флуктуаций рассеянного света:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (1.31)$$

В выражениях (1.29-1.31) a и b - экспериментальные константы, n - показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы, λ - длина волны лазерного света и θ - угол рассеяния.

Размер сферических частиц R и коэффициент их поступательной диффузии связаны уравнением Эйнштейна-Стокса:

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (1.32)$$

где k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура и η - динамическая вязкость среды.

Исходя из вышеперечисленных формул, можно увидеть, что метод ДРС можно использовать не только для оптических исследований коллоидных систем, но и в обратном случае – когда известны размеры частиц, можно найти вязкость жидкости, измеряя характерное время флуктуаций. Необходимо отметить, что в данном случае речь идет о локальной вязкости, которая, в общем случае не совпадает с макроскопической вязкостью, измеряемой вискозиметрами.

В методе ДРС обычно предполагается, что другие причины движения частиц, кроме диффузии, должны быть исключены. Т.е. частицы не должны быть слишком крупными, чтобы не проявлялись эффекты седиментации. Для частиц же с размерами, мало отличающимися от размеров молекул (около 1

нм и менее) интенсивность рассеянного света обычно слишком мала для регистрации, а флуктуации для таких систем затухают слишком быстро.

Используя данную методику, можно получить сразу несколько важных зависимостей, описывающих оптические свойства системы, такие как угловая зависимость интенсивности рассеянного света, она позволяет оценивать размер частиц дисперсной системы, и зависимость интенсивности от размера дисперсных частиц, которая показывает вклад в рассеяние разными группами частиц для различных углов.

Современные программные пакеты для обработки данных ДРС позволяют с высокой точностью измерять распределение частиц по размерам в полидисперсных системах, а также исследовать процессы агрегации частиц в коллоидах. Например, в работах [18,34] метод фотонной корреляционной спектроскопии применяется для исследований динамики агрегационных процессов в магнитных жидкостях.

1.3. Влияние структурных образований на оптические свойства коллоидов с магнитными наночастицами

При изучении оптических свойств магнитных коллоидов вынужденно прибегают к исследованиям тонких слоев или сильному разбавлению, что обусловлено низкой прозрачностью МЖ в видимой области. Это позволяет в некоторых случаях трактовать поведение частиц в поле как независимое. При повышении концентрации частиц уменьшается расстояние между частицами и гораздо большую роль начинает играть диполь-дипольное взаимодействие, что неизбежно приводит к образованию различных агрегативных структур, описание которых в рамках одночастичной ориентационной модели затруднено. Исследованиям структурообразования и связанным с ними

оптическим эффектам посвящено значительное количество работ [139,164,172].

Высокая чувствительность к воздействию магнитного поля и индуцированная анизотропия, проявляющаяся как следствие структурных преобразований, вызванных внешним воздействием, приводят к тому, что магнитные коллоидные системы проявляют целый ряд магнитооптических эффектов: двулучепреломление, дихроизм, эффект дифракционного рассеяния света, индуцированное изменение прозрачности и др. [21,35,101,162]. При исследовании МЖ наблюдаются и широко исследованы эффекты двулучепреломления, линейный и круговой дихроизм [40,41,113,164,206], вращение и эллиптичность Фарадея [25,156]. Эти особенности оптических свойств магнитных жидкостей связаны с их неоднородностью, характеризуемой разностью диэлектрических проницаемостей дисперсной фазы и дисперсионной среды, и гетерогенностью, определяемой размерами коллоидных частиц. Воздействие на систему (электрическое, магнитное или гидродинамическое) приводит к возникновению анизотропии, вследствие чего изменяется интенсивность проходящего и рассеянного света или проявляются различные оптические эффекты (двулучепреломление, дихроизм, дифракция и др.) [191]. Т.о. причиной электро- и магнитооптических эффектов являются процессы, происходящие в коллоидной системе под действием электрического или магнитного поля, например, ориентационные, структурные или иные преобразования.

Среди оптических эффектов в коллоидных системах, связанных с проявлением ориентационного или структурного упорядочения, обычно выделяют следующие:

1. Индуцированное изменение прозрачности (ориентационный турбидиметрический эффект) – разность между оптическими плотностями или светопропусканием в упорядоченном (D , T) и разупорядоченном (D_0 , T_0) состояниях.

$$\delta D = \frac{D - D_0}{D_0}, \quad \delta T = \frac{T - T_0}{T_0}. \quad (1.33)$$

2. Изменение интенсивности рассеянного света – разность интенсивностей рассеяния света на определённый угол при воздействии поля ($I(\theta)$) и в его отсутствие ($I_0(\theta)$), выраженная в относительных единицах.

$$\delta I(\theta) = \frac{I(\theta) - I_0(\theta)}{I_0(\theta)} = \frac{I(\theta)}{I_0(\theta)} - 1. \quad (1.34)$$

3. Линейный дихроизм – разность между коэффициентов ослабления света (или оптических плотностей) для лучей с взаимно перпендикулярными поляризациям (обычно рассматривают поляризации по отношению к направлению поля):

$$\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}. \quad (1.35)$$

4. Линейное двулучепреломление (ДЛП) – различие показателей преломления лучей с различными поляризациями:

$$\Delta n = \text{Re}(n_{\parallel} - n_{\perp}). \quad (1.36)$$

При этом в реальных системах несколько эффектов могут наблюдаться одновременно, но один из них является наиболее выраженными. Например, для коллоидов с частицами малых по сравнению с длиной волны размеров эффект ДЛП является достаточно выраженным, однако для более крупных размеров начинают преобладать эффекты дихроизма и индуцированного полем изменения прозрачности и рассеяния света.

При изучении магнитного двойного лучепреломления изначально считалось, что наблюдаемые эффекты можно описать с помощью одночастичной модели. Первые работы в этом направлении работы [52,194] описывали оптические эффекты в магнитных жидкостях на основе известных механизмов ориентации коллоидных частиц во внешнем поле, но с учетом особенностей магнетизма наночастиц ферро- и ферритмагнетиков. Авторами [194] предполагается, что в наночастицах магнетита неелевский механизм релаксации преобладает над броуновским, т.е. магнитный момент частицы

хаотично меняет свое направление в ходе тепловых флуктуаций без поворота самой частицы. Однако несферическая форма частиц приводит к появлению существенной анизотропии формы, определяющей положение магнитного момента внутри частицы. Таким образом, направление магнитного момента оказывается связанным с длинной осью частицы. Воздействие магнитного поля на магнитные моменты частиц приводит к упорядочению их длинных осей и как следствие возникновению оптической анизотропии коллоидной системы. Такой механизм известен как «двулучепреломление формы» [22,52].

Данная модель получила своё развитие в работе [89], в рамках которой было произведено усреднение по ориентациям магнитных моментов и длинных осей частиц, для получения более точных результатов. В работе [6] производится учет полидисперсности и оценка необходимого вклада сверхмалых неелевских частиц в эффекты ДЛП и дихроизма в магнитных коллоидах под действием магнитного поля.

Однако позднее, в работах других авторов, также производилась оценка вклада неелевских частиц, и было указано на некоторые противоречия предложенной модели с экспериментом. Так в [35] отмечается сильное отклонение зависимости между оптической анизотропией и концентрацией частиц, которая согласно вышеописанной модели должна быть линейной. В работе [90] оценка времени релаксации также отличается от эксперимента.

Для объяснения несоответствий одночастичного подхода в работе [101] была предложена модель, предполагающая образование цепочечных агрегатов из наночастиц, ориентированных вдоль направления поля. Согласно этому подходу авторы предлагают аппроксимировать цепочку наночастиц эллипсоидом вращения эквивалентной длины. Позднее в [197] модель была уточнена и с учётом нормировки было получено хорошее качественное согласие с экспериментальными данными. Влияние агрегатов

частиц на величину двойного лучепреломления и других оптических эффектов также обсуждалось в работах [37,38,115,116].

Исследования ДЛП вызванного электрическим полем в МЖ были проведены в [161,164]. В [205,206] показано, что величина эффекта превышает значения для молекулярных жидкостей на 7 порядков, притом, что зависимость разности показателей преломления от напряженности поля остается квадратичной.

Тот факт, что и электрическое и магнитное поле могут приводить к ярко выраженным эффектам двулучепреломления и дихроизма в магнитных жидкостях подтолкнуло исследования совместного воздействия двух полей. В 80-х впервые была описана возможность компенсации электрического и магнитного ДЛП при перпендикулярной ориентации полей в работе [176]. Авторы отмечают, что такой эффект не наблюдается в молекулярных жидкостях и обычных (немагнитны) коллоидах и является уникальной особенностью магнитных жидкостей. А [176] показано, что эффект компенсации может быть интерпретирован ориентацией частиц при одновременном воздействии электрического и магнитного полей, при этом в слабых полях должна наблюдаться линейная зависимость между H и E в ситуации компенсации, что подтверждается экспериментом. На основе этого эффекта в [165,188] предложены методы исследования электрических полей различной конфигурации в жидких диэлектриках.

Большое количество работ [64,114,119,120,152,163,166] посвящено исследованиям изменения светопропускания в магнитных жидкостях под действием внешних полей. Так, в одной из ранних работ [64] рассматриваются вопросы поглощения и светопропускания в магнитном коллоиде с наночастицами из Fe_3O_4 на основе воды. К похожим выводам приходят и авторы в работе [17], однако стоит отметить, что ранние работы отличаются большим количеством допущений для упрощения расчётов и опираются на известные из оптики немагнитных коллоидных систем подходы. Известны [43,63,79,92] работы, в которых рассматривается

возможность немонотонного изменения светопропускания в магнитном коллоиде при воздействии электрического или магнитного поля. Такой механизм называется инверсия экстинкции и объясняется авторами образованием агрегатов.

Со временем эти подходы были модифицированы для разных магнитных жидкостей. Так в работе [30] рассматриваются несферические частицы эллипсоидальной формы, проводится расчёт релаксации магнитооптического эффекта с учётом броуновской вращательной диффузии. В другой работе [61] рассматривается влияние частиц разного размера на скорость нарастания и спада эффекта при включении/выключении магнитного поля. Авторы предполагают, что за быстрый отклик эффекта отвечают ориентационные процессы, связанные с отдельными частицами, после чего скорость изменения прозрачности уменьшается на порядок. Это связывается с тем, что дальнейшую роль играет образование цепочечных структур, скорость роста которых сильно меньше скорости переориентации отдельной частицы в момент включения поля. О важности структурных изменений говорят и авторы [79]. Они утверждают, что возникновение структур в магнитной жидкости не начинается сразу с появлением внешнего магнитного поля, а имеет пороговый характер. Момент начала структурообразования определяется по величине напряженности поля, при которой, изменяется скорость изменения ослабления света. В работе [65] описывается, что образование крупных агрегатов в МЖ может приводить не только к изменению амплитуды магнитооптического эффекта, но даже к изменению знака. Т.к., согласно теории Ми, фактор эффективности ослабления света сложным образом зависит от размера рассеивающей частицы, то возможен такой подбор параметров, при котором ослабление света системой будет претерпевать максимум по мере увеличения агрегата под действием магнитного поля.

Процессы прохождения, поглощения и рассеяния света активно изучаются кроме магнитных жидкостей также и в различных системах,

созданных на их основе. Было выявлено [74,75,96,109], что композитные включения в магнитной жидкости могут сильно влиять на оптические свойства нового материала. Так, добавление магнитных микрочастиц существенно ускоряет процессы структурообразования в коллоиде, т.к. такие микрочастицы в магнитном поле выступают в качестве центров, с которых начинается рост агрегата. С другой стороны, добавление в МЖ прозрачных немагнитных силиконовых шариков микронного размера наоборот, приводит к тому, что они выступают в качестве магнитных дырок и сами могут образовывать цепочки в поле. Из-за их размера, который на несколько порядков превышает размер магнитных наночастиц, существенно меняется не только время релаксации магнитооптических эффектов.

Кроме светопропускания довольно активно исследуются и особенности рассеяния света: методами статического и динамического рассеяния, по анализу дифракции и индикатрис малоуглового рассеяния [32,95,102,187]. Дифракция в магнитных коллоидах, как оптический метод исследования структуры и свойств подобных систем, исследуется уже более 45 лет. Так одна из первых работ по наблюдению дифракции в магнитных жидкостях [33] описывает экспериментальные наблюдения эффекта дифракции, появляющегося при воздействии магнитного поля в тонком слое МЖ. В работе [61] обсуждается влияние цепочечных структур на наблюдаемую дифракционную картину.

Эффект дифракционного рассеяния исследовался и в композиционных средах на основе магнитных жидкостей, таких как суспензии, магнитные композиты и магнитные эмульсии [16,20,24,39,105]. Известно, что в магнитных эмульсиях со слабдеформируемыми каплями (например, водные эмульсии капель кремнийорганических или керосиновых МЖ) образуются цепочки капель под действием магнитного поля, причем величина напряженности поля влияет на выраженность регистрируемого эффекта дифракции. Таким образом, перспективным направлением является решение обратной задачи по определению характеристик размера капель и их

структурных взаимодействий по анализу дифракции и малоуглового рассеяния. По этой причине существуют работы [155] направленные на исследования структурообразования и их особенности в магнитных эмульсиях.

Магнитные эмульсии предлагались к широкому применению в различных работах. Так, в [108] описывается возможность количественного определения глюкозы с помощью магнитной эмульсии, на основе исследований межчастичного расстояния оптическими методами. В [107] те же авторы предлагают применение магнитной эмульсии в качестве датчика этанола, также по определению оптических свойств эмульсии на основе исследуемого вещества.

Выводы и задачи исследования

Проведенный обзор литературных показывает, что исследования оптических эффектов в дисперсных системах, содержащих магнитные частицы различного размера и структуры, достаточно многочисленны. Большая часть исследований оптических явлений в дисперсных системах, содержащих микрокапли магнитной жидкости, в основном опирались на весьма выраженные эффекты агрегирования в магнитных эмульсиях, приводящие к образованию структур различного размера. Достаточно популярны также исследования эффекты дифракции и изменения прозрачности в магнитных эмульсиях и подобных им магнитореологических жидкостях, т.е. коллоидах со сравнительно крупными магнитными частицами микронных размеров. Природа оптических эффектов в магнитных эмульсиях может существенно отличаться от таковой в дисперсных системах с твердыми частицами. Это связано в первую очередь с особенностями реакции микрокапель магнитных эмульсий на действие внешнего поля,

склонностью к образованию сложных, в т.ч. самоорганизованных, структур за счет интенсивного межчастичного взаимодействия. При этом в литературе отсутствует единый подход к интерпретации оптических эффектов в магнитных эмульсиях, хотя теории ориентационных оптических эффектов в дисперсных системах подробно разработаны. Разумеется, магнитные эмульсии имеют ряд существенных отличий от известных дисперсных систем, в том числе биологического происхождения. В частности, в магнитных эмульсиях степень вытянутости микрокапель можно управлять действием магнитного поля, не изменяя при этом их насыщенной ориентации, а в отсутствие действия поля переходить к описанию системы как совокупности сферических микрокапель. Другой особенностью магнитных эмульсий является чрезвычайная чувствительность к магнитному полю даже самой малой напряжённости. В магнитных эмульсиях возможно надежное наблюдение магнитооптических эффектов уже при напряженностях магнитного поля от 300-500 А/м, что примерно в 5-10 раз меньше, чем в разбавленных магнитных жидкостях. Необходимо также отметить, что в последнее время спектр применения магнитных эмульсий существенно расширился за счет развития микрофлюидики и биомедицинских технологий. С использованием микрокапель магнитных жидкостей предложены методы измерения вязкости и поверхностного натяжения жидкостей, а также оптические методы определения содержания различных химических веществ. Таким образом, оптические эффекты в магнитных эмульсиях представляют существенный интерес как с точки зрения всестороннего изучения механизмов их возникновения, так и развития практических применений.

В соответствии с этим поставлены задачи:

- исследовать спектральные зависимости светопропускания магнитных эмульсий различного типа и установить возможность их изменения при воздействии магнитного поля;

- изучить особенности эффекта изменения прозрачности магнитных эмульсий под действием магнитного поля. Установить характер зависимостей эффекта от напряженности, ориентации магнитного поля, длительности его воздействия.

- исследовать релаксацию магнитооптического эффекта после выключения магнитного поля и определить возможности определения на основе этих данных параметров частиц дисперсной фазы магнитных эмульсий и свойств дисперсионной среды;

- исследовать особенности дифракционной картины, возникающей при прохождении света через слои магнитных эмульсий различного вида, определить характерные размеры и степень вытянутости микрокапель и цепочечных структур, образующихся в магнитных эмульсиях под действием магнитного поля;

- изучить эффект дифракционного рассеяния света при воздействии магнитного поля и гидродинамического поля вращающейся жидкости. изменения дифракционной картины в зависимости от скорости вращения и напряженности магнитного поля. Предложить интерпретацию обнаруженных закономерностей.

Глава 2. Установки и методики экспериментальных исследований оптических эффектов в эмульсиях на основе магнитных жидкостей

2.1. Методика приготовления и физико-химические свойства образцов

Магнитные эмульсии представляют собой коллоиды, в которых одна из фаз отличается значительной восприимчивостью к магнитному полю. Рассмотрим подробнее оптические свойства таких сред на примере прямых магнитных эмульсий с большим межфазным натяжением – микрокапли магнитной жидкости на керосиновой основе, взвешенные в воде. Методика синтеза подобных эмульсий описана в п. 2.2.

Для создания эмульсий использовалась магнитная жидкость на основе керосина с магнетитовыми частицами, стабилизированными олеиновой кислотой. Объемная концентрация магнитной фазы составляла 10%, а плотность 1135 кг/м^3 (производитель – НИПИ Газпереработки, г. Краснодар). На рисунке 2.1.1 изображен график зависимости оптической плотности МЖ от длины волны падающего света. При длине волны лазерного излучения 633 нм слой магнитной жидкости толщиной 1 мм при концентрации магнитных наночастиц в 10% является практически непрозрачным. Так как размеры капель эмульсии превосходят размеры наночастиц магнетита, то далее будем считать, что магнитная фаза является сплошной средой и для описания ее свойств будут, как правило, использоваться эффективные значения магнитной восприимчивости, вязкости, диэлектрической проницаемости, коэффициентов преломления и поглощения и др.

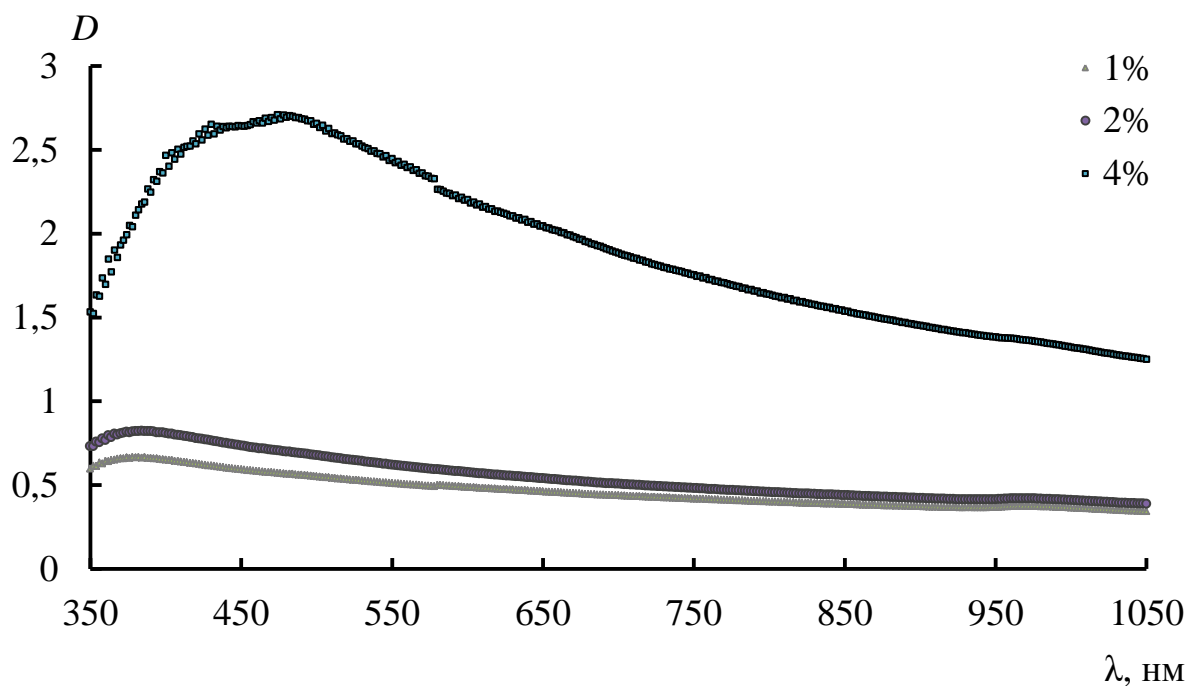


Рисунок 2.1.1 – Зависимость оптической плотности образца МЖ от длины волны проходящего света при различных объемных концентрациях

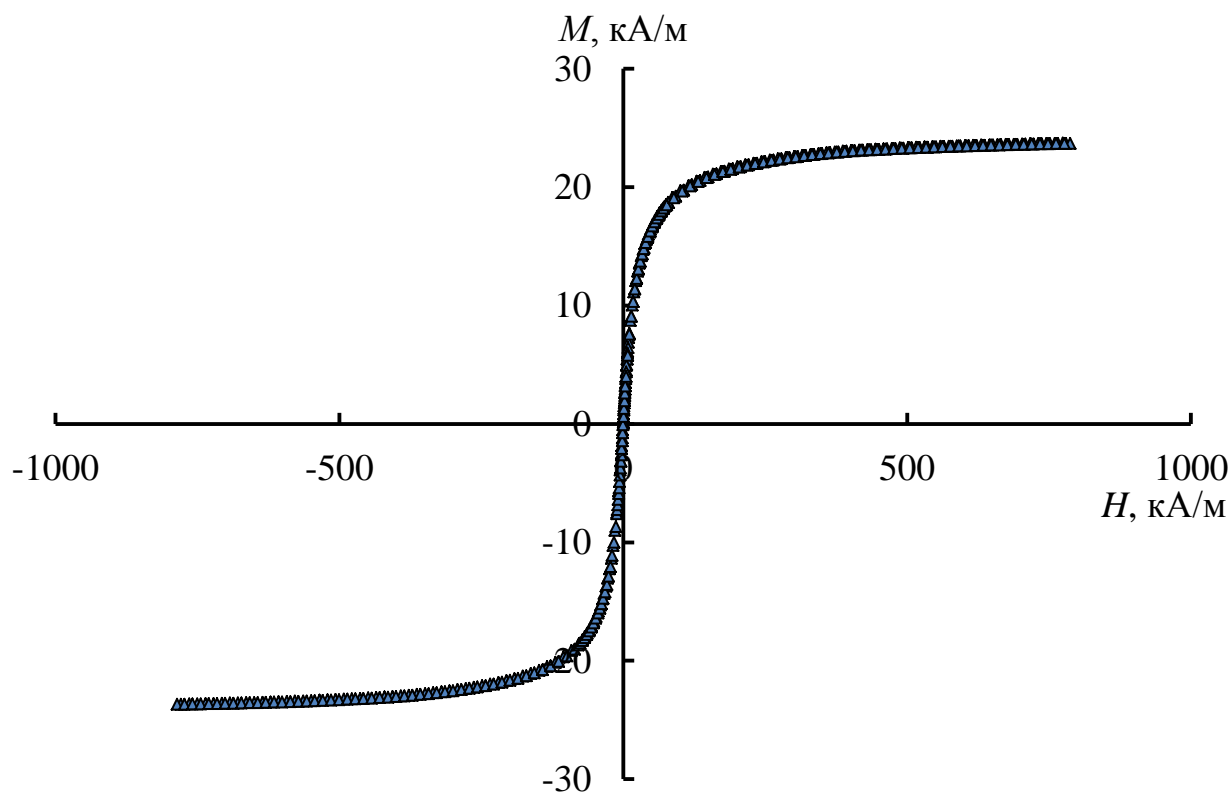


Рисунок 2.1.2 – Зависимость намагниченности образца МЖ от напряженности внешнего магнитного поля

Магнитная восприимчивость магнитной жидкости была получена с помощью измерений на вибрационном магнетометре Lake Shore Cryotronics VSM 7410-S. Экспериментальный график зависимости намагниченности образца от напряженности поля представлен на рисунке 2.1.2. Из начального линейного участка графика была определена начальная магнитная восприимчивость образца при комнатной температуре $\chi \approx 1,5$ и намагниченность насыщения $M_s = 24,4$ кА/м.

Эмульсии с высоким межфазным натяжением синтезировались путем ультразвукового диспергирования МЖ в воде с добавлением небольшого количества анионного поверхностно активного вещества (ПАВ) - лаурилсульфата натрия для увеличения агрегативной устойчивости. Сначала в предварительно разогретой для лучшего растворения воде размещивалось необходимое количество ПАВ, объемная концентрация которого не превышала 0,5%. Затем в смесь через капилляр вводилась магнитная жидкость и механически перемешивалась до получения грубодисперсной эмульсии. Далее смесь повторно пропускалась через капилляр под давлением, после чего подвергалась действию ультразвука в течение 30-60 минут. В результате этих манипуляций часть капель разбивалась до необходимого размера, а сама эмульсия визуально становилась более однородной. Для отделения крупных частиц производилась сепарация в неоднородном магнитном поле постоянного магнита. Крупные капли оседали на дно и через 5-10 секунд образец сливался в чистую ёмкость. В результате получалась мелкодисперсная эмульсия капель МЖ с размером микрокапель 100-200 нм. Так как полностью избавиться от крупных капель не представлялось возможным, то образец содержал крупные капли размером более 1 мкм, но их доля составляла не более 5%, что подтверждается данными оптической микроскопии и динамического рассеяния света. Было получено несколько образцов магнитной эмульсии на водной основе с объемной концентрацией МЖ от 2% до 10%.

В первом приближении, такую магнитную эмульсию можно рассматривать как систему равномерно распределённых по всему объёму немагнитной среды непрозрачных сфер, не имеющих магнитного момента в отсутствие поля. Межфазное натяжение на границе МЖ-вода порядка 50 мН/м позволяет считать капли МЖ сферическими даже при воздействии магнитного поля большой напряженности, что подтверждается оптическими наблюдениями в микроскоп. На рисунке 2.1.3 изображена микрофотография исследуемого образца магнитной эмульсии с концентрацией капель 10%. Размер капель определялся методикой изготовления эмульсии и состоял из 2 типов капель: маленьких капель со средним радиусом 110 нм и более крупной группы капель с размером 10 мкм. Разброс размеров фракций составлял 50-350 нм и более 5 мкм соответственно. На рисунке 2.1.4 представлена гистограмма распределения магнитных капель по размерам, полученная по данным динамического рассеяния света.

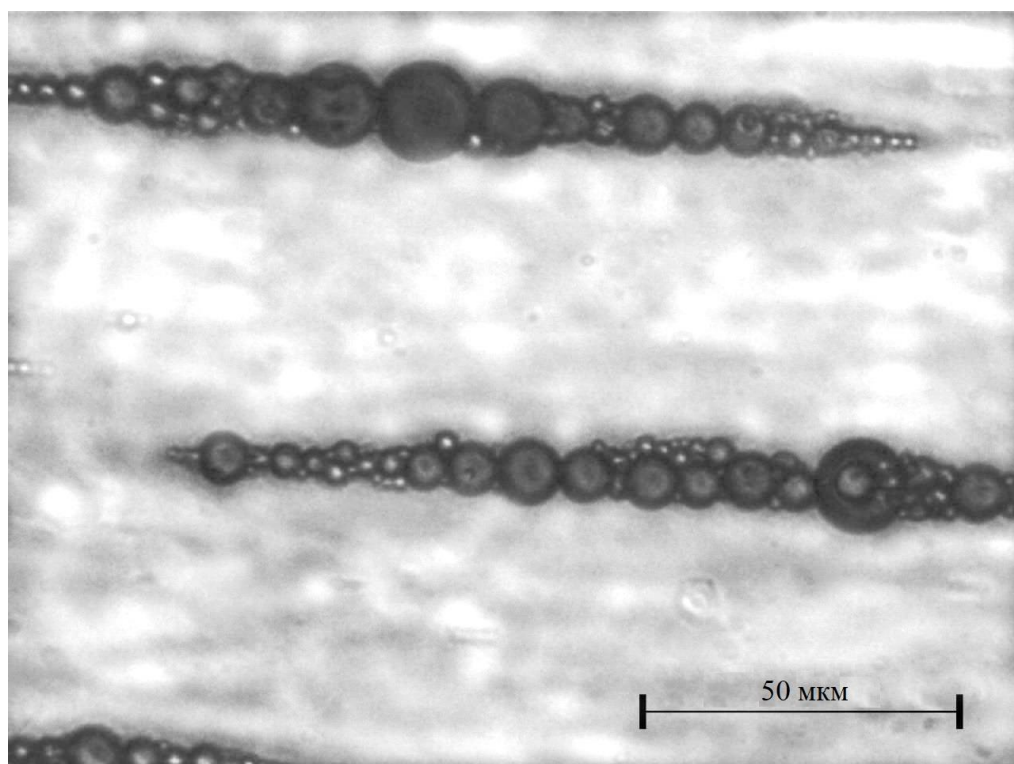


Рисунок 2.1.3 – Микрофотография эмульсии на водной основе магнитном поле

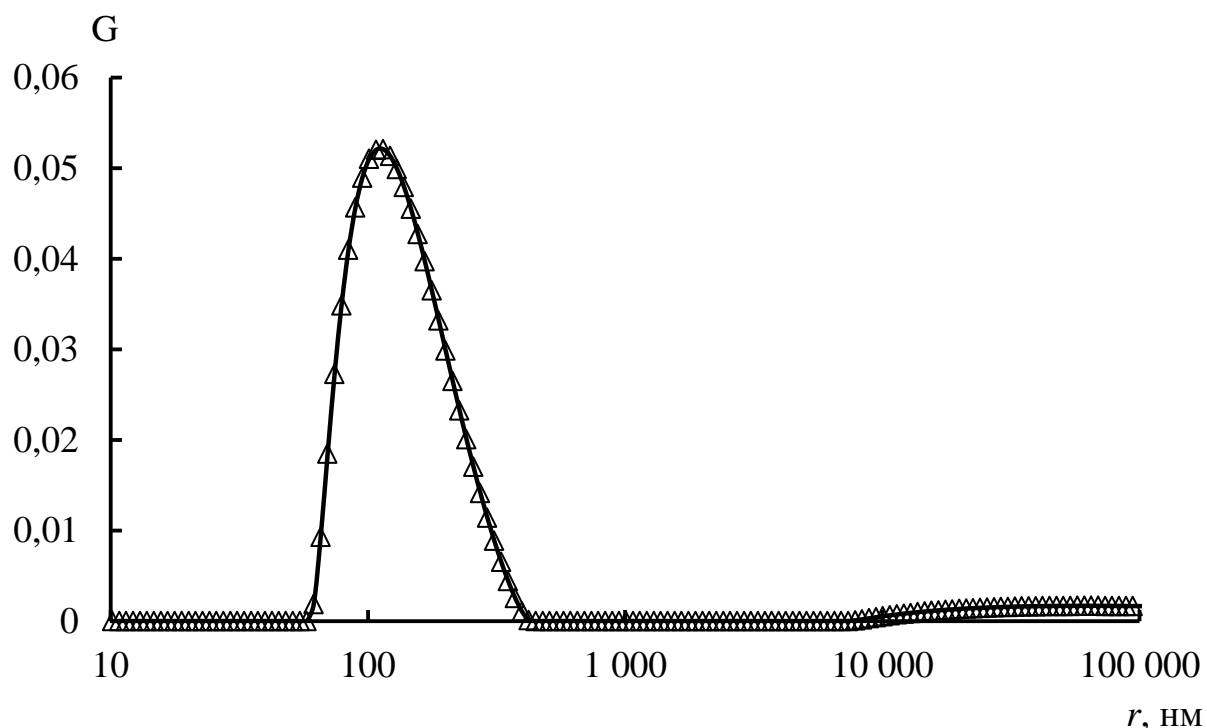
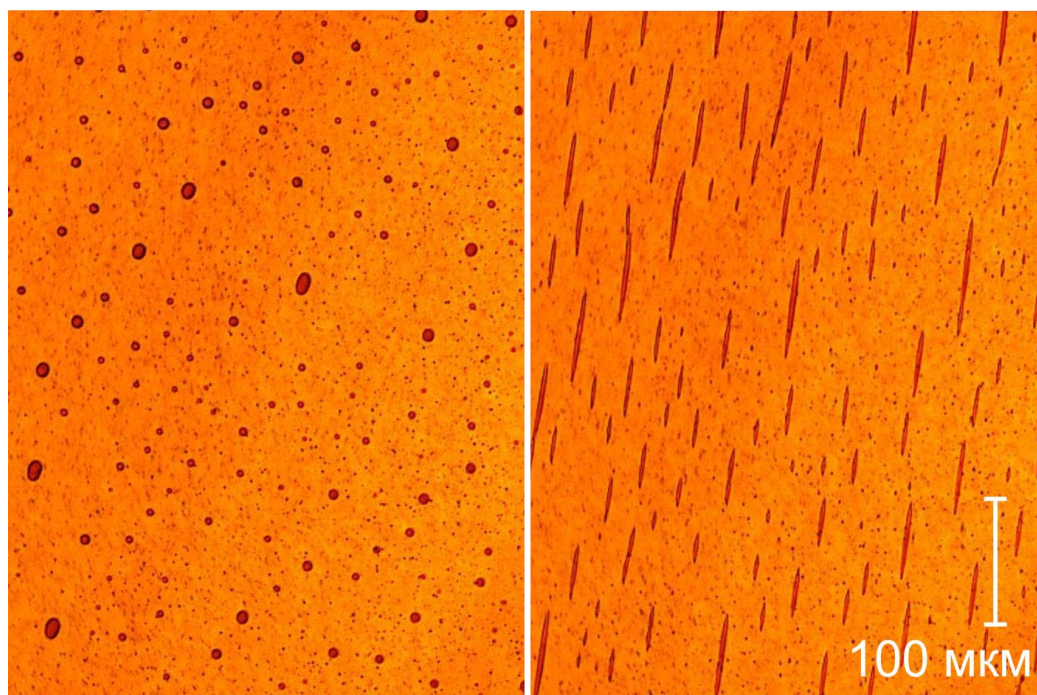


Рисунок 2.1.4 – Распределение капель эмульсии на водной основе по размеру, построенное на основе метода динамического рассеяния света

Эмульсии с низким межфазным натяжением получались следующим образом. Условием устойчивости таких систем является близость веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды по плотности и химическому составу, а также плохая растворимость одного в другом. Магнитные эмульсии с каплями магнитной жидкости в авиационном масле гидросистем (АМГ-10) были впервые получены проф. Ю.И. Диканским [171]. Несмотря на то, что обе среды представляют собой углеводороды – продукты переработки нефти, практика показала, что керосин слабо растворяется в масле АМГ при комнатной температуре, и это позволяет получать достаточно устойчивые эмульсии с необычной структурой «масло в масле». Плотность масла АМГ-10 составляла 840 кг/м^3 , а динамическая вязкость $\eta=14,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Эмульсия готовилась путем продавливания МЖ через капилляр в масло с последующим механическим перемешиванием.



А

Б

Рисунок 2.1.5 –Микрофотография магнитной эмульсии на масляной основе
(А) без и (Б) под воздействием магнитного поля

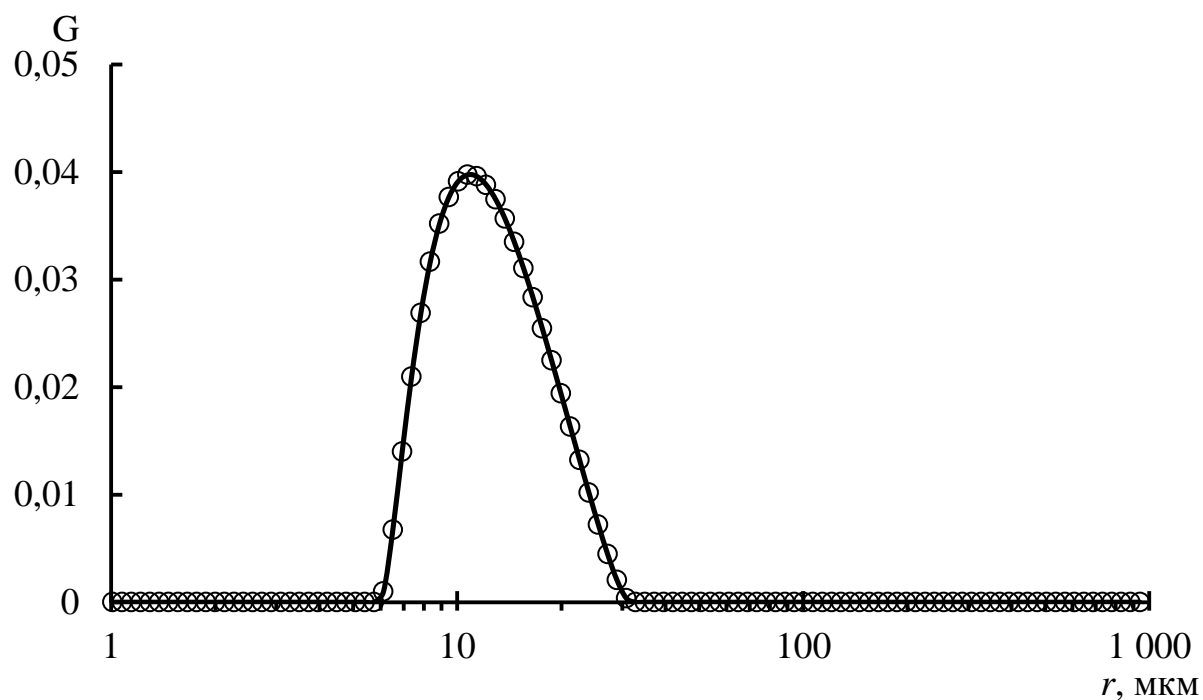


Рисунок 2.1.6 –Распределение капель эмульсии на масляной основе по
размеру, построенное на основе метода динамического рассеяния света

Достаточная агрегативная устойчивость достигалась в значительной степени за счет вязкости масла, присадок в масле и близости значений

плотности масла и МЖ, вследствие чего введение дополнительных ПАВ было нецелесообразным. Итоговая объемная концентрация МЖ в образцах была в пределах 10-15%, а размер капель находился в пределах 6-30 мкм. Распределение по размерам представлено на рисунке 2.1.6. Как видно, размер капель эмульсии на основе АМГ-10 на порядок превосходит размеры капель в эмульсиях на водной основе. Однако, как будет показано далее в главе 3, в эмульсиях с низким межфазным натяжением размер капель может меняться, что существенно влияет на их оптические свойства.

Таблица 1 – Физико-химические свойства образцов

Дисперсная фаза	МЖ на керосиновой основе Объемная концентрация магнитной фазы $C_v \approx 6\%$ Плотность $\rho = 1135 \text{ кг/м}^3$ Магнитная восприимчивость $\chi = 1,5$ Показатель преломления $\tilde{n} = 1,53-0,02i$	
Дисперсионная среда	Дистиллированная вода	Авиационное масло гидросистем АМГ-10
Показатель преломления среды	1,33	1,48
Межфазное натяжение	$\approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$	$\approx 10^{-6} \text{ Н/м}$
Стабилизатор	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ Лаурилсульфат натрия	отсутствует
Структурные изменения в магнитном поле	Капли образуют цепочки сферических капель. Капли практически не деформируются	Капли вытягиваются в длинные, тонкие иглы. Легко объединяются между собой.
Размер капель	>95% - 100-200 нм <5% - более 1 мкм	6-30 мкм

2.2. Методика измерения оптических свойств магнитных эмульсий

Для исследований важно было знать физические свойства исходных МЖ и полученных эмульсий, такие как распределение по размеру частиц магнетита в МЖ, распределение по размерам капель в эмульсиях, индикатрисы рассеяния и спектры пропускания полученных образцов. Для получения распределений по размерам мы использовали Photocore Complex (Рис.2.2.1), позволяющий исследовать образцы методом динамического рассеяния света. Лазер прибора излучает свет длиной волны 650 нм, который падает на цилиндрическую кювету. Кювета находится в термостате, на оси которого перемещается фотодиод с возможностью автокорреляционных измерений с точностью до 10 нс на углах рассеяния от 10° до 150° для определения распределения капель по размерам в магнитных эмульсиях. Кроме того, возможность измерений на больших углах рассеяния позволила исследовать по обратному рассеянию распределение размеров наночастиц в МЖ, которое затруднительно исследовать другими методами из-за высокой концентрации образца.

Суть метода основана на связи коэффициента броуновской диффузии и размера частицы (уравнение Эйнштейна-Стокса) и описана нами ранее в п. 1.2. При расчетах распределения микрокапель эмульсии по размерам было учтено, что в капли являются жидкими и имеют некоторую конечную вязкость, отличную от вязкости окружающей среды. Учет этого производился при помощи использования уравнения Адамара-Рыбчинского [179]. В этом случае выражение для коэффициента диффузии микрокапли приобретает вид:

$$D_t = \frac{kT}{2\pi r \eta_{cp} \frac{2\eta_{cp} + 3\eta_{\phi}}{\eta_{cp} + \eta_{\phi}}} \quad (2.1)$$

здесь, η_{cp} и η_{ϕ} - вязкость дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно. Из уравнения видно, что в случае твердых частиц (т.е. $\frac{\eta_{\phi}}{\eta_{cp}} \gg 1$) уравнение переходит в классическое уравнение Эйнштейна-Стокса (1.32).

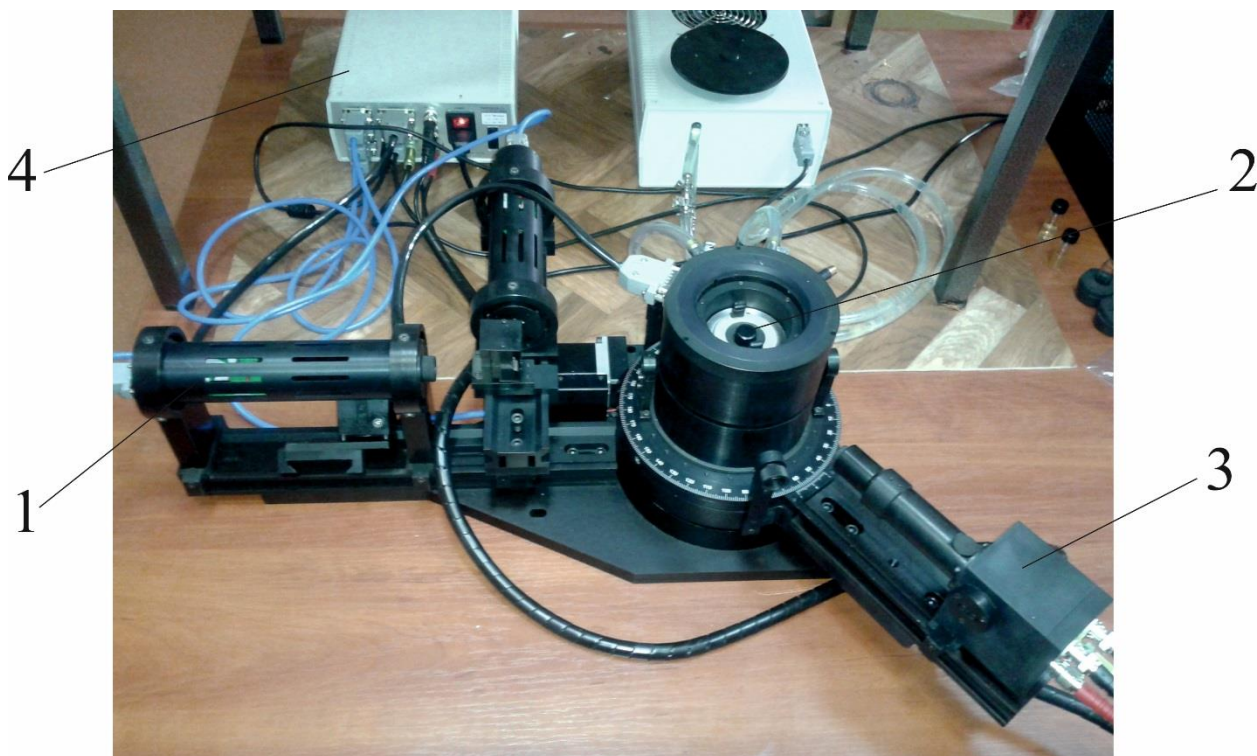


Рисунок 2.2.1 – Спектрометр динамического и статистического рассеяния света PhotocorComplex (1 – лазер, 2 – образец, 3 – фотоумножитель, 4 – цифровой коррелятор)

На рисунке 2.2.2 изображено распределение по размерам в образцах эмульсии на водной и масляной основах с учетом поправки Адамара-Рыбчинского. Размеры капель в эмульсии на АМГ-10 имеют одну фракцию и лежат в пределах 5-20 мкм, тогда как капли эмульсии на водной основе состояли из двух фракций – маленькие капли размером 50-400 нм и небольшое количество (менее 5% объемной концентрации) более крупных капель размером более 10 мкм.

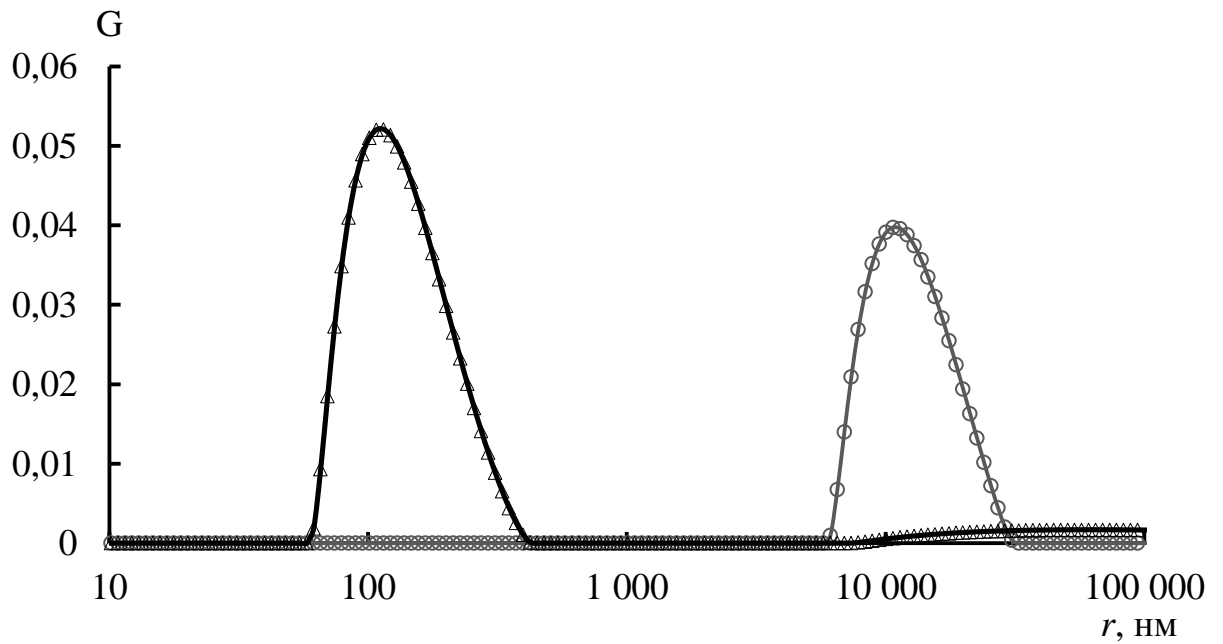


Рисунок 2.2.2 – Распределение капель по размеру эмульсии на основе воды (слева) и АМГ-10 (справа) в зависимости от их вклада в рассеяние

Для определения оптической плотности образцов и исходных жидкостей использовался спектральный эллисометрический комплекс «Эллипс-1891» (Рис. 2.2.3) в режиме спектрофотометра, позволявший проводить измерения в диапазоне длин волн 350-1050 нм. Установка состоит из источника света с монохроматором, столика для ячейки с образцом и датчика, регистрирующего интенсивность проходящего света.

Известно [142], что интенсивность света проходящего света I в слабо концентрированных системах подчиняется уже упомянутому нами ранее закону Бугера-Ламберта-Берра:

$$I = I_0 e^{-\sigma n l}, \quad (2.2)$$

где σ – сечение ослабления света (сумма сечений поглощения и рассеяния), n – концентрация частиц, l – толщина слоя.



Рисунок 2.2.3 – Быстродействующий спектральный эллипсометр
ЭЛЛИПС-1891

Логарифм отношения интенсивностей есть оптическая плотность данной системы:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = 0.43\sigma nl \quad (2.3)$$

Так как сечение ослабления сложным образом зависит от размера частиц, то оптическая плотность системы также зависит от размера частиц и их концентрации в образце.

Для экспериментального измерения оптической плотности, образцом эмульсии заполняли прямоугольную ячейку из кварцевого стекла с зазором между ними 1 мм. Зависимость $D(\lambda)$ рассчитывалась автоматически с помощью программного обеспечения прибора. На рисунке 2.2.4 изображены кривые оптической плотности образцов эмульсии с высоким (А) и низким (Б) межфазным натяжением в кювете с оптической толщиной образца в 1мм. Как следует из графика, обе зависимости имеют максимум в коротковолновой области видимого спектра излучения, а при освещении длиной волны 633 нм

(длина волны лазера используемого при магнитооптических исследованиях) оптическая плотность имеет значение 1,1 для водной эмульсии и 1,2 для эмульсии на основе АМГ-10.

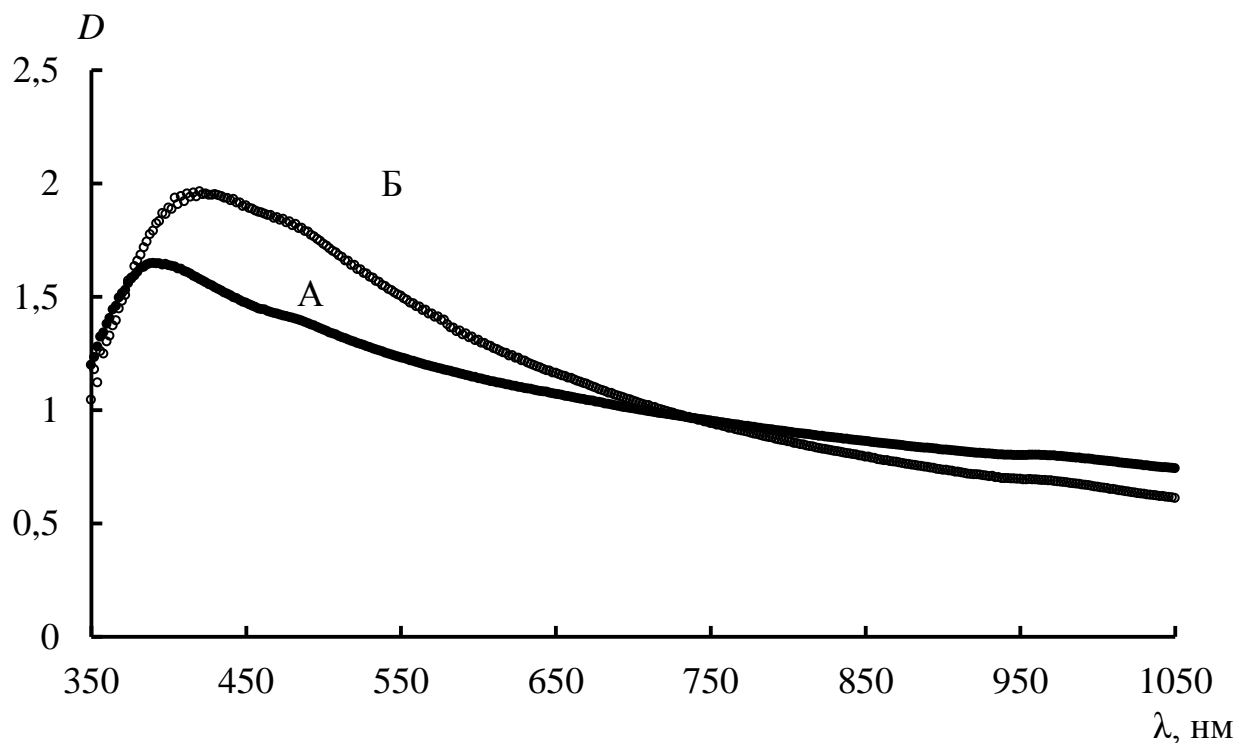


Рисунок 2.2.4 – Спектры оптической плотности магнитных эмульсий на основе воды (А) и масла АМГ-10 (Б)

2.3. Экспериментальная установка для исследования оптических эффектов в магнитных эмульсиях при воздействии магнитного поля

Как мы указывали ранее, в дисперсных системах при воздействии внешних полей наблюдается целый ряд оптических эффектов, в т.ч. двойное лучепреломление, дихроизм, индуцированное изменение прозрачности, поворот плоскости поляризации света, изменение интенсивности рассеянного света и др. Для того, чтобы определить какой из оптических эффектов

является наиболее предпочтительным для изучения в магнитных эмульсиях, мы провели тестовые исследования оптических эффектов.

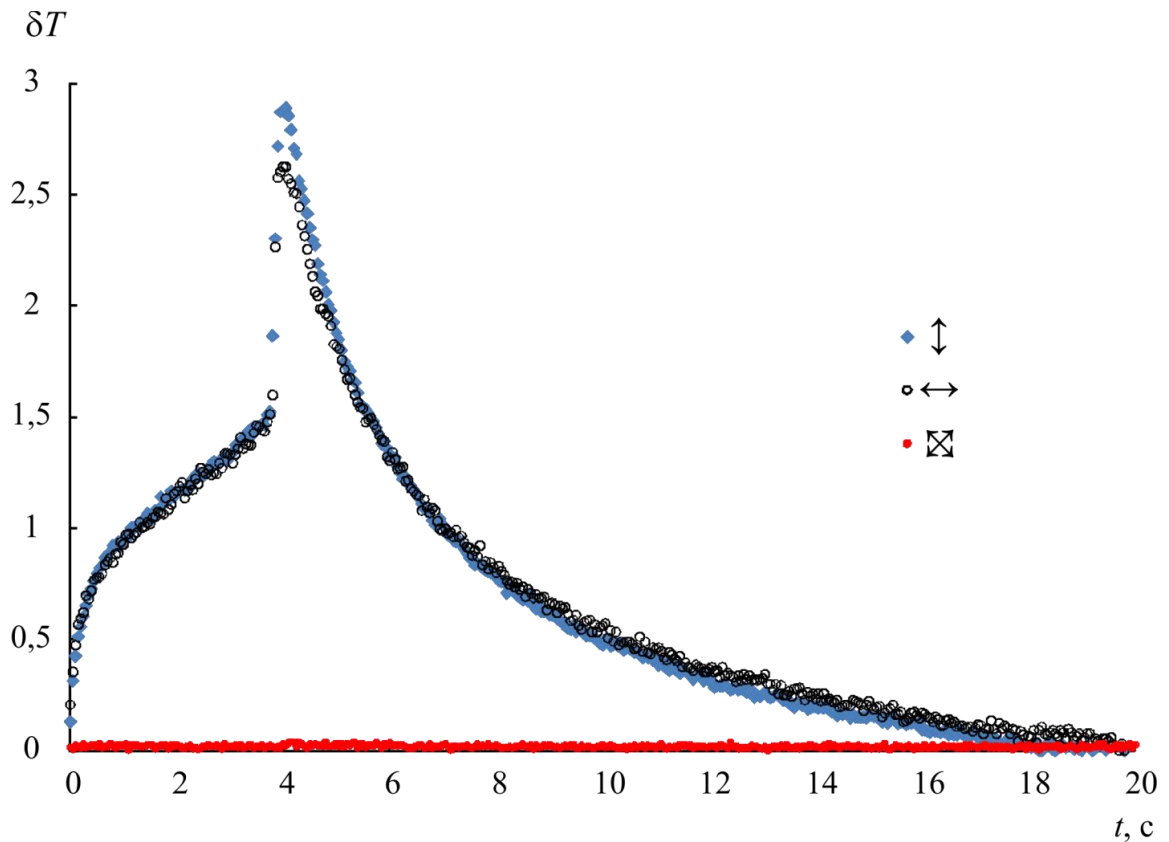


Рисунок 2.3.1. – Магнитооптические отклики в эмульсии на водной основе при различных поляризациях падающего света

На рисунке 2.3.1 изображены проведенные измерения магнитооптического эффекта в эмульсии на водной основе при вертикальной и горизонтальной поляризациях падающего света, а также при регистрации сигнала в скрещенных поляризаторе и анализаторе. Отличий в отклике системы в поле напряженностью $H=6$ кА/м при вертикальной и горизонтальной поляризациях света не обнаружено в пределах ошибок измерений. При этом в скрещенных поляроидах регистрация сигнал на фоне шумов не регистрируется. Аналогичные исследования были проведены и для эмульсии на основе АМГ-10, в которой размер капель значительно больше. Таким образом, проведение тестовых исследований оптических эффектов в магнитных эмульсиях показало, что магнитооптический эффект в магнитных

эмульсиях нечувствителен к поляризации падающего света. Проведение экспериментов в скрещенных поляроидах показало, что ДЛП и дихроизм в магнитных эмульсиях не могут быть зарегистрированы доступными нам методами. При этом наиболее выраженными эффектами оказались индуцированное изменение прозрачности и эффект дифракционного малоуглового рассеяния света. Они могут быть зарегистрированы с хорошей достоверностью. Поэтому изучение особенностей ориентационного и структурного упорядочения в эмульсиях исследовалось по данным исследований именно этих магнитооптических эффектов.

Для исследований особенностей светопропускания в магнитном поле в магнитных эмульсиях использовалась следующая установка (рис. 2.3.2). Исследуемый образец помещался в прямоугольную ячейку из кварцевого стекла с размерами 20x30 мм различной толщины, подбираемой опытным путём для наилучшего соотношения сигнал/шум. Ячейка устанавливалась на немагнитный столик в области однородного поля катушек Гельмгольца, которые в свою очередь были установлены на поворотном основании. Луч гелий-неонового лазера ГН-2П с длиной волны 633 нм проходил через ячейку с образцом и регистрировался фотоумножителем ФЭУ-27. Между ячейкой и датчиком располагалась линза на двойном фокусном расстоянии от кюветы и входного окна фотоумножителя. Сбор данных с ФЭУ на компьютер осуществлялся цифровым осциллографом AURIS B-423 (полоса пропускания входного тракта до 150 МГц, входное сопротивление 1 МОм, вертикальное разрешение - 10 бит, основная погрешность - $\pm 1\%$), визуальный контроль сигнала осуществлялся при помощи электронного осциллографа Instek GDS-6032. Ток в катушках создавался источником АКТАКОМ АТН-2335 с компьютерным управлением, что позволяло проводить измерения в полях напряженностью до 9 кА/м, а задержка включения-выключения поля составляла менее 0,1 с. В зависимости от условий эксперимента, интенсивность света лазера, при необходимости,

уменьшалась с помощью нейтральных фильтров НС-8 толщиной 1, 3 или 5 мм.

При проведении экспериментов абсолютная погрешность измерений на фотоумножителе не превышала 20 мВ, что при значении сигнала более 1 В позволяет утверждать, что относительная погрешность магнитооптических измерений не превышала 2%.

Как известно, светопропускание определяется как отношение интенсивности прошедшего света I_0 к интенсивности падающего I_o^i :

$$T = \frac{I_0}{I_o^i}. \quad (2.4)$$

Под действием поля интенсивность прошедшего света менялась. Она определялась как I_H и ей соответствовал коэффициент светопропускания T_H :

$$T_H = \frac{I_H}{I_o^i}. \quad (2.5)$$

Для оценки величины магнитооптического эффекта и удобства представления результатов эксперимента использовался параметр изменения коэффициента светопропускания, который определялся в виде:

$$\delta T = \frac{T_H - T_0}{T_0} = \frac{T_H}{T_0} - 1 = \frac{I_H}{I_0} - 1. \quad (2.6)$$

Кроме этого, в расчётах использовалась известная величина оптической плотности D , которая определяется как логарифм отношения падающего света I_o^i к интенсивности прошедшего I_0 . Проводя аналогичные преобразования можно получить величину изменения оптической плотности:

$$\delta D = \frac{D_H - D_0}{D_0} = \frac{D_H}{D_0} - 1, \quad (2.7)$$

где D_H – оптическая плотность образца в магнитном поле, а D_0 – без воздействия поля.

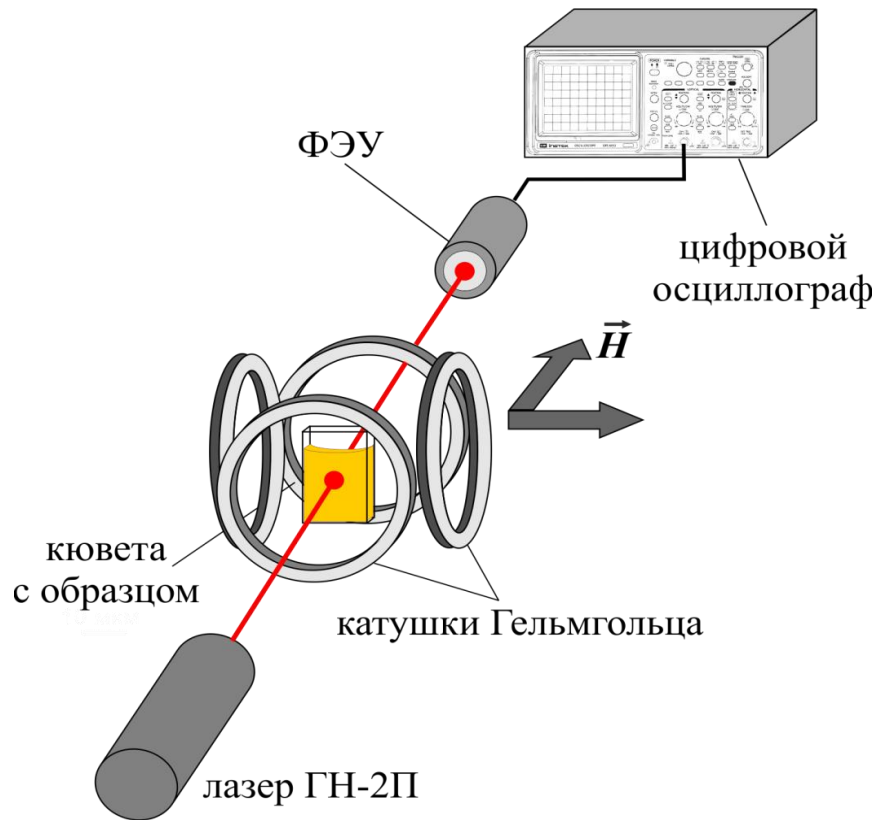


Рисунок 2.3.2 – Схематичное изображение установки для магнитооптических измерений

Если учитывать, что

$$D_H - D_0 = \lg I_0^i - \lg I_H - \lg I_0^i + \lg I_0 = \lg \frac{I_0}{I_H}, \quad (2.8)$$

можно получить связь между параметрами δD и δT :

$$\delta D = \frac{1}{D_0} \lg \frac{I_0}{I_H} = \frac{1}{D_0} \lg \frac{1}{\delta T + 1}. \quad (2.9)$$

В работах Н.Г. Хлебцова [202,203] этот параметр является ключевым для описания ориентационного эффекта изменения прозрачности в дисперсных системах (ориентационного турбидиметрического эффекта). Он удобен, в том числе и тем, что при неизменной концентрации частиц определяется только соотношением сечений ослабления света вследствие ориентации частиц полем или, как в нашем случае, вытяжением микрокапель вдоль направления поля:

$$\delta D = \frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}. \quad (2.10)$$

Параметры δD и δT имеют противоположные знаки, т.е. при увеличении прозрачности системы в поле $\delta T > 0$, $\delta D < 0$, а при уменьшении – $\delta T < 0$, $\delta D > 0$. На рис. 2.3.3 показаны сигналы δT и δD в магнитной эмульсии на водной основе в импульсном магнитном поле.

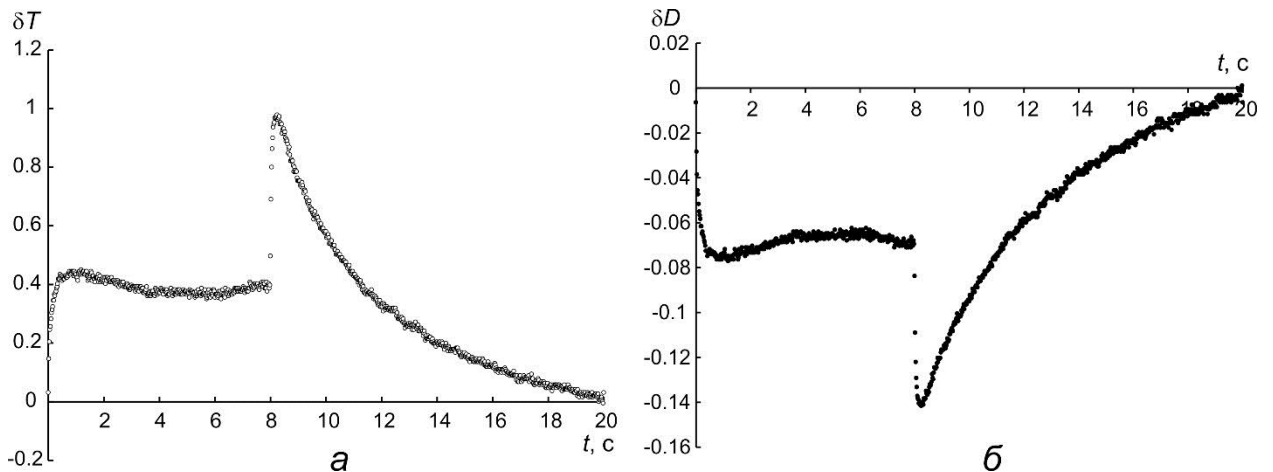


Рисунок 2.3.3 – Магнитооптические сигналы относительного изменения прозрачности δT (а) и оптической плотности δD (б) в импульсном магнитном поле в эмульсии на водной основе.

2.4. Экспериментальная установка для исследования оптических эффектов в магнитном поле методом вращающейся кюветы

Исследования дифракционного рассеяния в эмульсиях в магнитном поле и сдвиговом течении проводились на установке, собранной согласно методу вращающейся кюветы, считающемуся одним из классических для такого типа экспериментов. Суть метода состоит в том, чтобы поместить кювету с образцом в постоянное однородное магнитное поле и добиться появления дифракционной полосы, связанной с появлением в эмульсии

ориентированной структуры. Далее, кювета приводится во вращение, создавая тем самым движение дисперсионной среды образца, которое в свою очередь будет увлекать за собой образовавшиеся структуры. При этом магнитные силы будут стремиться удержать прежнее состояние ориентированной системы. Действие на систему двух сил со стороны магнитного поля и вращающейся жидкости приведёт к тому, что новое равновесное положение будет находиться под углом к первоначальному. Визуально это будет выглядеть как поворот дифракционной полосы на экране на некоторый угол.

Экспериментальная установка для исследования эффекта дифракционного рассеяния в эмульсиях под действием магнитного и гидродинамического полей изображена на рис 2.4.1. Она состояла из того же гелий-неонового лазера с длиной волны излучения 633 нм, кюветы с образцом в зоне однородного поля катушек Гельмгольца и белого экрана для наблюдения дифракционного рассеяния света. Изображение регистрировалось КМОП-матрицей фотоаппарата с разрешением 4272×2848 пкс. Выдержка фотографирования составляла не более $1/50$ секунды. Кювета для образца представляла собой два круглых тонких стекла с фторопластовой пластинкой-прокладкой между ними толщиной 1 мм. Кювета была закреплена на немагнитной трубке в области однородного поля катушек, приводимой во вращение электродвигателем постоянного тока с помощью ременной передачи. Диапазон доступных частот вращения составил 10 – 200 об/мин. Трубка с кюветой устанавливалась так, чтобы её ось совпадала с лучом лазера. Ток в цепи катушек создавался источником питания АКТАКОМ АТН-2335 и управлялся с компьютера, что дало возможность проводить измерения в полях напряженностью до 9 кА/м.

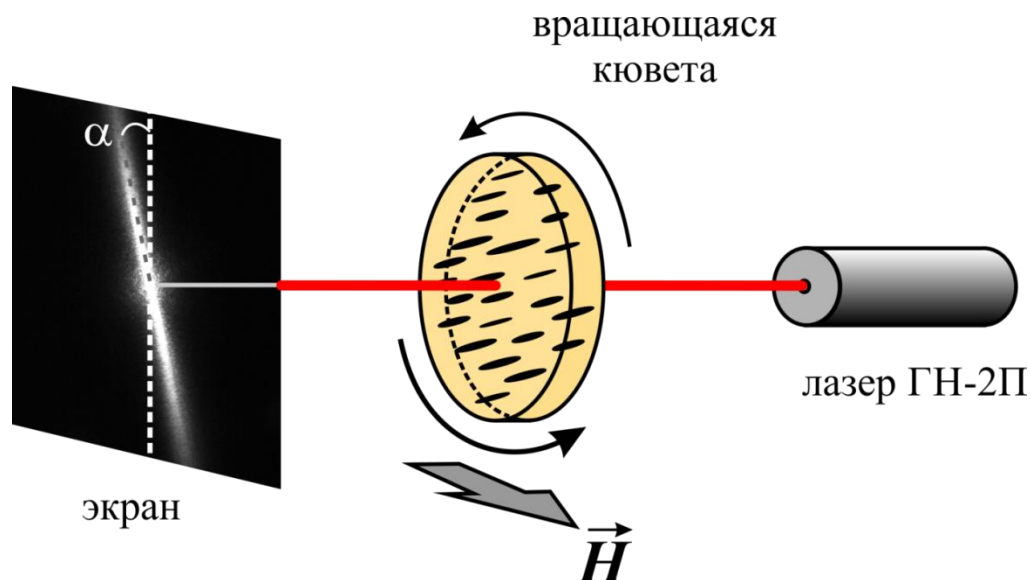


Рисунок 2.4.1 – Схематическое изображение установки для исследований по методу вращающейся кюветы

2.5. Методика обработки изображений дифракционной картины

Для эмульсий с высоким межфазным натяжением в полях небольшой напряжённости (до 5 кА/м) регистрация угла отклонения дифракционной полосы была затруднена. Основной причиной трудностей определения угла являлась выдержка фотографирования: при короткой выдержке полоса была плохо видна, а при увеличении времени выдержки дифракционная картина размывалась из-за вращения кюветы. Для обхода этого ограничения использовалась цифровая постобработка изображений в программном пакете ImageJ.

Первый способ обработки предполагал разложение цветного изображения по цветовой модели RGB (red-green-blue). Так как длина волны лазера 633 нм соответствует красному цвету, то интерес представлял именно красный канал (R). Яркость каждого пикселя обработанного изображения имеет 8 бит информации, то есть $2^8 = 256$ уровней интенсивности (от 0 до 255), где 0 – отсутствие света определённого набора длин волн, а 255 –

максимально возможная яркость пикселя. На изображении это выглядит как картина в градациях серого. Для устранения фоновой засветки мы принимали за уровень черного значения интенсивности от 100 до 199, а за уровень белого - от 200 до 255. При таком способе обработки становилась видна картина из нескольких вытянутых эллипсоидов, которые напоминают дифракционную картину на эллиптическом препятствии или отверстии.

Второй способ обработки даёт схожие результаты, однако он предпочтительней, так как не требует настройки выбора значений какие пиксели считать черными, а какие белыми, поэтому здесь и далее будет использована она. Этот метод раскладывает оригинальное цветное изображение по каналам HSB. Hue (H) – цветовой тон, Saturation (S) – насыщенность, Brightness (B) – яркость. Картина дифракционных колец получалась на двух каналах - цветового тона и яркости, однако так как наилучший результат был на канале тона, то для обработки использовался именно он. На рисунке 2.5.1 представлены фото до обработки (а), и в каналах тона (б), насыщенности (в) и яркости (г).

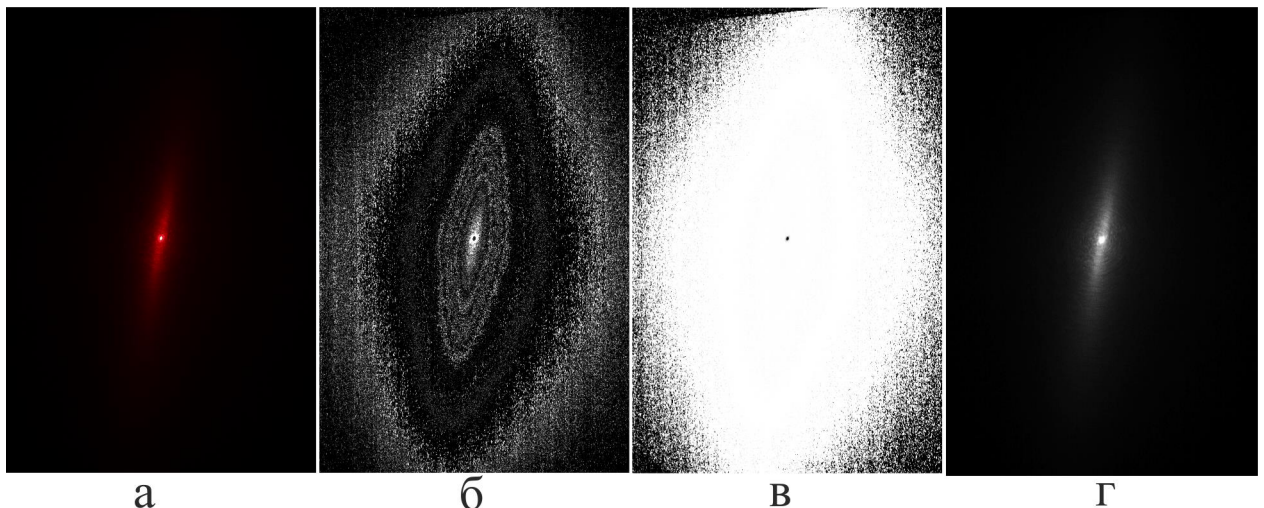


Рисунок 2.5.1 – Пример обработки изображения дифракционной полосы по цветовой модели HSB

Встроенные в программный пакет ImageJ инструменты обработки изображений также позволили построить графики и срезы дифракционных

картин, полученных на экране. На рисунке 2.5.2 представлена одна из полученных таким образом картин рассеяния. По осям X и Y расположены значения пикселей соответствующих какой-то точки на экране, а по оси Z – интенсивность света в конкретной точке экрана, которая выражена в значениях от 0 до 255.

Из таких карт интенсивности были получены и графики интенсивности вдоль и поперек дифракционной полосы для анализа малоуглового дифракционного рассеяния (рис. 2.5.3), которые для удобства представления пересчитывались в индикатрису, т.е. зависимость относительной интенсивности от угла между нормалью к ячейке и лучом рассеянного света.

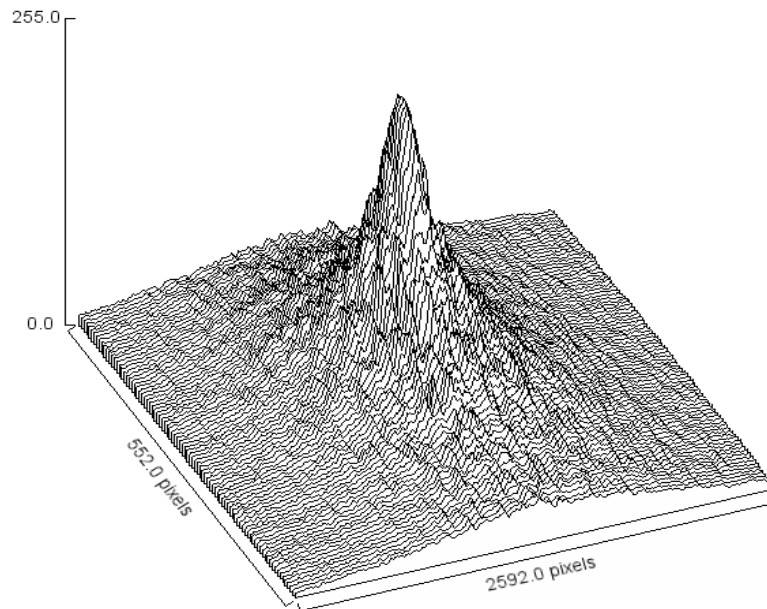


Рисунок 2.5.2 – 3D-диаграмма интенсивности дифракционной картины на экране

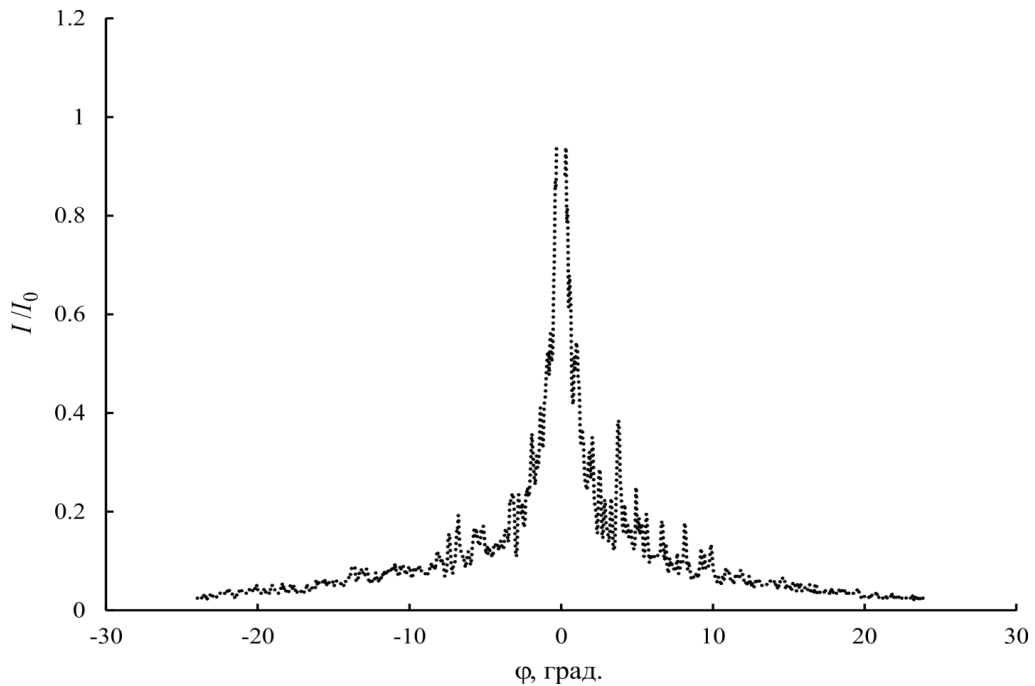


Рисунок 2.5.3 – Профиль интенсивности света вдоль дифракционной полосы

В случае малых полей и больших скоростей вращения дифракционные картины, полученные методом разложения HSB, теряли достаточную для обработки информативность, поэтому использовался другой инструмент обработки изображения – пороговый фильтр Threshold. Он позволяет выделить из фотографии только те пиксели, значение которых имеют определенное значение выше заданного, что позволяет отделить пиксели с низкой яркостью от полностью темных пикселей. Пример использования представлен на рис 2.5.4. Кроме того, так как с помощью этого фильтра отделяются пиксели, имеющие одинаковую яркость, можно использовать полученные изображения для получения информации о соотношении сторон вытянутого эллипсоида в случае эмульсий на основе масла АМГ-10.

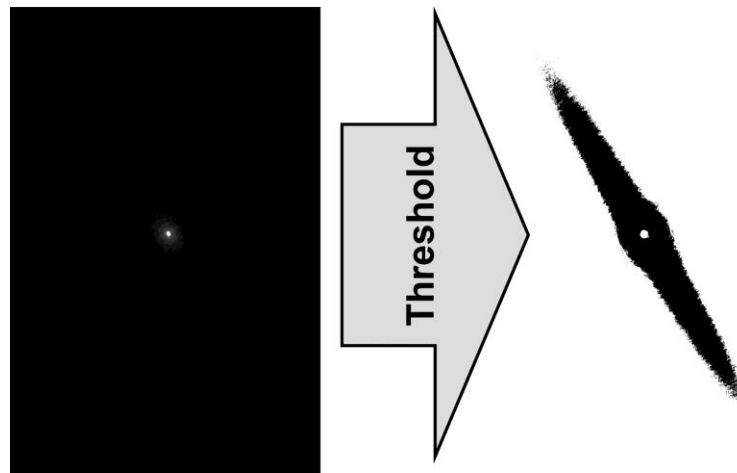


Рисунок 2.5.4 – Пример обработки изображения с помощью фильтра Threshold

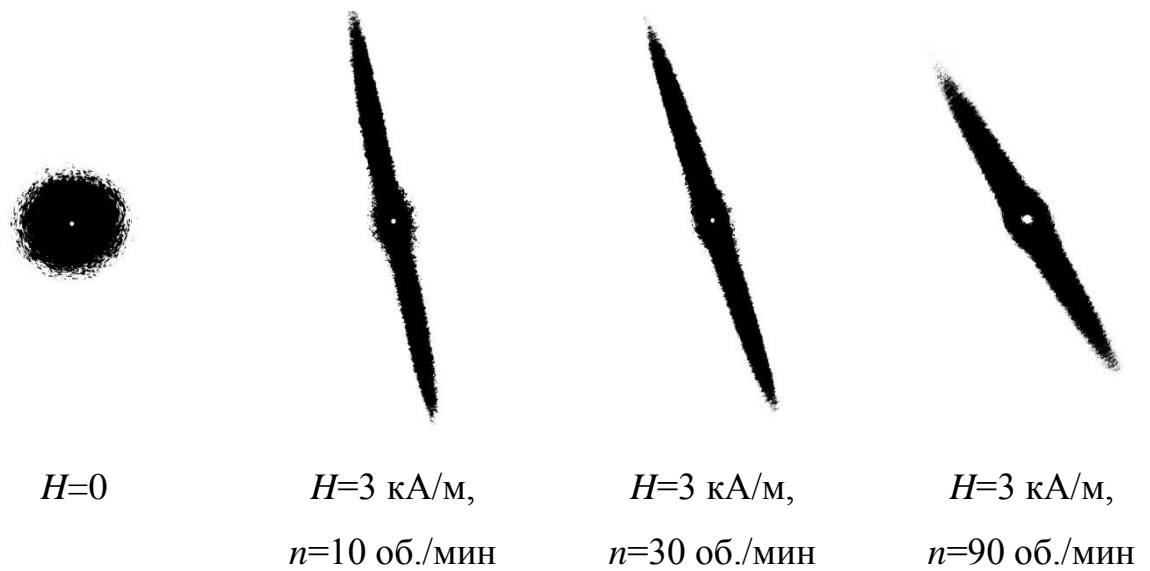


Рисунок 2.5.5 – Примеры дифракционных изображений, полученных с помощью фильтра Threshold

Глава 3. Влияние процессов ориентационного и структурного упорядочения на светопропускание магнитных эмульсий

Известно, что в коллоидных системах с частицами сравнимого с длиной волны света размера, наблюдается изменение интенсивности проходящего света [146,196,202,203]. Так как в магнитных эмульсиях размер микрокапель может быть сравним с длиной волны света, то в таких системах следует ожидать эффект изменения прозрачности под действием поля весьма значительным. Для магнитных жидкостей такой эффект ранее был известен под названием «инверсия экстинкции» [79,139]. Его интерпретацию связывали с нарушением агрегативной устойчивости системы под действием магнитного поля и образованием сравнительно крупных структур из коллоидных частиц. В магнитных эмульсиях на различных основах эффект изменения прозрачности при воздействии поля имеет существенные особенности, связанные с отличиями в физических механизмах оптических эффектов. В настоящей главе мы представляем результаты экспериментальных исследований особенностей эффекта изменения прозрачности магнитных эмульсий на водной основе. Для оценки величины эффекта изменения интенсивности в экспериментальных данных мы использовали относительное изменение светопропускания δT .

Было обнаружено, что длительное воздействие постоянного магнитного поля на образцы магнитных эмульсий приводит к их постепенному расслоению и нарушению устойчивости. Поэтому в экспериментах мы использовали, как правило, импульсные воздействия.

3.1. Влияние магнитного поля на прозрачность магнитных эмульсий с высоким межфазным натяжением

На рисунке 3.1.1 представлены кривые зависимости δT при воздействии импульсного магнитного поля на образец магнитной эмульсии на водной основе в ячейке толщиной 1 мм [126-128]. Длительность воздействия импульса поля сонаправленного с лучом лазера составляла 4 секунды, а промежуток между импульсами - 16 секунд (значения подбирались в ходе эксперимента таким образом, что бы за время действия поля выявить исследуемые зависимости, а после выключения поля прозрачность системы успевала полностью восстановиться). Для удобства описания наблюдаемых изменений выделим несколько областей на графике: нарастание эффекта (I), область насыщения (II) и релаксация после выключения поля (III).

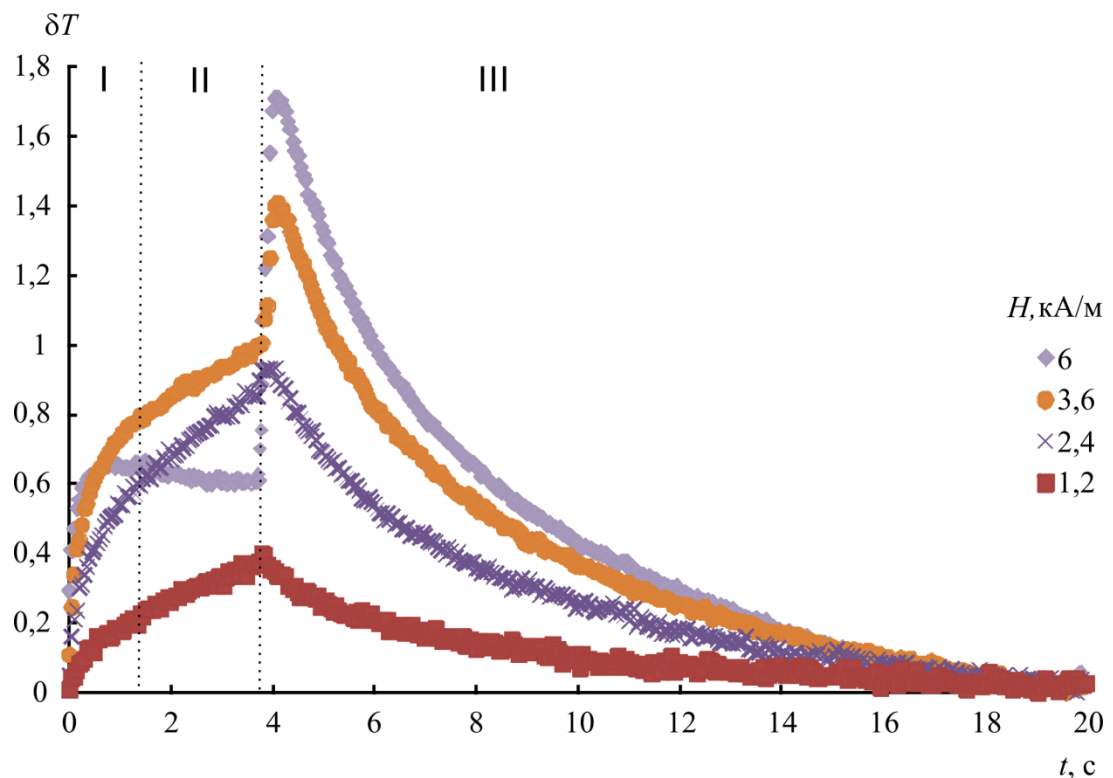


Рисунок 3.1.1 – Изменение светопропускания магнитной эмульсии под воздействием импульсного магнитного поля

Сразу после включения поля наблюдается быстрое нарастание эффекта, величина которого зависит от напряжённости приложенного поля, после которого он переходит в состояние близкое к насыщению. Отметим, что в полях небольшой напряженности начальная скорость изменения наблюдаемого эффекта мала и переход к насыщению практически не заметен, в то время как при больших значениях напряжённости переход более явный и выражается в изменении наклона кривой. При длительном воздействии поля напряженностью свыше 4 кА/м наблюдалось anomальное для магнитооптических исследований поведение зависимости интенсивности от времени в импульсном поле в случае использования более тонких ячеек. После включения поля светопропускание сначала растёт, но быстро выходит на насыщение, а в полях порядка 6 кА/м и более даже уменьшается. Кроме того, было обнаружено, что в тонких ячейках в поперечной конфигурации поля ($\theta=90^\circ$) наблюдается эффект дифракционного рассеяния света, особенности которого будут рассмотрены в главе 4.

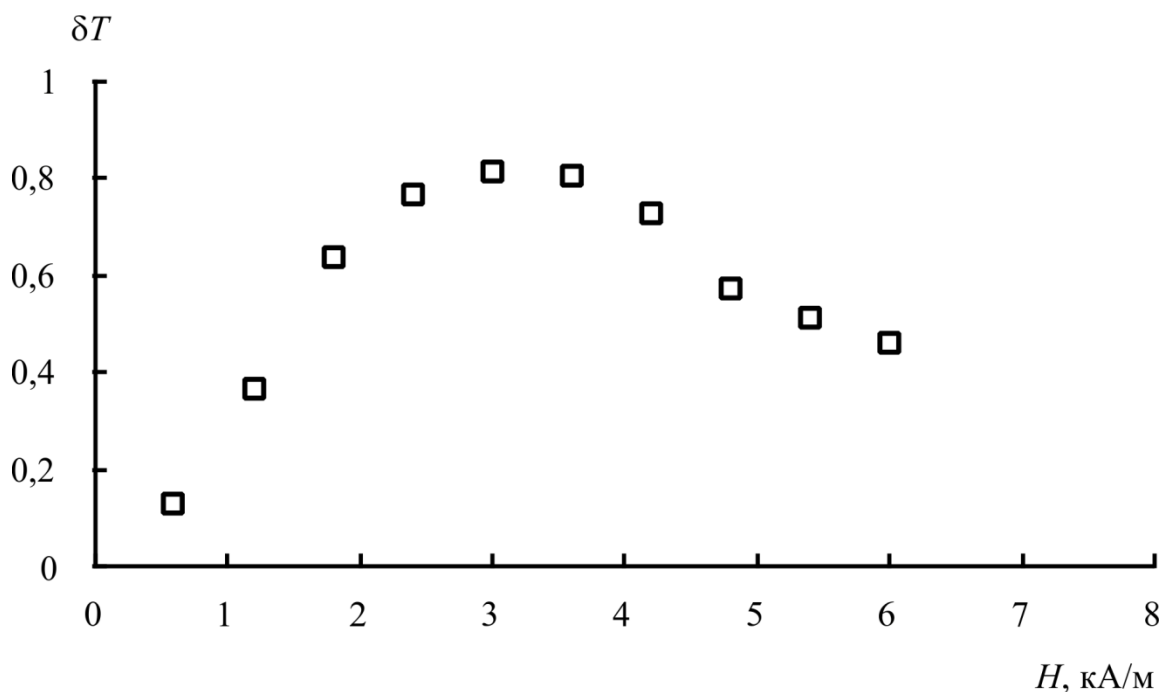


Рисунок 3.1.2 – Полевая зависимость магнитооптического эффекта в состоянии, близком к насыщению (перед выключением импульса поля)

Было обнаружено, что величина изменения светопропускания оказалась зависящей от напряжённости приложенного поля, причём зависимость выражает сильную нелинейность. На рисунке 3.1.2 представлен график полевой зависимости эффекта от напряжённости поля. В случае воздействия сравнительно небольшого по величине напряжённости магнитного поля (до 2,5 кА/м), эффект имеет близкую к линейной зависимость. При дальнейшем увеличении напряжённости наблюдается уменьшение изменения прозрачности. На кривой магнитооптического отклика системы это выглядит как появление выраженного максимума в области (I) и снижение величины сигнала в области (II).

Благодаря использованию поворотного столика для катушек Гельмгольца было возможно исследовать зависимости оптического эффекта от угла между направлением луча света и линиями напряжённости магнитного поля. Эксперимент показал, что наиболее выражен эффект в том случае, когда угол между лучом и полем близок нулю, то есть поле направлено продольно лучу [128]. Экспериментальные результаты в импульсном магнитном поле представлены на рисунке 3.1.3 (длительность импульса 4 секунды, время следования 20 секунд, амплитуда напряжённости поля 6 кА/м)

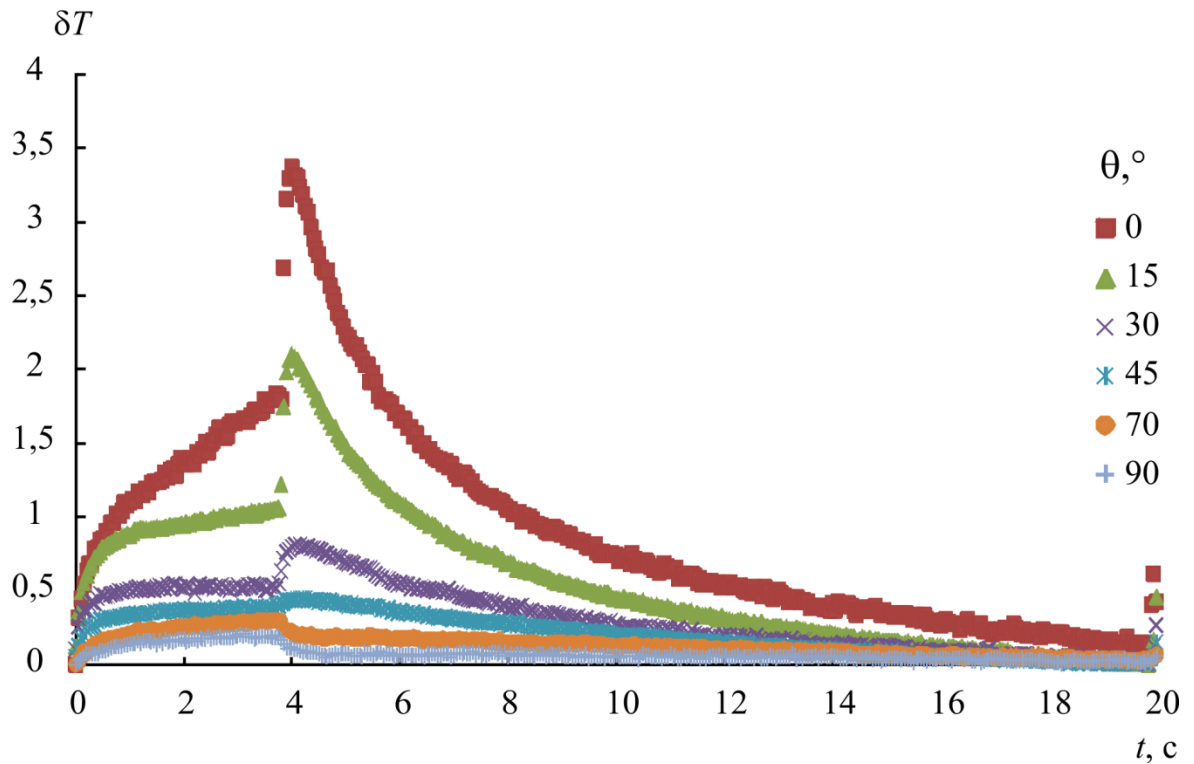


Рисунок 3.1.3 – Изменение светопропускания при различных углах между направлением поля и лучом света

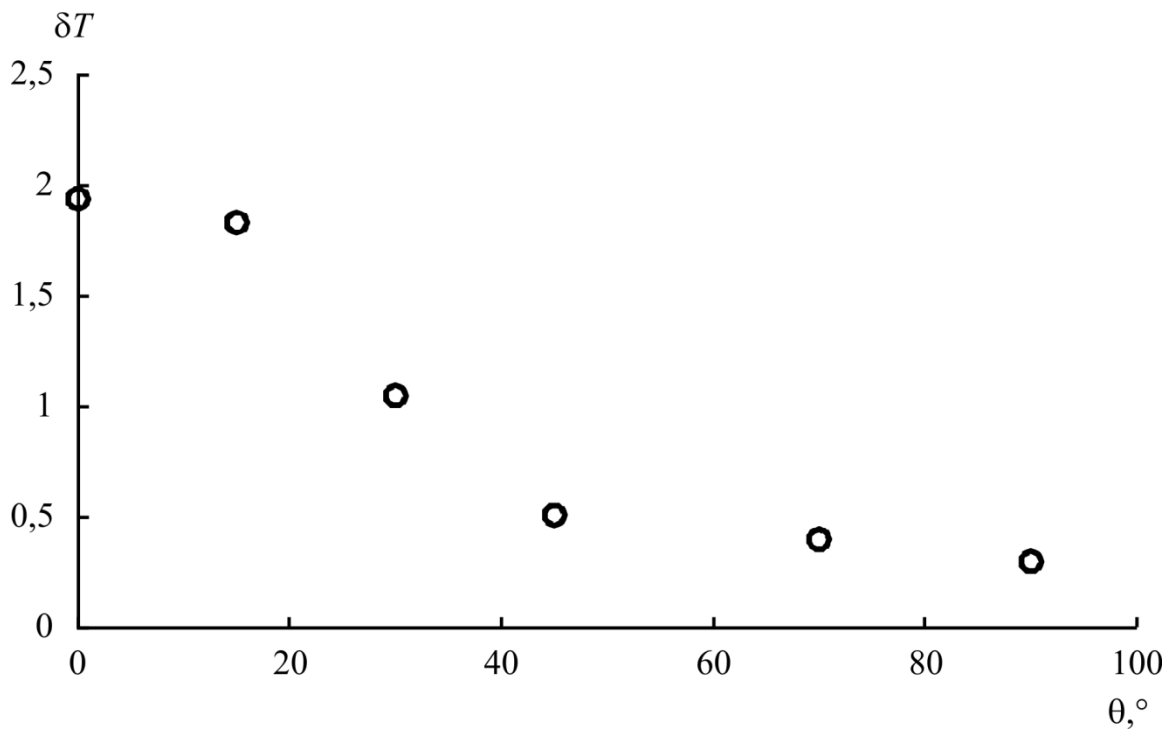


Рисунок 3.1.4 – Угловая зависимость магнитооптического эффекта

Особый интерес представляет релаксация эффекта изменения прозрачности. Как было показано выше, при воздействии на магнитную

эмульсию с высоким межфазным натяжением магнитного поля напряженностью свыше 2,5 кА/м в тонких кюветах наблюдается немонотонное изменение магнитооптического эффекта. Следует отметить, что аномальное поведение проявляется и на релаксационных кривых начиная с того же значения напряженности. На рисунке 3.1.5 показаны кривые релаксации в продольном поле в кювете толщиной 1мм [11,130]. Из графика мы можем наблюдать, что в слабых полях (1 – 1,8 кА/м) релаксация имеет монотонный экспоненциальный вид, а время релаксации составляет порядка $\tau \approx 4$ с. После воздействия поля большей напряженности (2 – 5,4 кА/м) наблюдается быстрый (за 0,25-0,3 с) резкое кратковременное увеличение прозрачности образца (всплеск), после которого начинается уменьшение эффекта. При этом характерное время релаксации существенно не меняется.

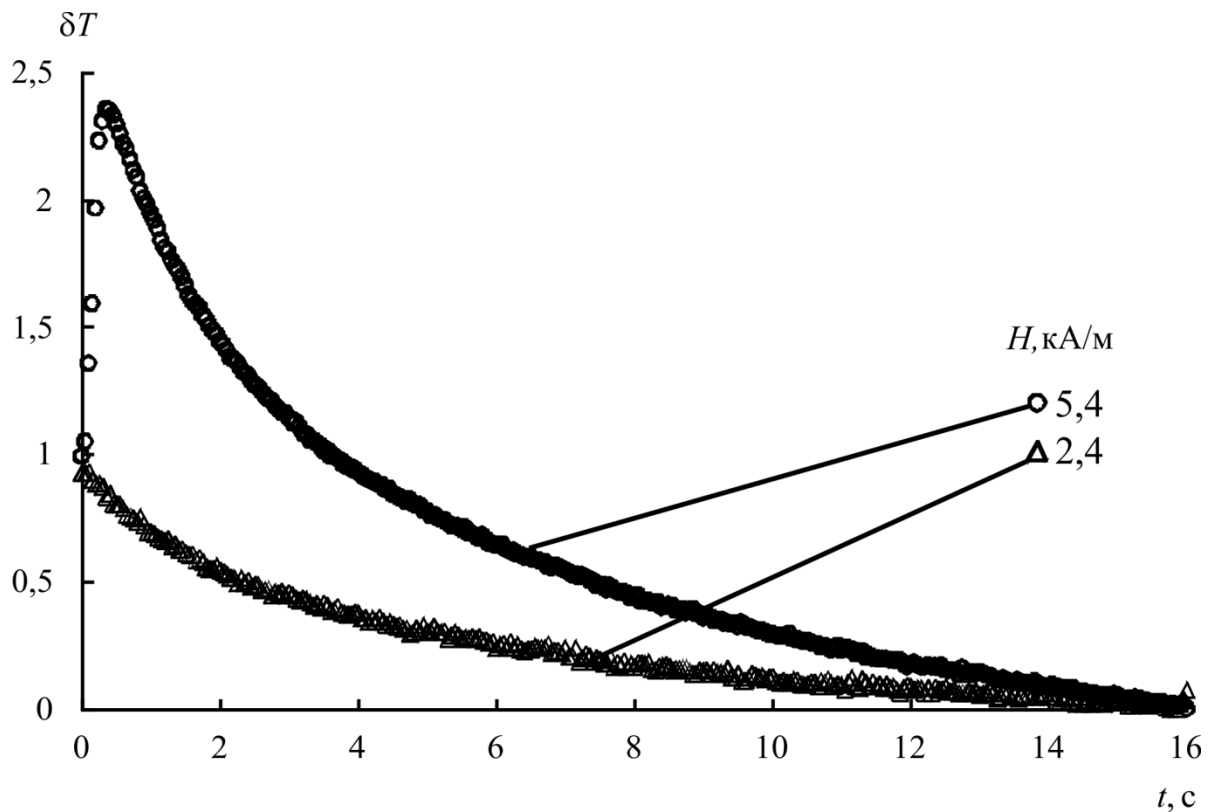


Рисунок 3.1.5 – Графики релаксации в случае воздействия поля низкой (2,4 кА/м) и высокой (5,4 кА/м) напряженности магнитного поля

Резкое кратковременное увеличение прозрачности наиболее явно проявляется в тонких кюветах толщиной 0,5 и 1 мм, а в кювете толщиной 5 мм практически отсутствует. Было замечено, что величина всплеска интенсивности монотонно зависит от напряженности поля (рис 3.1.6). Начальные участки всплесков для разных амплитуд напряженностей полей представлены на рис. 3.1.7.

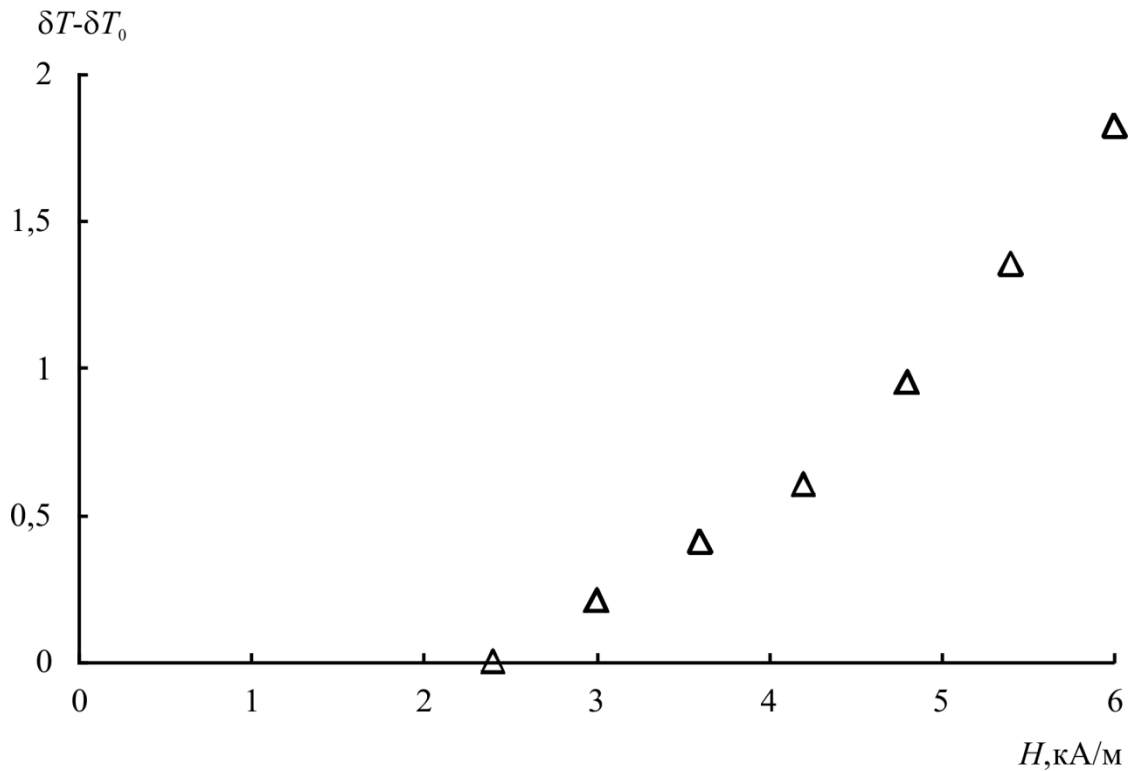


Рисунок 3.1.6 – Зависимость относительной величины всплеска светопропускания после выключения поля от напряженности импульса действовавшего поля

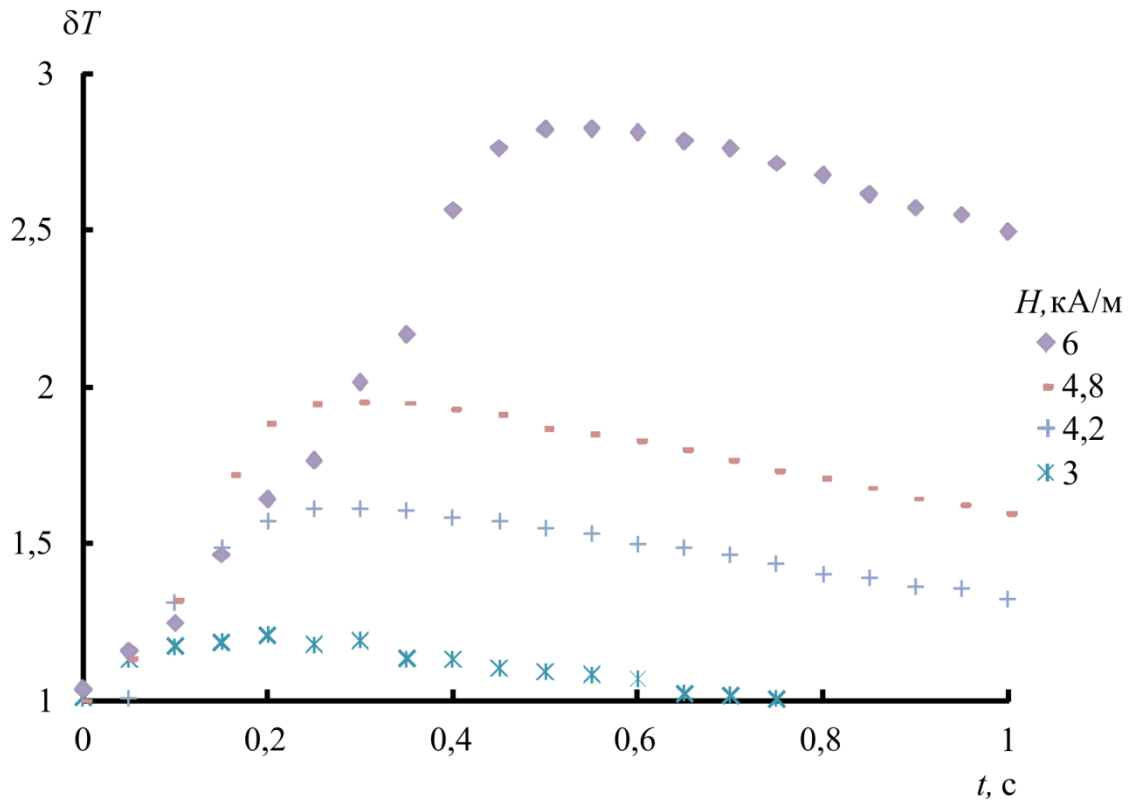


Рисунок 3.1.7 – Начальные участки кривой релаксации при различных значениях напряженности действовавшего поля

3.2. Эффект изменения прозрачности магнитных эмульсий с низким межфазным натяжением при воздействии магнитного поля

Воздействие магнитного поля также приводит к изменению прозрачности и магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением на масляной основе. При этом оказалось, что знак эффекта зависит от ориентации поля относительно светового луча и среднего размера микрокапель. В импульсном магнитном поле кривая изменения эффекта в общих чертах аналогична магнитооптическому отклику эмульсий на водной основе, и на ней также можно выделить три области: нарастание эффекта (I), область насыщения (II) и релаксация после выключения поля (III) (рис. 3.2.1).

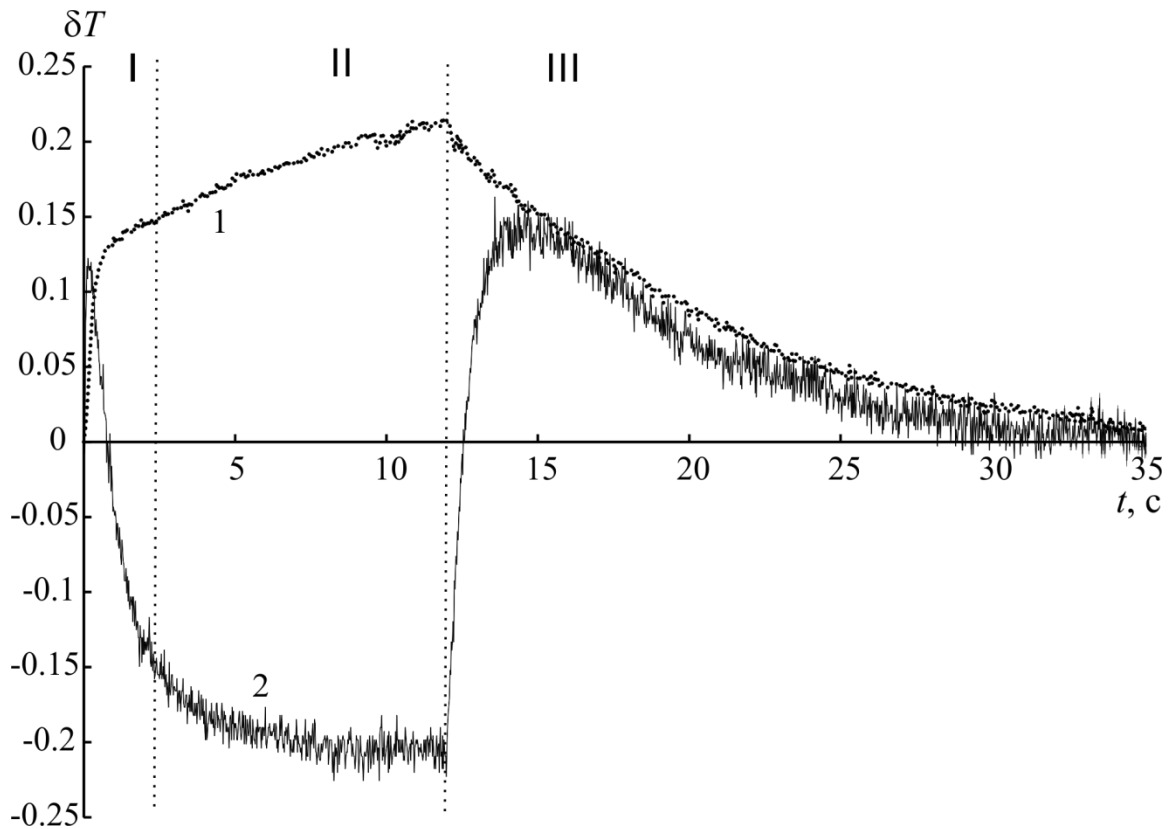


Рисунок 3.2.1 – Кривые магнитооптического эффекта в продольном импульсном магнитном поле длительностью 12 секунд и напряженностью 4,5 кА/м в образцах магнитных эмульсий при различной длительности воздействия импульсного магнитного поля (1 –120 с; 2 - 36 с)

На рис. 3.2.2 показана полевая зависимость магнитооптического эффекта, измеренная при подаче линейно возрастающего магнитного поля. Зависимость характеризуется быстрым ростом эффекта при увеличении поля до 1-1.5 кА/м, затем скорость роста существенно замедляется, и эффект переходит в состояние, близкое к насыщению. Было обнаружено, что длительное действие поля с напряженностью выше 4 кА/м приводит к снижению величины эффекта примерно на 20-25%. В сравнительно быстро нарастающем поле (за время менее 15 секунд) снижения величины эффекта не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что влияние процессов коалесценции в магнитных эмульсиях можно существенно снизить, если использовать сравнительно короткие импульсы поля даже достаточно высокой напряженности. Это коррелирует с результатами

измерения времени релаксации эффекта, которые демонстрируют одинаковые времена релаксации при длительности воздействия поля до 20 секунд [133,135].

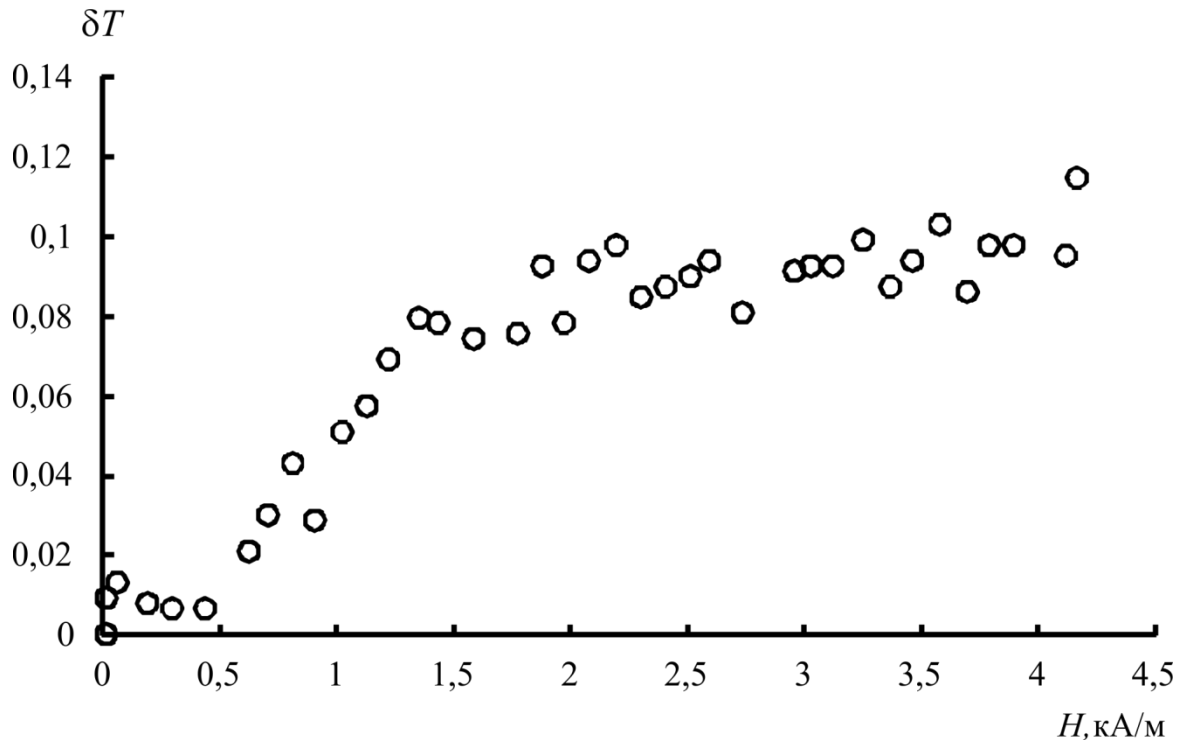


Рисунок 3.2.2 – Полевая зависимость магнитооптического эффекта в продольном нарастающем магнитном поле. Скорость изменения поля 900 А/(м·с)

Магнитооптический эффект в эмульсиях с низким межфазным натяжением имеет более выраженную зависимость от ориентации магнитного поля относительно луча света, чем это наблюдается в эмульсиях на водной основе. Для эмульсии с относительно крупными частицами ($r_0 > 1.5-2$ мкм) знаки эффектов в поле, направленном вдоль луча и перпендикулярно ему, имеют разные знаки (рис.3.2.3). В продольном поле прозрачность эмульсии возрастает, а в поперечном – снижается. Эффект отсутствует при угле ориентации поля относительно луча света около 40° . Как указывалось, ранее в пункте 3.1 для эмульсии на водной основе при увеличении угла между полем и лучом величина магнитооптического эффекта уменьшается практически до нуля, но изменения знака эффекта при этом не регистрируется.

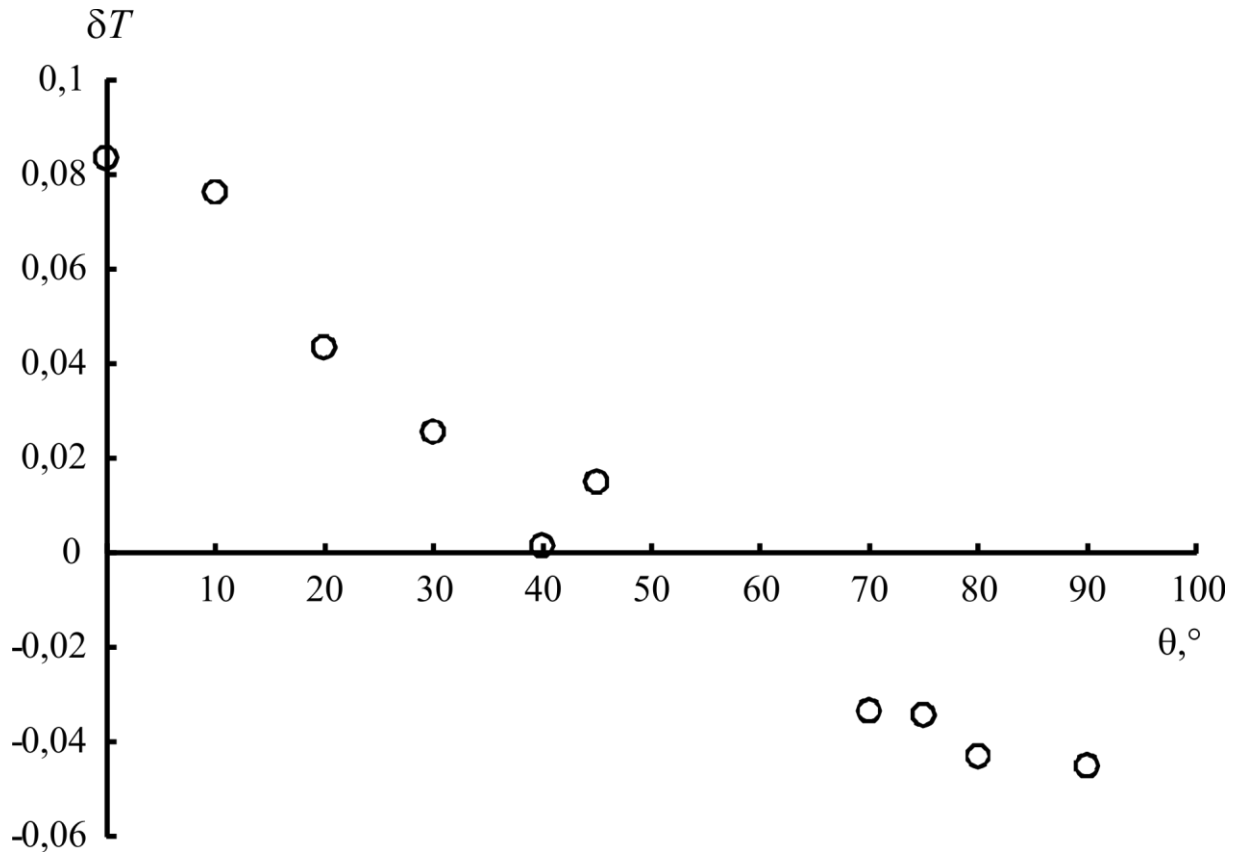


Рисунок 3.2.3 – Зависимость магнитооптического эффекта от угла между направлением поля и луча света

При длительном воздействии импульсного магнитного поля обнаружен эффект изменения величины и знака магнитооптического эффекта. На рис. 3.2.4 представлены кривые магнитооптического отклика магнитной эмульсии через различные промежутки времени после начала действия импульсов. Причем изменение величины и знака эффекта наблюдается как для продольной, так и для поперечной конфигураций магнитного поля. На рис 3.2.5. показана зависимость среднего значения δD в состоянии насыщения в зависимости от времени действия поля. Хорошо заметно как изменение величины, так и формы импульса магнитооптического эффекта со временем.

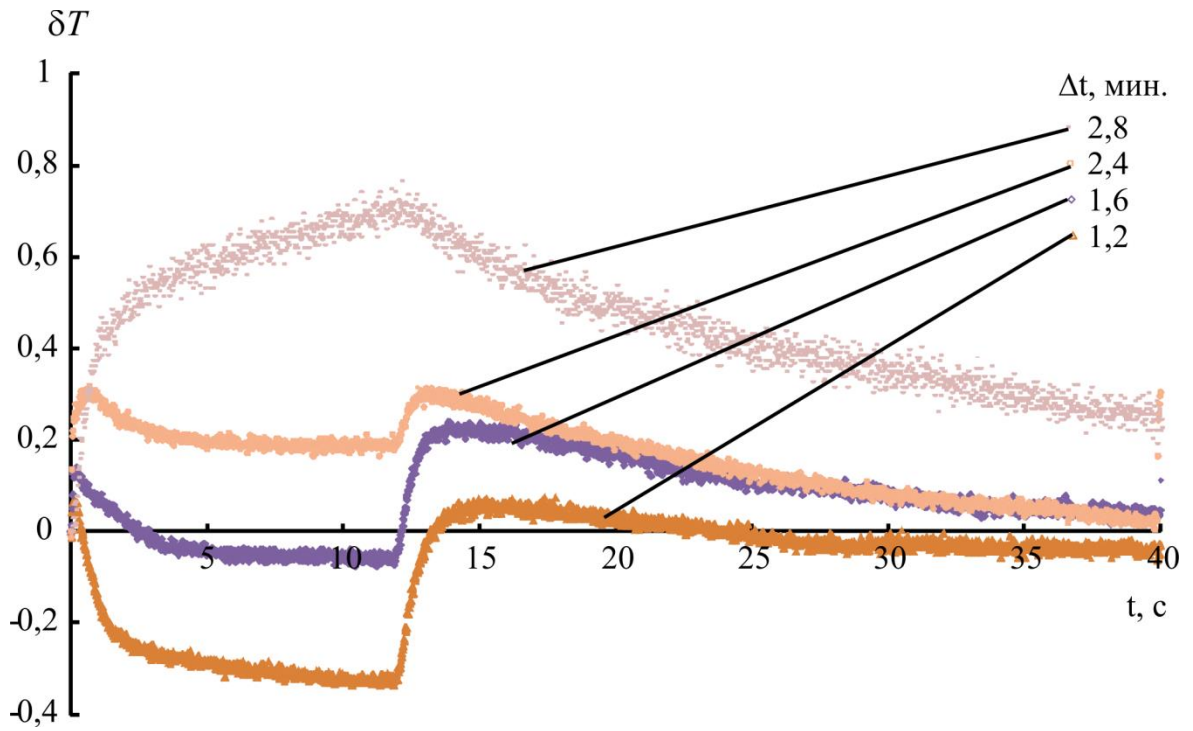


Рисунок 3.2.4 – Изменение прозрачности эмульсии под действием импульсного магнитного поля при разных значениях времени от начала воздействий

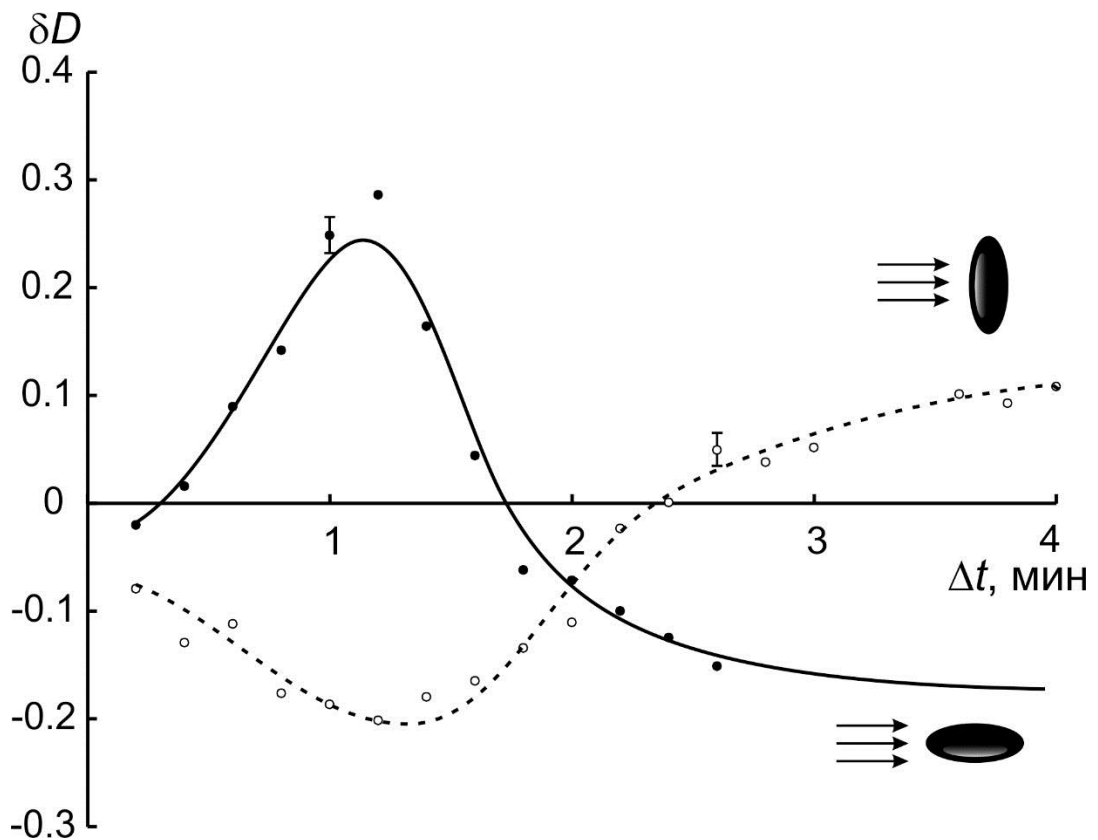


Рисунок 3.2.5 – Зависимость изменения оптической плотности от времени действия магнитного поля

Особый интерес представляет релаксация эффекта изменения прозрачности. Как было показано выше в магнитной эмульсии могут наблюдаться как монотонные, так и немонотонные зависимости релаксации магнитооптического эффекта при включении и выключении поля. Очевидно, этот эффект связан с историей предшествующего воздействия на эмульсию – длительностью и напряженностью действующего магнитного поля. На рисунках 3.2.6-3.2.7 показаны кривые нарастания эффекта при различных амплитудах импульса магнитного поля.

Из рисунков видно, что при небольших амплитудах напряженности поля нарастание эффекта происходит монотонно по приблизительно экспоненциальному закону. Однако при повышении напряженности поля кривые нарастания становятся немонотонными, и на них проявляется выраженный максимум.

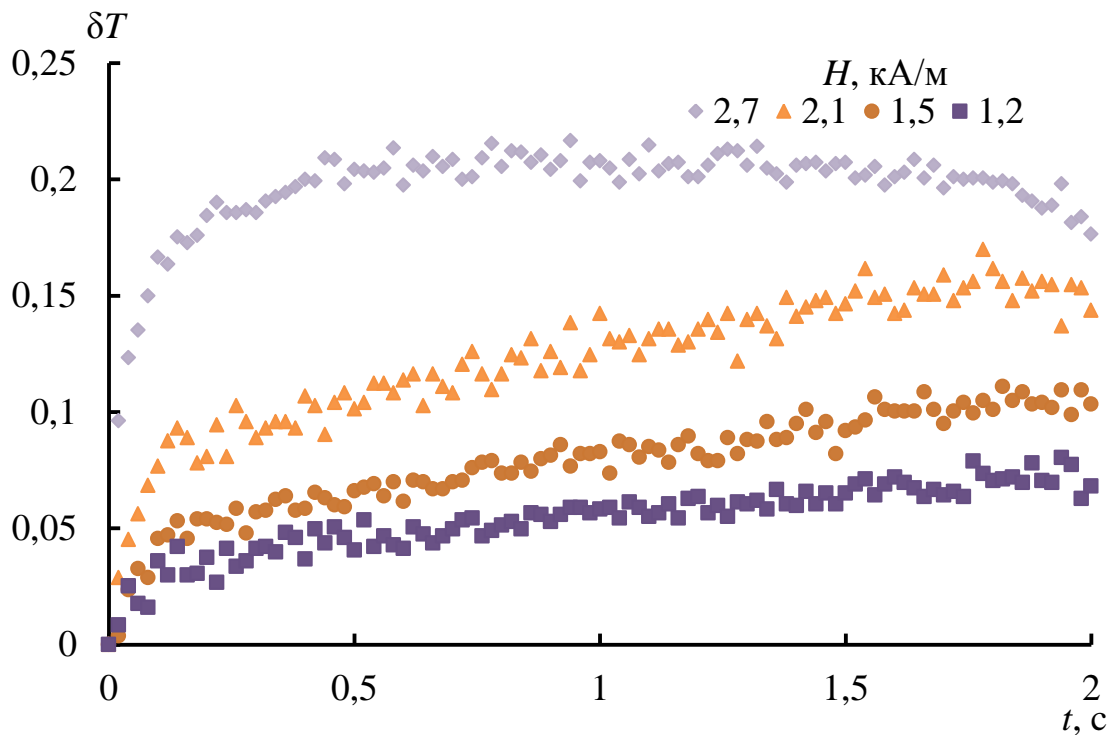


Рисунок 3.2.6 – Нарастание магнитооптического эффекта при низких напряженностях импульса поля (до 3 кА/м)

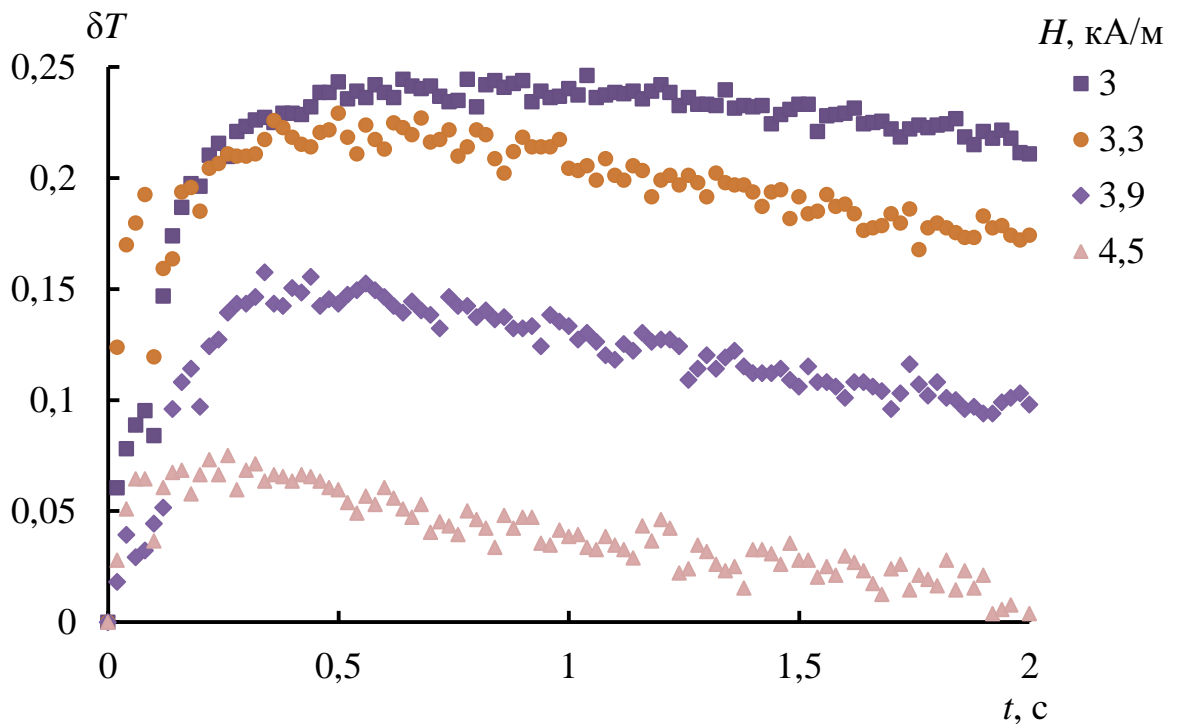


Рисунок 3.2.7 – Нарастание магнитооптического эффекта при более высоких напряженностях импульса поля (свыше 3 кА/м)

Аналогичные изменения можно наблюдать и на кривых релаксации эффекта после выключения поля. Кривые могут быть как монотонными (рис. 3.2.1, 3.2.4), так и иметь сложную немонотонную форму с максимумами и минимумами. В случае монотонной релаксации спад эффекта после выключения импульса поля имеет характерные времена релаксации в диапазоне 5-10 секунд. На рис. 3.2.8 показаны кривые релаксации эффекта, измеренные после выключения импульса продольного магнитного поля одной и той же напряжённости, но различной длительности.

Из рис. 3.2.8 видно, что существенного различия во временах релаксации не наблюдается, что может говорить о том, что средний размер микрокапель эмульсии не изменяется при воздействии магнитного поля длительностью до 16-18 секунд [134].

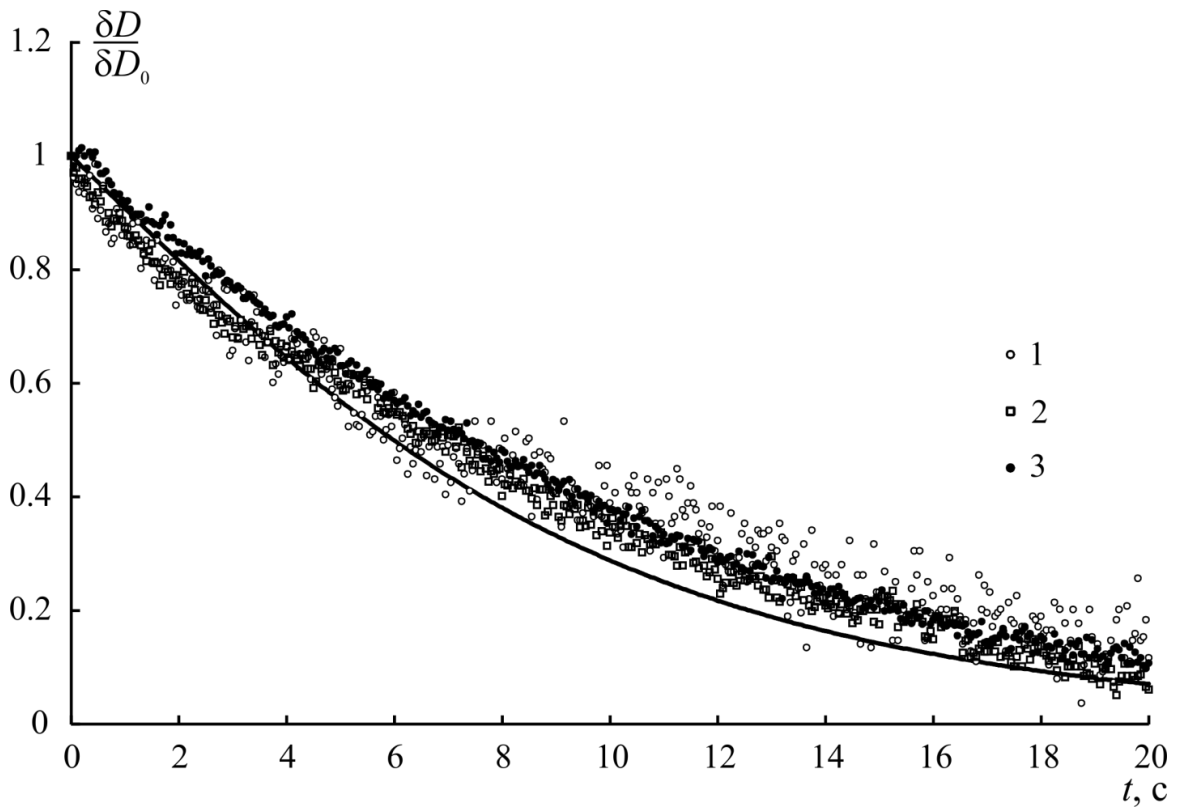


Рисунок 3.2.8 – Кривые монотонной релаксации магнитооптического эффекта после выключения импульса магнитного поля длительностью (1 – 2 с; 2 – 8 с; 3 – 16 с. Линия - расчет в приближении аномальной дифракции при $\tau=7$ с.)

На форму кривых могут оказывать влияние процессы коалесценции капель, которые происходят в системе при длительном воздействии сильного магнитного поля. Это подтверждается, например, рис 3.2.9, из которого видно, что релаксация после выключения поля напряженностью более 2 кА/м приводит к стационарной величине $\delta T < 0$. При этом релаксации после выключения поля меньшей напряженности логично приводят к стационарному нулевому эффекту. Это можно объяснить тем, что в случае частичной коалесценции микрокапель в ходе действия импульса поля, оптическая плотность D_0 (и естественно прозрачность T_0) после воздействия поля будет отличаться от первоначального (до воздействия). Коалесценция приводит к росту оптической плотности, поэтому после выключения поля

возможно достижение стационарного значения прозрачности $\delta T < 0$. Это означает, что конечная прозрачность оказалась меньше, чем первоначальная.

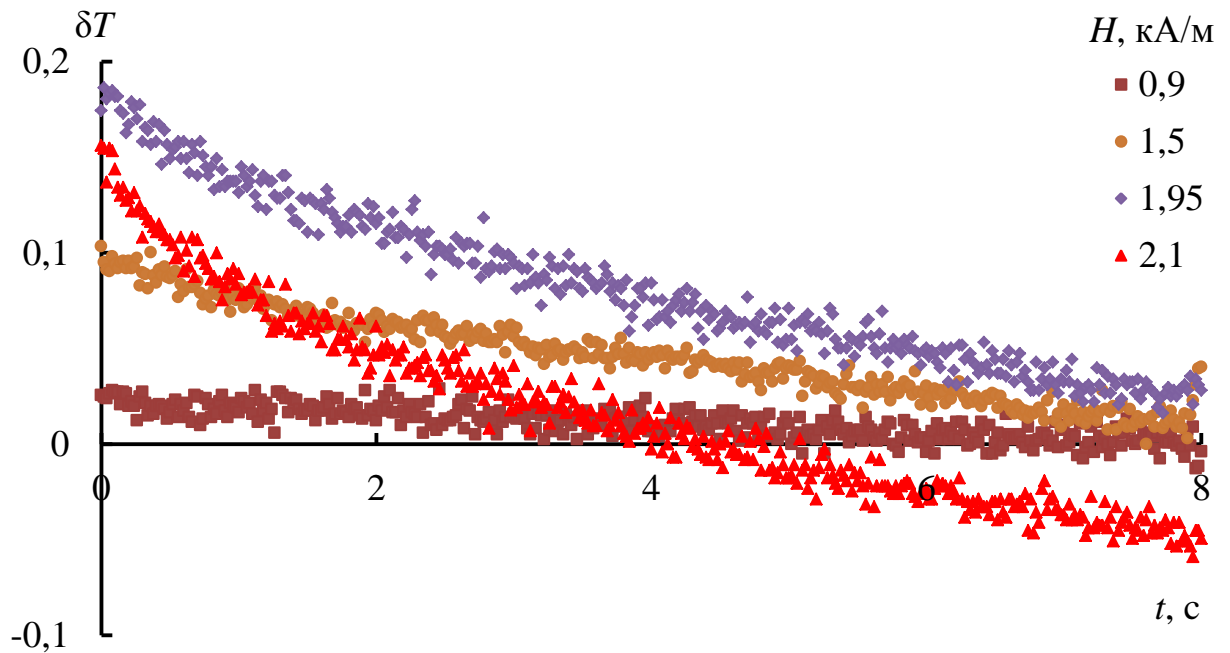


Рисунок 3.2.9 – Кривые релаксации магнитооптического эффекта при различных значениях напряженности действовавшего поля

По-другому это можно продемонстрировать, если построить график зависимости величины изменения светопропускания, к которой приходит система после релаксации δT_{fin} , от величины действовавшего поля H (рис 3.4.2). Из рисунка видно, что до напряженности поля 2 кА/м система релаксирует в близкое к нулю значение и ее конечная (через 10-15 секунд после окончания действия импульса) прозрачность близка к изначальной. При дальнейшем увеличении напряженности магнитного поля значение δT_{fin} релаксировавшей системы становится отрицательным, то есть окончательное значение прозрачности системы уменьшилось ($T_{\text{fin}} < T_0$). Таким образом, коалесценция капель может вносить заметный вклад в светопропускание магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением при воздействии поля сравнительно высоких напряженностей и ощутимо влияет на итоговое значение оптической плотности системы после релаксации.

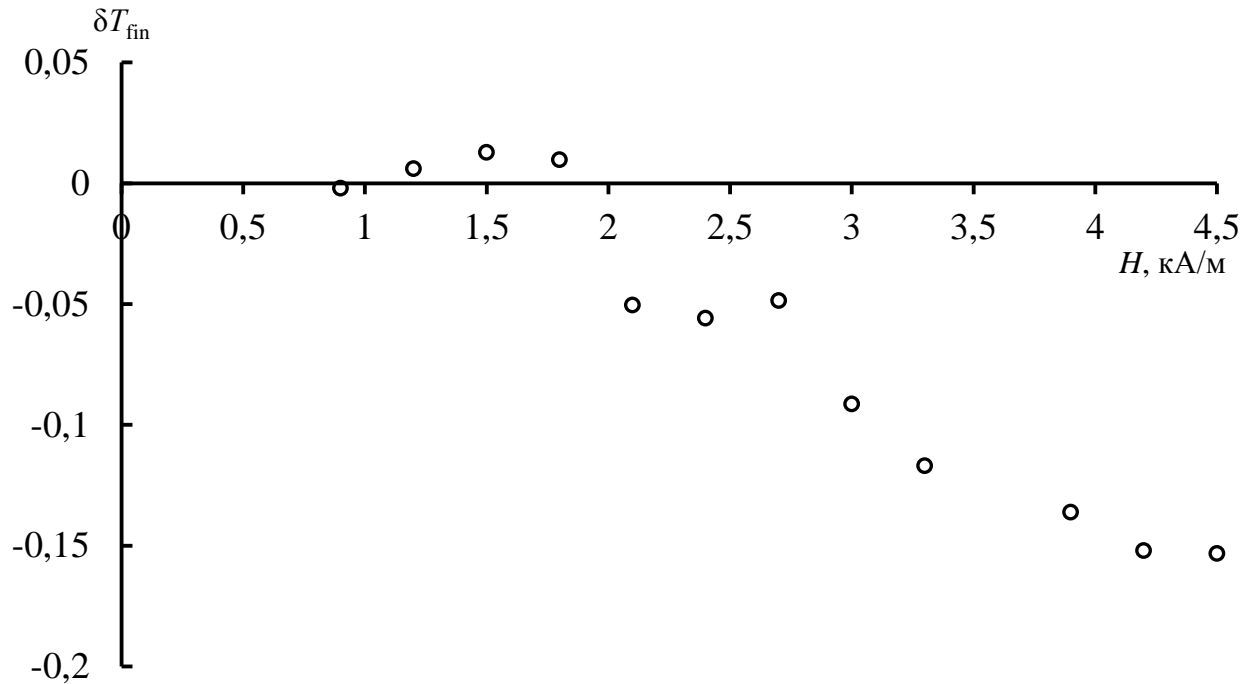


Рисунок 3.2.10 – Зависимость пострелаксационного значения изменения прозрачности от напряженности действовавшего на эмульсию магнитного поля

3.3. Интерпретация эффекта изменения прозрачности магнитных эмульсий при воздействии магнитного поля

Интерпретация оптических эффектов в магнитных эмульсиях может быть построена с использованием одного из приближенных методов теории рассеяния. В последнее время с развитием вычислительной техники такие методы несколько потеряли в популярности. Однако, они, как правило, более наглядны, чем численные модели, и позволяют получить полезную информацию о физике процессов взаимодействия оптического излучения с дисперсными системами. Идеи всех приближенных методов в теории рассеяния связаны с указанием определенных областей значений двух

ключевых соотношений: между размером частицы и длиной волны света $x = 2\pi r / \lambda$ и показателей преломления материала частица и окружающей среды $m = n / n_0$. Например, широко известное релеевское приближение для малых частиц справедливо при условиях $x \ll 1$ и $x|m| \ll 1$, и напротив, для больших по сравнению с длиной волны части справедливо приближение геометрической оптики $x \gg 1$.

Для микрокапель магнитной эмульсии на масляной основе эти параметры имеют значения $x \approx 10-50$ и $m \approx 1,06$. Т.е. такие системы можно в полной мере считать так называемыми «оптически мягкими» частицами, для которых $n \approx n_0$. Отдельных микрокапель магнитной эмульсии на водной основе $x \approx 2-4$ и $m \approx 1,15$. Однако, если учесть, что в эмульсии на водной основе при воздействии магнитного поля образуются цепочки микрокапель длиной до нескольких микрометров, то для таких цепочек относительный размер будет составлять уже $x \approx 20$.

Такой диапазон параметров x и m позволяет использовать для теоретического описания оптических эффектов в магнитных эмульсиях приближение аномальной дифракции (anomalous diffraction approximation ADA). Это приближение было сформулировано Ван де Хюлстом на основании принципов Гюйгенса и Бабиня [98,145,184] и является обобщением дифракционной формулы Фраунгофера. Для его применения необходимо выполнение следующих условий: параметр размера должен быть достаточно большим $x = 2\pi r_0 / \lambda \gg 1$, а показатели преломления частицы и окружающей среды должны отличаться незначительно $|m-1| \ll 1$. В этом случае интенсивности интерференция дифрагированного и прошедшего через частицу света становятся сравнимы, что и определяет название приближения – аномальная дифракция. Нетрудно видеть, что магнитные эмульсии, как на масляной, так и на водной основах хорошо соответствуют условиям $x = 2\pi r_0 / \lambda \gg 1$ и $|m-1| \ll 1$.

Теория аномальной дифракции обобщена на случай несферических частиц [98,202,203]. В случае микрокапель магнитных эмульсий мы можем аппроксимировать вытянутые во внешнем поле микрокапли эллипсоидами вращения. Цепочки микрокапель водной магнитной эмульсии также можно аппроксимировать эллипсоидами вращения.

Рассмотрим ориентацию сфероидальной микрокапли относительно направления падающего света как показано на рис. 3.3.1. Сечение ослабления света в приближении аномальной дифракции можно записать как:

$$\sigma_e = S(p, \theta)Q(\rho), \quad (3.1)$$

где $S(p, \theta)$ – площадь тени, зависящая от степени вытянутости микрокапли ($p=a/b$) и ее ориентации по отношению к свету, а $Q(\rho)$ – фактор эффективности ослабления света. Выражение для $Q(\rho)$ поглощающей частицы (показатель преломления капель использованной нами магнитной жидкости для длины волны 633 нм составляет $n_{mf} = 1.57 - 0.02i$) приведено в [145]:

$$Q(\rho) = 2 - 4 \exp(-\rho \operatorname{tg} \beta) \frac{\cos \beta}{\rho} \left(\sin(\rho - \beta) + \frac{\cos \beta}{\rho} \cos(\rho - 2\beta) \right) + 4 \left(\frac{\cos \beta}{\rho} \right)^2 \cos 2\beta.$$

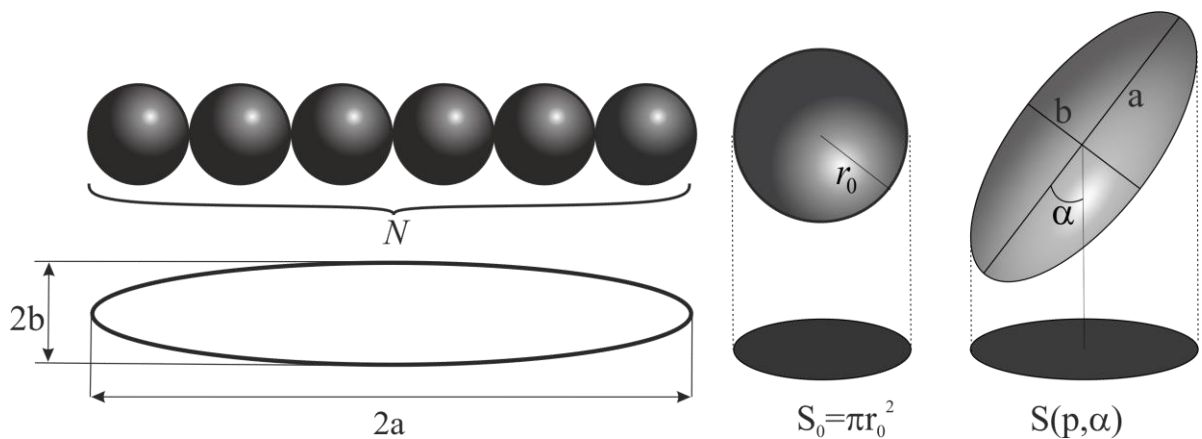


Рисунок 3.3.1 – К расчету сечения ослабления света в приближении аномальной дифракции

Здесь $\operatorname{tg} \beta = \frac{\operatorname{Im}(m)}{\operatorname{Re}(m) - 1}$. Параметр ρ носит название фазового сдвига и

для сфероида, ориентированного под углом θ к падающему свету, рассчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{4\pi b}{\lambda} \cdot \frac{m-1}{\sqrt{1+(p^{-2}-1)\cos^2\theta}}. \quad (3.2)$$

Тогда, с учетом (3.1) и простых геометрических соображений, можно получить выражение для сечения ослабления света:

$$\sigma_e = \pi b a \sqrt{1+(p^{-2}-1)\cos^2\theta} \cdot Q(\rho). \quad (3.3)$$

Как видно из (3.2) и (3.3) основными параметрами микрокапли, определяющими величину сечения ослабления, являются соотношение полуосей p и размеры эллипсоида a, b .

Для эмульсий на различных основах эти параметры требуют некоторого уточнения. В эмульсиях на водной основе образуются цепочки микрокапель. Если считать, что в цепочке N микрокапель, то в этом случае соотношение осей p будет равно числу микрокапель $p=N$. Тогда уравнение (3.3) примет вид:

$$\sigma_e = \pi b^2 N \sqrt{1+(N^{-2}-1)\cos^2\theta} \cdot Q(\rho). \quad (3.4)$$

Основной параметр эффекта изменения оптической плотности δD с учетом этого может быть записан в виде:

$$\delta D = \frac{\sigma_e(\alpha, N) - \sigma_0}{\sigma_0}. \quad (3.5)$$

где $\sigma_0 = \pi b^2 Q_0 N$ - суммарное сечение ослабления света N отдельными микрокаплями (радиусом b), которые под действием поля образуют цепочку. Q_0 - эффективность ослабления света отдельной сферической микрокапель, рассчитываемая по теории Ми с помощью программного пакета MiePlot 4.6.14.

Для эмульсии на масляной основе требуется несколько иной подход. Будем считать, что объем микрокапли не меняется при деформации, при этом r_0 – радиус недеформированной капли. Тогда можно получить простые зависимости, связывающие длину большой a и малой b осей вытянутой микрокапли, их соотношение $p=a/b$ с радиусом недеформированной сферической микрокапли:

$$a = pb, \quad a = \frac{pr_0}{\sqrt[3]{p}}, \quad b = \frac{r_0}{\sqrt[3]{p}}. \quad (3.6)$$

Уравнения (3.2) и (3.3) можно записать в виде:

$$\rho = \frac{4\pi r_0}{\lambda} \cdot \frac{m-1}{\sqrt[3]{p} \sqrt{1+(p^{-2}-1)\cos^2\theta}}. \quad (3.7)$$

$$\sigma = \pi r_0^2 Q(\rho) \sqrt[3]{p} \sqrt{1+(p^{-2}-1)\cos^2\theta}. \quad (3.8)$$

Основной параметр эффекта изменения оптической плотности будет иметь вид:

$$\delta D = \frac{\sigma(\alpha, r_0, p) - \sigma(r_0, 1)}{\sigma(r_0, 1)}. \quad (3.9)$$

где $\sigma(r_0, 1)$ - сечение ослабления света сферической микрокаплей с радиусом r_0 .

Входящий в эти формулы параметр соотношения осей микрокапли p определяется [140] балансом сил магнитного давления и сил поверхностного натяжения. Зависимость степени вытяжения p от напряженности поля H и первоначального радиуса r_0 можно установить на основе соотношения, описывающего деформацию, капли магнитной жидкости во внешнем магнитном поле напряженностью H [1,140]:

$$\frac{\mu_0 H^2 r_0}{2\gamma} = (\chi^{-1} + N_a)^2 \sqrt[3]{p} (2p - p^{-2} - 1), \quad (3.10)$$

где: γ - межфазное натяжение, μ_0 - магнитная постоянная, χ - магнитная восприимчивость материала микрокапли (в нашем случае $\chi=1,5$, $\gamma=10^{-6}$ Н/м). В использованном нами диапазоне напряженностей поля мы полагаем

$\chi = \text{const}$. Размагничивающий фактор вдоль длинной оси N_a выражается через соотношение осей сфероида известным соотношением:

$$N_a = \frac{1}{2p^2(\sqrt{1-p^{-2}})^3} \left(\ln \left(\frac{1 + \sqrt{1-p^{-2}}}{1 - \sqrt{1-p^{-2}}} \right) - 2\sqrt{1-p^{-2}} \right). \quad (3.11)$$

Путем численного решения уравнения (3.10) можно определить связь между соотношением осей капли и радиусом сферы эквивалентного объема при известных величинах поля и межфазного натяжения.

На рис. 3.3.2 представлены расчеты зависимостей магнитооптического эффекта на основе формул (3.6-3.11). Согласие с экспериментом наблюдается при $r_0 = 3$ мкм, что соответствует среднему размеру капель в исследованной в данном случае эмульсии. Обратим внимание на особенность полевой зависимости для микрокапель сравнительно малого размера (около 1,5 мкм). Для таких капель полевая зависимость имеет характерный вид с практически горизонтальным участком с малой величиной эффекта вплоть до напряженностей поля 1,5 кА/м, после которого эффект начинает возрастать.

Регистрация магнитооптического эффекта с такой особенностью может создать ложное впечатление наличия порогового значения поля, при котором возникает оптический эффект. Подобная интерпретация магнитооптических эффектов магнитных коллоидах встречается в литературе [195]. Приближение аномальной дифракции также дает правильное качественное и количественное объяснение зависимости эффекта от угла между направлением магнитного поля и светового луча. Расчеты [118] показывают, что вид зависимости определяется размером исходной микрокапли (рис. 3.3.3).

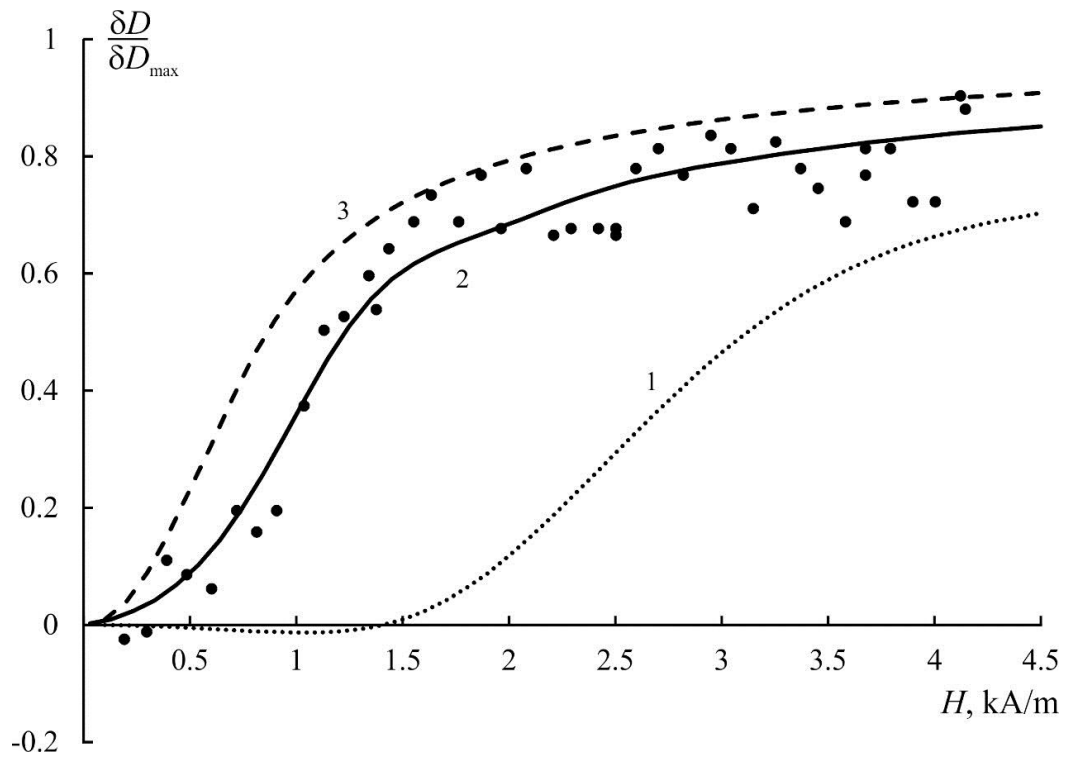


Рисунок 3.3.2 – Полевая зависимость магнитооптического эффекта. Точки - эксперимент; кривые – расчеты в приближении аномальной дифракции: 1 – $r_0=1,5$ мкм; 2 – $r_0=3$ мкм; 3 – $r_0=9$ мкм

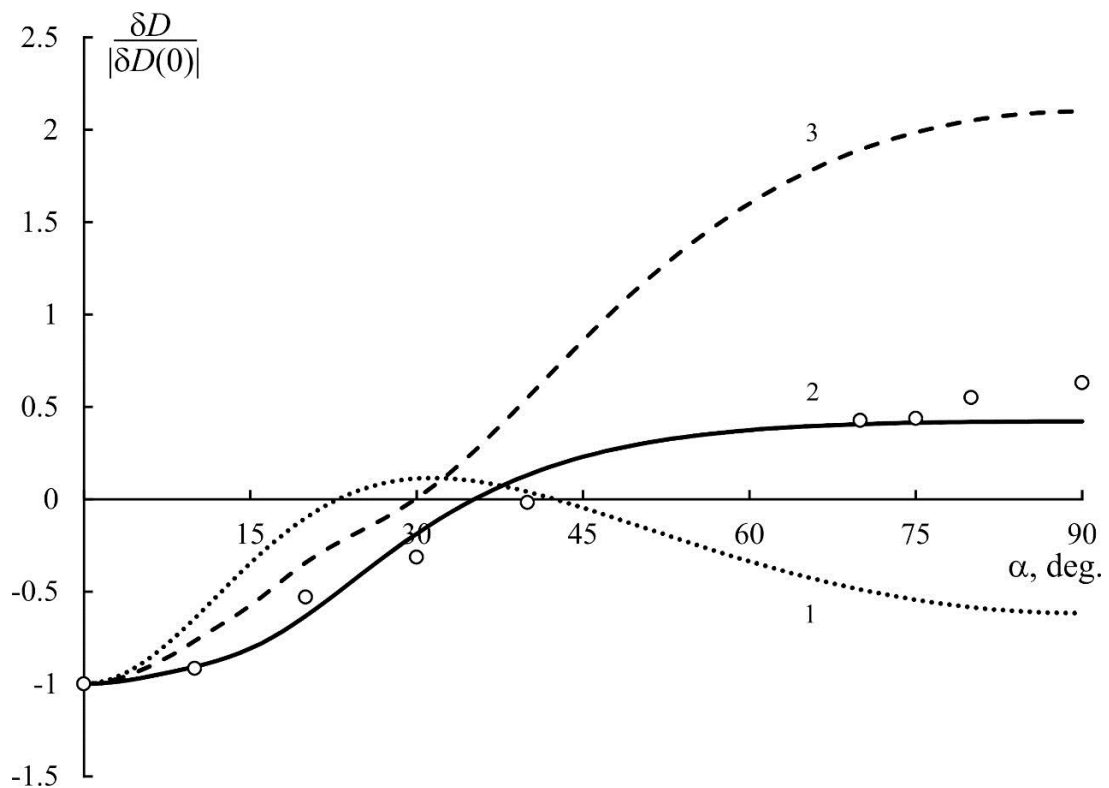


Рисунок 3.3.3 – Зависимость магнитооптического эффекта от угла между направлением поля и луча света. Точки – эксперимент, линии – расчет: 1 – при $r_0 = 1,5$ мкм; 2 – $r_0 = 3$ мкм; 3 – $r_0 = 6$ мкм

Расчеты в приближении аномальной дифракции позволяют также легко объяснить изменение знака и величины эффекта при длительном воздействии поля, описанные в п. 3.2 (рис. 3.2.4). Это объяснение основано на том, что при длительном воздействии магнитного поля (при многократном повторении импульсов поля) происходит частичная коалесценция микрокапель, сопровождающаяся увеличением среднего размера микрокапли r_0 . На рис. 3.3.4 показаны расчеты величины и знака эффекта изменения оптической плотности в продольном и поперечном поле для различных размеров микрокапель в приближении аномальной дифракции. Сопоставляя рисунки 3.2.5 и рис. 3.3.4, можно видеть, что изменение знака поля связано с ростом среднего размера микрокапель.

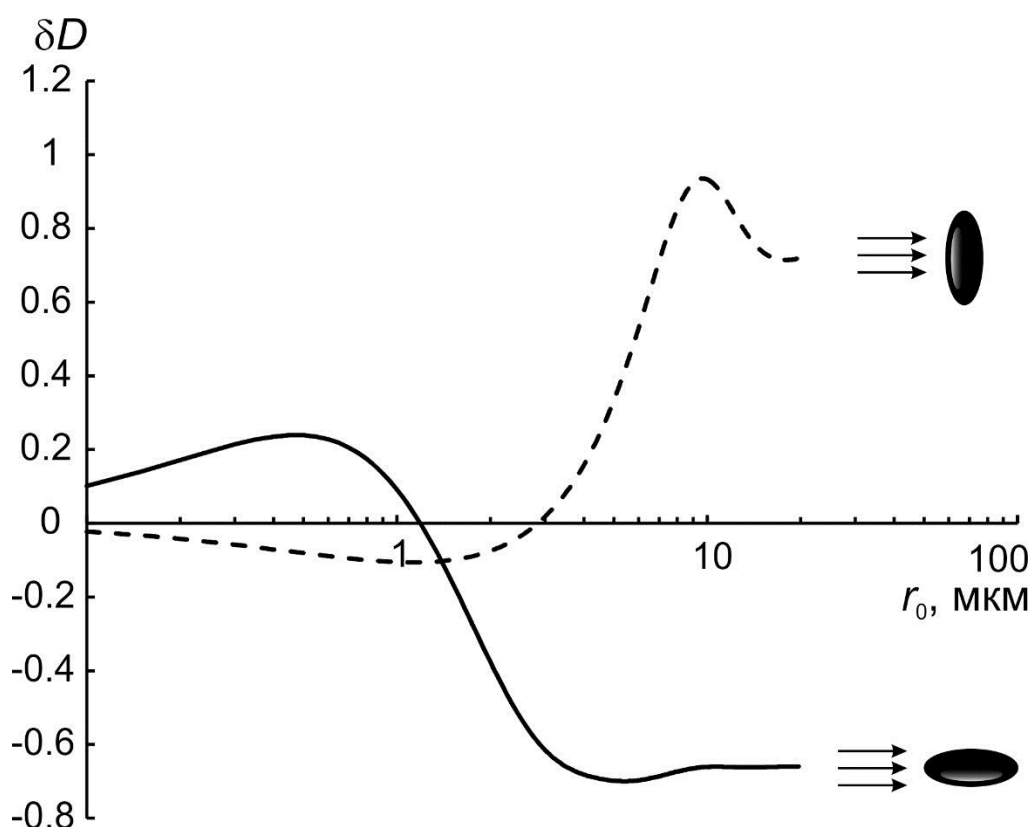


Рисунок 3.3.4 – Расчет зависимости величины эффекта изменения оптической плотности от радиуса эквивалентной сферы r_0

Подобные зависимости могут быть использованы как для определения среднего размера микрокапель в магнитной эмульсии, так и для оценки агрегативных процессов в таких системах.

Интерпретация релаксационного процесса после выключения магнитного поля может быть построена на основе теории ориентационных эффектов в дисперсных системах, развитой Н.Г. Хлебцовым [203]. Согласно этой теории, релаксация относительного изменения оптической плотности дисперсной системы с произвольным размером частиц описывается в терминах оптических парциальных вкладов, т.е. разложений сечения ослабления света по полиномам Лежандра [45]:

$$\delta D(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (4n+1) f_{2n} \delta \sigma_{2n} \exp(-2n(2n+1)D_r t). \quad (3.12)$$

Здесь f_{2n} - четные коэффициенты разложения ориентационной функции по полиномам Лежандра, D_r - коэффициент вращательной броуновской диффузии, а $\delta \sigma_{2n} = \pi r_0^2 P_{2n}(\cos \alpha) \int_0^1 P_{2n}(z) Q(z) dz / \sigma_0$ - разложение изменения сечения ослабления света частицы при её ориентации под углом α к падающему свету по полиномам Лежандра (в разложение входят только четные члены, т.е. $n=1$ соответствует полиному второй степени P_2 , а $n=2$ - четвертой P_4 и т.д.).

Ключевой особенностью выражения (3.12) является то, что оно предсказывает неэкспоненциальную релаксацию даже для монодисперсной системы частиц из-за учета парциальных вкладов более высокого порядка. Экспоненциальный спад эффекта возможен только в случае рэлеевских частиц ($\delta \sigma$ мало), а также для более крупных частиц, но только с низкой степенью ориентационной упорядоченности ($f_{2n} \ll 1$). В обоих случаях релаксация ориентационного оптического эффекта характеризуется временем $\tau_B = 1/6D_r$. Расчеты по формуле (9), приведенные в [203], показывают, что ориентационные эффекты могут релаксировать как быстрее, так и медленнее простой экспоненциальной зависимости. Общим правилом является сильное

искажение экспоненциальной релаксации для таких комбинаций параметров частиц, когда связанный с ориентацией частиц оптический эффект близок к нулю, т.е. величина оптического параметра для ориентированных частиц практически не отличается от таковой для неориентированных. Вторым общим правилом является сильное искажение начальных участков релаксации, а на более поздних стадиях кажущееся время релаксации эффекта близко к истинному. Качественно такой эффект можно видеть на рис. 3.2.1 (кривая 2)

При использовании теории ориентационных эффектов для магнитных эмульсий необходимо иметь в виду следующее: а) капли эмульсии или цепочки капель выстраиваются вдоль направления поля, поэтому в поле всегда присутствует насыщенная степень ориентационной упорядоченности; б) релаксации эффектов в магнитных эмульсиях различного типа могут иметь разные механизмы: поступательная и вращательная броуновская диффузия, а также релаксация формы жидкой капли. При расчетах релаксации эффекта изменения оптической плотности по формулам (3.2-3.9) предполагалось, что степень вытянутости микрокапельной структуры уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Для эмульсии на масляной основе при этом мы считали, что объем микрокапли не меняется. Для эмульсии на водной основе мы учитывали, что уменьшение степени вытянутости сопровождается уменьшением размера цепочки, т.к. после выключения поля цепочка микрокапель распадается.

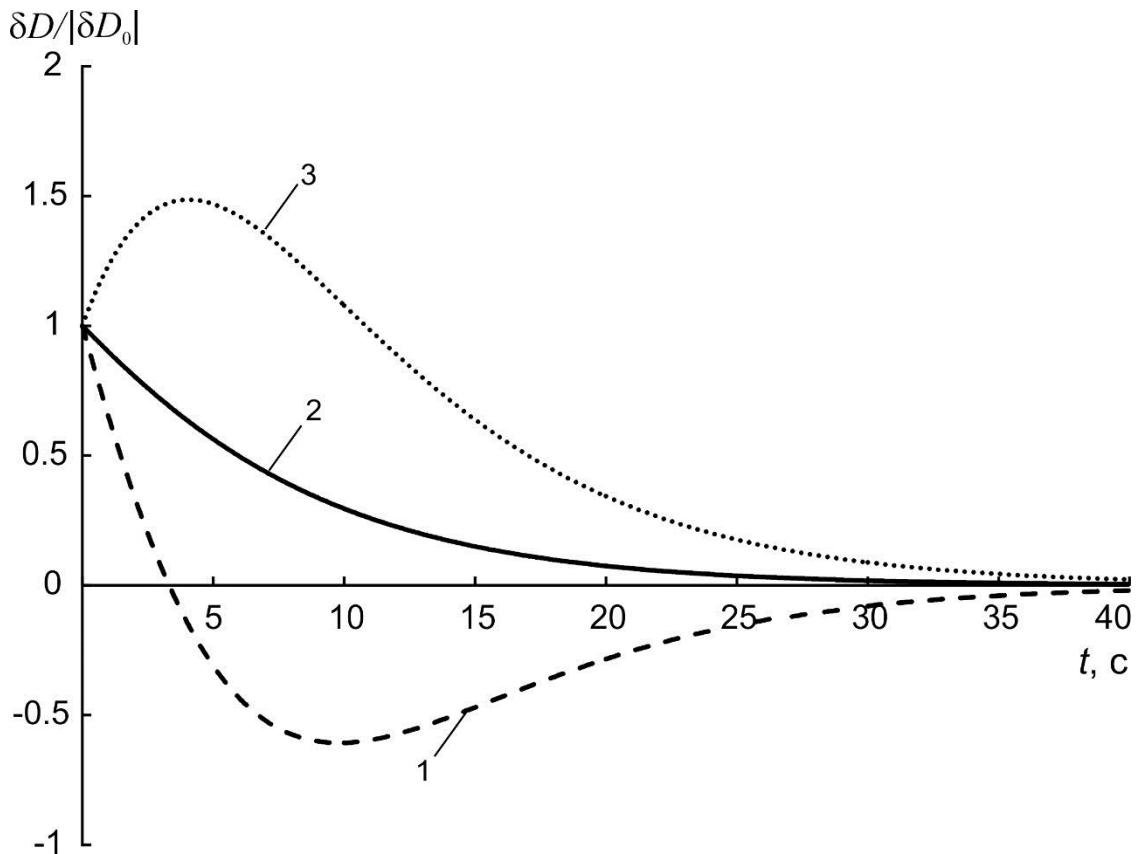


Рисунок 3.3.5 – Расчеты эффекта изменения оптической плотности в магнитной эмульсии на масляной основе после выключения продольного магнитного поля с напряженностью: 1 – 4,5 кА/м; 2 – 3 кА/м; 3 – 1,5 кА/м

На рис. 3.3.5 представлен расчет кривой спада магнитооптического эффекта в магнитной эмульсии на масляной основе в приближении аномальной дифракции с учетом релаксации формы микрокапли с характерным временем 7 секунд [134]. Как видно, расчеты предсказывают в зависимости от напряженности поля перед выключением как монотонную экспоненциальную, так и немонотонную релаксацию с максимумом или минимумом. Эти расчеты находятся в хорошем качественном и количественном согласии с экспериментальными данными (рис. 3.2.8).

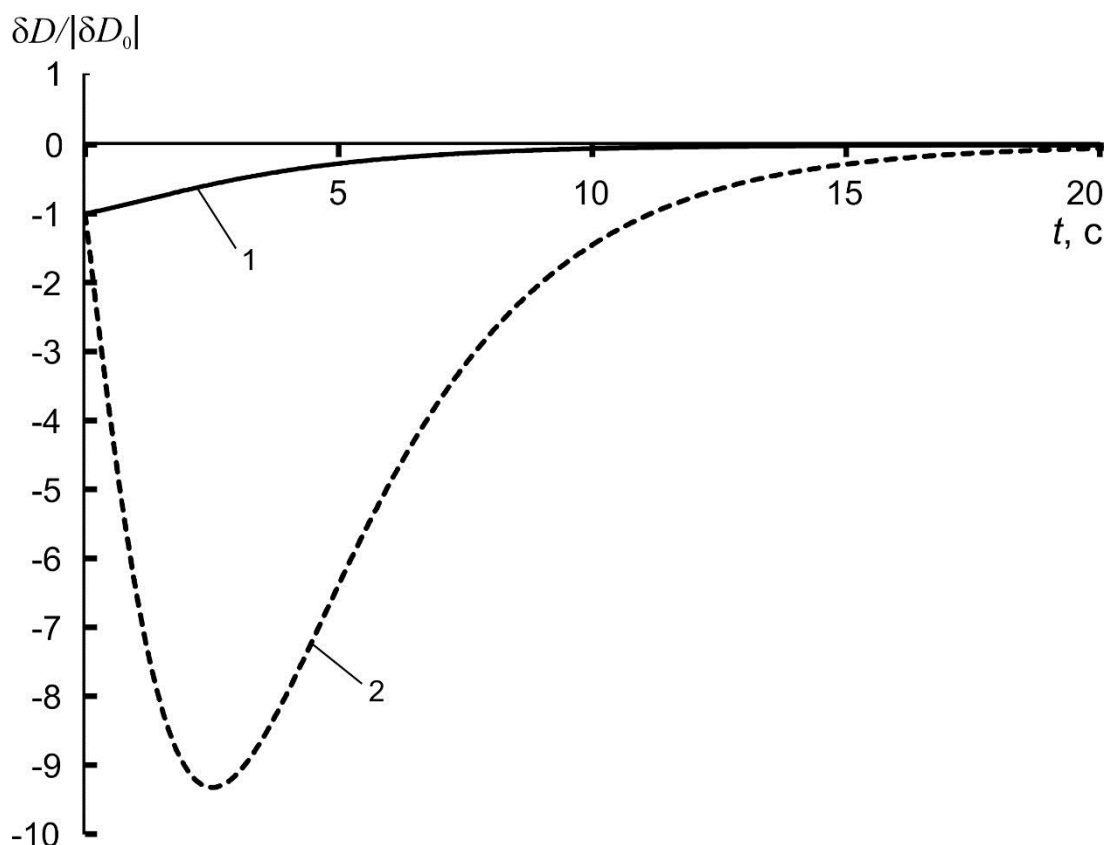


Рисунок 3.3.6 – Расчет релаксационных кривых магнитооптического эффекта в магнитной эмульсии на водной основе в продольном магнитном поле для двух различных длин цепочек микрокапель (1 – 1,2 мкм; 2 – 3 мкм)

На рис. 3.3.6 представлен расчет релаксации эффекта для магнитной эмульсии на водной основе. Отметим, что в зависимости от напряженности поля и размеров микрокапель расчеты предсказывают как монотонные, так и немонотонные кривые релаксации эффекта, хорошо согласующиеся с экспериментом. В том числе можно интерпретировать описанный в п. 3.1 всплеск прозрачности после выключения импульса магнитного поля определенной напряженности (рис. 3.1.1, 3.1.3, 3.1.5). Объяснение немонотонных кривых релаксации оптических эффектов следует из того, что для вытянутых микрокапель или цепочек микрокапель определенных размеров максимальная или минимальная величина оптического эффекта может достигаться не в случае сферической или максимально вытянутой формы микрокапель (цепочек), а в некотором промежуточном состоянии.

В магнитных эмульсиях на водной основе магнитооптический эффект, по-видимому, не является ориентационным, и релаксация после выключения поля определяется распадом цепочек за счет поступательной диффузией отдельных микрокапель. После выключения поля возникшие цепочечные агрегаты из микрокапель эмульсии разрушаются под действием теплового движения. Время релаксации в таком случае можно оценить по формуле:

$$\tau \approx \frac{L^2}{D_t}, \quad (3.13)$$

где L – среднее расстояние между цепочечными агрегатами из микрокапель. Оценка этого времени с использованием данных микроскопических наблюдений дает значения порядка нескольких секунд, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными релаксации магнитооптического эффекта.

В магнитных эмульсиях на масляной основе определяющим механизмом спада эффекта после выключения поля является, по-видимому, релаксация формы микрокапли. Теория этого процесса для малых деформаций была сформулирована Тейлором и развита Маффеттоне и Минале [103]. Согласно этой модели релаксация жидкой капли в вязкой среде к сферической форме происходит с характерным временем [58]:

$$\tau_d = \frac{\eta_m r_0}{f_1}, \quad (3.3.14)$$

где η_m – вязкость среды, окружающей каплю, а безразмерный параметр f_1 определяется соотношением вязкостей капли и окружающей среды $\tilde{\eta} = \eta_d / \eta_m$:

$$f_1 = \frac{40(\tilde{\eta} + 1)}{(2\tilde{\eta} + 3)(19\tilde{\eta} + 16)}. \quad (3.3.15)$$

Для наших образцов $f_1 \approx 0.4$ и тогда ожидаемое время релаксации формы капли должно составлять $\tau_d \approx 0.1$ с. Это более чем на порядок меньше наблюдаемых в эксперименте времен релаксации (рис. 3.2.8 и рис. 3.2.9).

Расхождение может быть связано с тем, что формула (3.3.14) справедлива для малых деформаций каплей, тогда как в эксперименте соотношения осей каплей находились в диапазоне $p=3-10$ в зависимости от напряженности поля и, очевидно, не могут считаться малыми. Релаксация сильно вытянутых микрокапель может иметь время примерно на порядок большее, что и наблюдается в эксперименте.

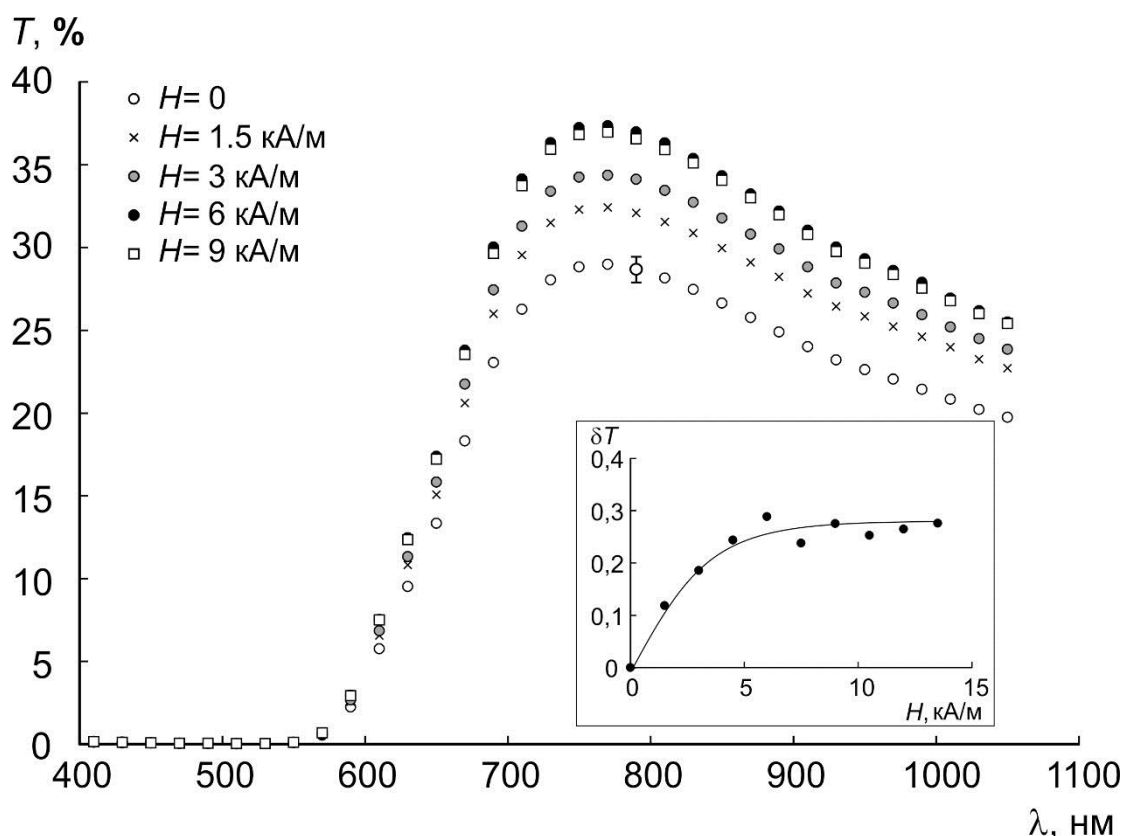


Рисунок 3.3.7 – Спектры пропускания магнитной эмульсии в магнитном поле сонаправленном с лучом света. На вставке – относительное изменение максимального светопропускания с ростом напряженности поля

Воздействие магнитного поля приводит к изменению спектров пропускания магнитной эмульсии (рис. 3.3.7), что открывает перспективы для применения таких систем в качестве магнитоуправляемых оптических фильтров [14]. Наиболее выраженный эффект изменения прозрачности (относительное изменение прозрачности $(T_H - T_0)/T_0$ достигает 25-30%)

достигается в продольном поле. При этом величиной изменения прозрачности можно управлять не только величиной напряженности поля, но и его ориентацией относительно луча света. Спектры пропускания магнитной эмульсии при воздействии поля и при его отсутствии подобны.

Изменения максимума пропускания, приходящегося на 760-780 нм, нами обнаружено не было, в отличие от данных [42], в которых было показано изменение цвета структурированного магнитного коллоида при воздействии света. Эффект изменения прозрачности имеет выраженное насыщение при напряженности магнитного поля свыше 5 кА/м. Для света с длиной волны менее 550 нм магнитная эмульсия практически непрозрачна, что обуславливает ее характерный желто-коричневый цвет.

Основные результаты и выводы главы

1. Исследованы особенности эффекта изменения прозрачности в магнитных эмульсиях с низким и высоким межфазным натяжением. Обнаружено, что величина и знак магнитооптического эффекта зависят от напряженности поля и его ориентации относительно луча света. Значительного влияния коалесценции капель под действием поля можно избежать, используя импульсные магнитные поля длительностью не более 15-20 секунд. Показано, что магнитооптические отклики на действие импульсов магнитного поля могут иметь как классический для магнитных коллоидов характер, состоящий из монотонных участков нарастания, насыщения и спада, так и нестандартный вид, включающий немонотонные участки нарастания и спада эффекта.

2. Экспериментально исследованы зависимости величины эффекта изменения прозрачности от угла между направлением магнитного поля и

луча света. В обоих типах магнитных эмульсий наиболее выраженным является эффект в продольном поле. Обнаружено, что в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением при изменении угла эффект меняет знак. В эмульсии с высоким межфазным натяжением изменения знака при повороте поля относительно луча света не обнаружено, хотя величина эффекта существенно снижается при переходе ориентации поля с продольной на поперечную.

3. На основе приближения аномальной дифракции предложена модель эффекта изменения прозрачности, хорошо описывающая экспериментальные факты для магнитных эмульсий, как с высоким, так и с низким межфазным натяжением. Описаны особенности использованной модели для магнитных эмульсий обоих типов. В том числе интерпретированы немонотонные участки релаксации эффекта после включения и выключения поля, зависимость величины эффекта от угла между направлениями поля и луча света, а также полевая зависимость эффекта.

4. В магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением обнаружено изменение знака магнитооптических эффектов при длительном воздействии продольного и поперечного поля (свыше нескольких минут). Показано, что эффект может быть объяснен частичной коалесценцией микрокапель магнитной эмульсии, сопровождающейся ростом их размера.

5. Сделан вывод о том, что физические механизмы релаксации магнитооптического эффекта изменения прозрачности в магнитных эмульсиях на водной и масляной основах существенно отличаются, несмотря на то, что они имеют сравнимые времена релаксации (в диапазоне от 2 до 10 секунд). Спад эффекта в эмульсии на водной основе происходит по мере распада цепочек микрокапель. Характерное время этого эффекта определяется поступательной броуновской диффузией отдельных микрокапель. Для эмульсии на масляной основе механизм связан с релаксацией формы микрокапель. Наблюдаемое в эксперименте время

релаксации магнитооптического эффекта в магнитной эмульсии на масляной основе более чем на порядок превосходит расчеты по известному соотношению, описывающему время релаксации формы жидких капель. Это расхождение может быть связано с существованием более сложного механизма релаксации сильно вытянутых микрокапель, характерное время которого слабо зависит от размера капли.

б. Экспериментально исследовано влияние магнитного поля на спектры пропускания магнитных эмульсий. Обнаружено, что магнитное поле изменяет прозрачность эмульсии без изменения вида спектральной зависимости. Величиной и знаком изменения прозрачности можно управлять как направлением приложенного поля, так и длительностью его воздействия. Это позволяет использовать магнитные эмульсии с низким межфазным натяжением в качестве нейтральных фильтров с тонкой регулировкой светопропускания магнитным полем.

Глава 4. Исследование дифракции света в магнитных эмульсиях под действием магнитных и гидродинамических сил

4.1. Дифракционное рассеяние в магнитных эмульсиях

Воздействие внешнего магнитного поля на магнитную эмульсию приводит к возникновению анизотропии, которая может выражаться в различных оптических эффектах. В эмульсиях, синтезированных на основе масел, по причине их низкого межфазного натяжения капли магнитной жидкости легко деформируются в направлении поля, образуя структуру похожую на дифракционную решетку с непостоянным периодом. В случае если эмульсия сделана на водной основе, деформация капель практически не происходит из-за большого межфазного натяжения. Поэтому в таких эмульсиях при воздействии поля капли МЖ могут образовывать цепочечные агрегаты, вытянутые вдоль линий напряженности внешнего поля, которые также можно рассматривать как дифракционную решетку с непостоянным периодом.

В процессе исследований светопропускания в тонких кюветах нами наблюдалось появление дифракционной полосы при воздействии перпендикулярно направленного магнитного поля. Изучение зависимостей связанных с явлением дифракции позволяет исследовать процессы ориентационного и структурного упорядочения в магнитных эмульсиях подобно тому, как эти исследования проводятся в магнитных коллоидах, выявить отличия и особенности, а так же исследовать процессы релаксации с применением воздействия гидродинамических полей.

Для исследований дифракции в магнитных эмульсиях использовался метод вращающейся кюветы. Особенности экспериментальной установки описаны ранее в главе 2. В итоге были получены фотографии

дифракционных картин (Рис 4.1.1), возникающих при прохождении света через образец магнитной эмульсии.

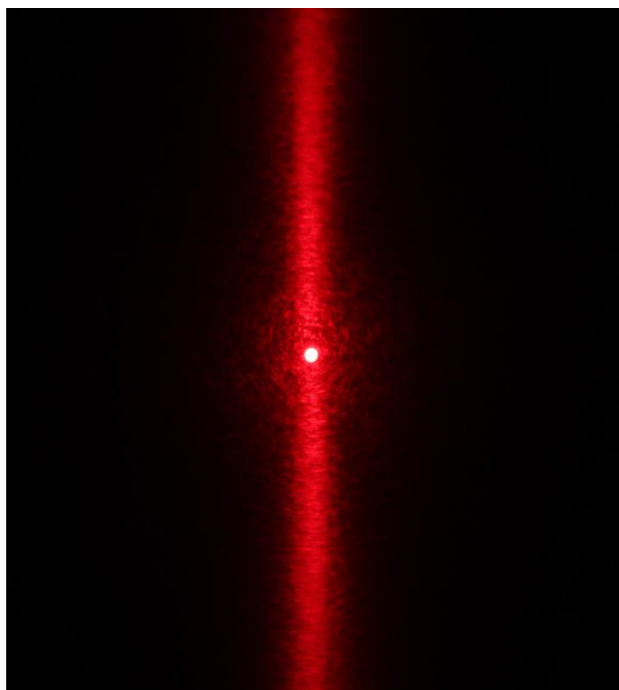


Рисунок 4.1.1 – Изображение дифракционной полосы на экране

Из рисунка 4.1.2 видно, как увеличивается интенсивность дифракционной полосы с увеличением напряжённости магнитного поля, при неизменной скорости вращения кюветы, однако ширина полосы при этом практически не изменяется (рис. 4.1.3 а).

Качественная интерпретация эффекта дифракционного рассеяния в магнитных коллоидах традиционно строится на представлении системы в магнитном поле как нерегулярной дифракционной решетки, которая формируется из вытянутых в магнитном поле агрегатов коллоидных частиц [78]. Отталкиваясь от этого предположения, рассмотрим угловую зависимость в интенсивности в дифракции Фраунгофера на щели [180]:

$$I(\varphi, a) = I_0 \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2, \quad (4.1)$$

где $u = \frac{\pi a n_0}{\lambda} \sin \varphi$, n_0 – показатель преломления дисперсионной среды, λ – длина волны света.

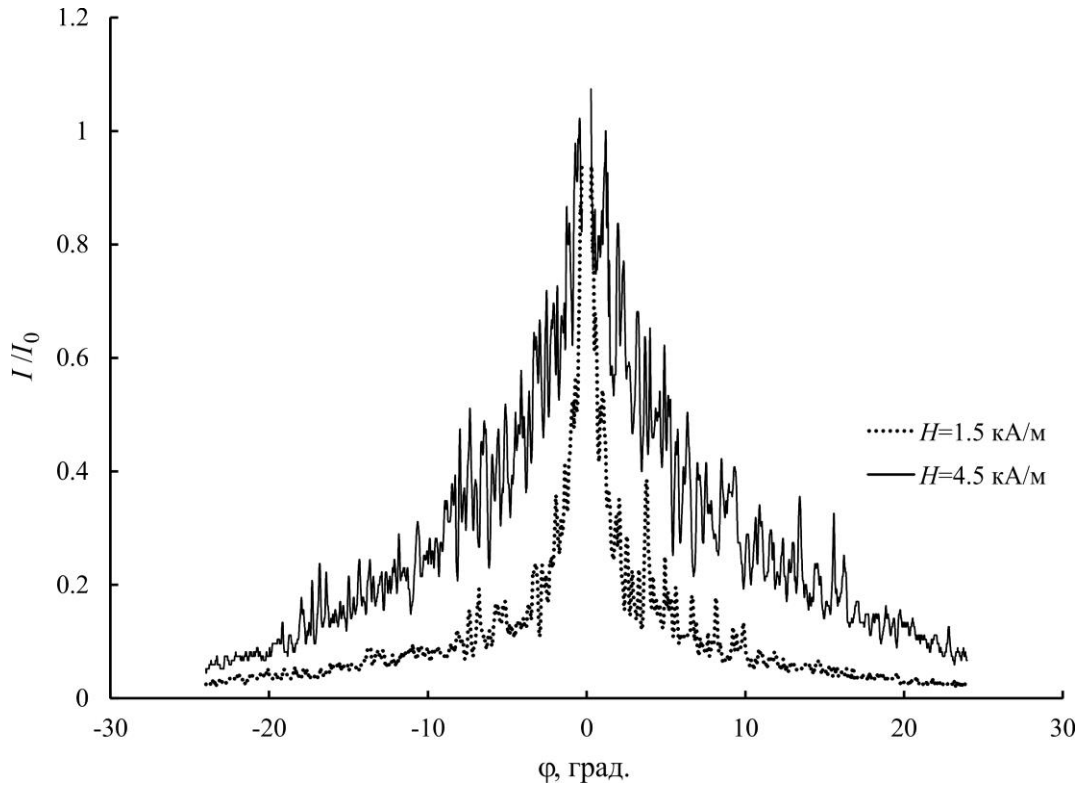


Рисунок 4.1.2 – Индикатриса малоуглового рассеяния вдоль дифракционной полосы при различных напряженностях магнитного поля

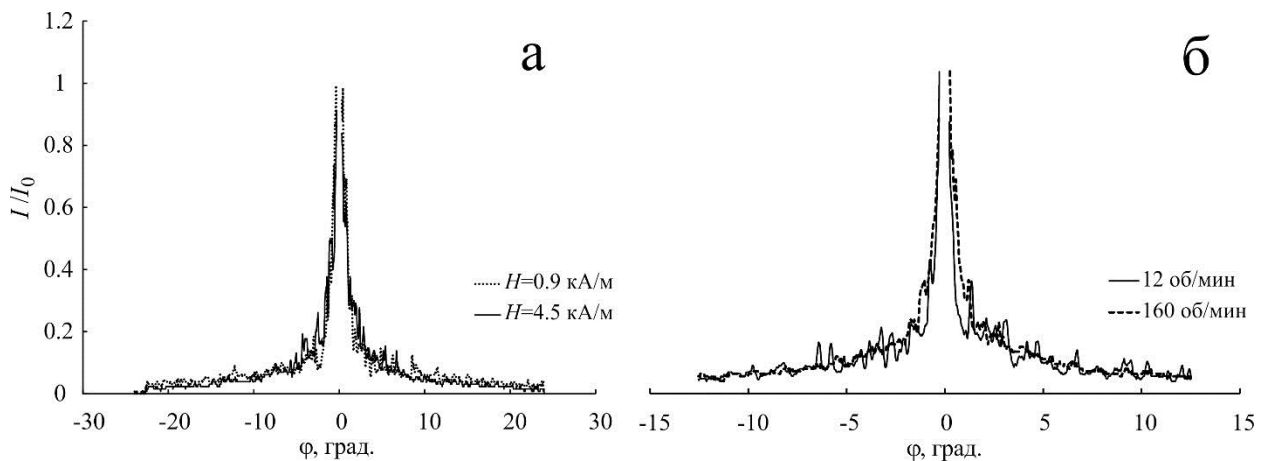


Рисунок 4.1.3 – Индикатриса малоуглового рассеяния поперек дифракционной полосы (в направлении параллельном магнитному полю): (а) при различных напряженностях поля (при $n=30$ об/мин) и (б) при различных скоростях вращения (при $H=3$ кА/м)

Из теории дифракции на отверстиях известно, что если отверстие симметрично расширяется в каком-либо направлении, то дифракционная картина сжимается в этом направлении [144]. Таким образом, определяя соотношение размеров дифракционной картины, можно оценить и соотношение осей, вытянутых микрокапель. При дифракции на нерегулярной системе щелей можно использовать известные принципы лазерной дифракции [183]:

- при дифракции света на ансамбле случайно-расположенных частиц средняя интенсивность света в данной точке экрана равна сумме интенсивностей света, дифрагированного отдельными частицами;
- угловое распределение интенсивности пропорционально распределению рассеяния от отдельной частицы, усредненному по всем размерам частиц.

Полоса дифракционного рассеяния в магнитных эмульсиях не имеет максимумов и минимумов, характерных для дифракции на регулярной полосовой структуре, вследствие существенного разброса в расстояниях между соседними цепочками.

$$I(\varphi) = \int_0^{\infty} I(\varphi, a) f(a) da . \quad (4.2)$$

Здесь $f(a)$ – функция распределения щелей по размерам. Первоначально расстояние между цепочками достаточно большое, что не приводит к выраженному эффекту в слабых полях. При воздействии более сильного поля число цепей увеличивается, расстояние между ними сокращается, а дифракционный эффект становится более выраженным. На рис. 4.1.7 показано сопоставление профилей рассеянного света вдоль дифракционной полосы с учетом разброса расстояний между цепочками по закону логнормального распределения.

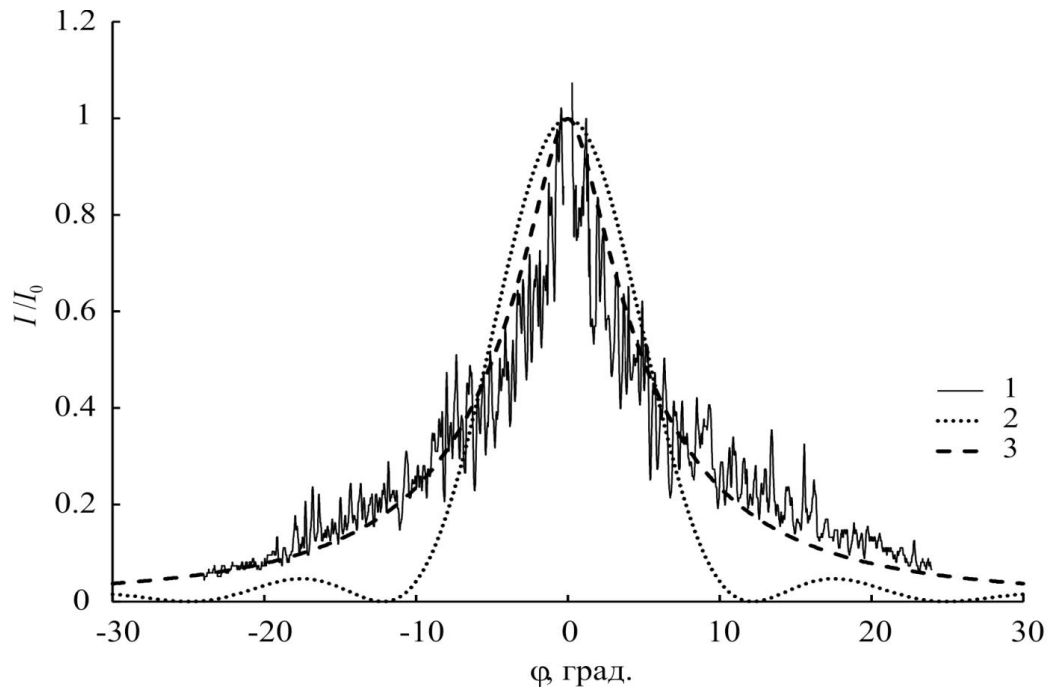


Рисунок 4.1.4 – Индикатрисы рассеянного света вдоль дифракционной полосы (а) $H=4,5$ кА/м, параметры расчета $a=3$ мкм, $\sigma=0,8$; (б) $H=1,5$ кА/м, параметры расчета $a=10$ мкм, $\sigma=0,8$ (1 – эксперимент, 2- расчет без учета распределения по размерам, 3 – с учетом распределения по размерам)

Рассмотрим рассеяние света в приближении аномальной дифракции на вытянутой сфероидальной частице со значениями длинной и короткой полуосей a и b (рис. 4.1.5). Это приближение справедливо для частиц, существенно крупнее длины волны света, но при этом оптически «мягких», т.е. таких, у которых показатель преломления мало отличается от окружающей среды.

Интенсивность света в любой точке экрана, удаленной на расстояние R и задаваемой углами φ, ψ , может быть записано [145]:

$$I(\varphi, \psi) = I_0 \frac{G^2}{\lambda^2 R^2} |D(\varphi, \psi)|^2, \quad (4.3)$$

где I_0 – интенсивность падающего света, $G = \pi b a$ – площадь тени эллипсоида, ориентированного большей осью перпендикулярно к падающему свету.

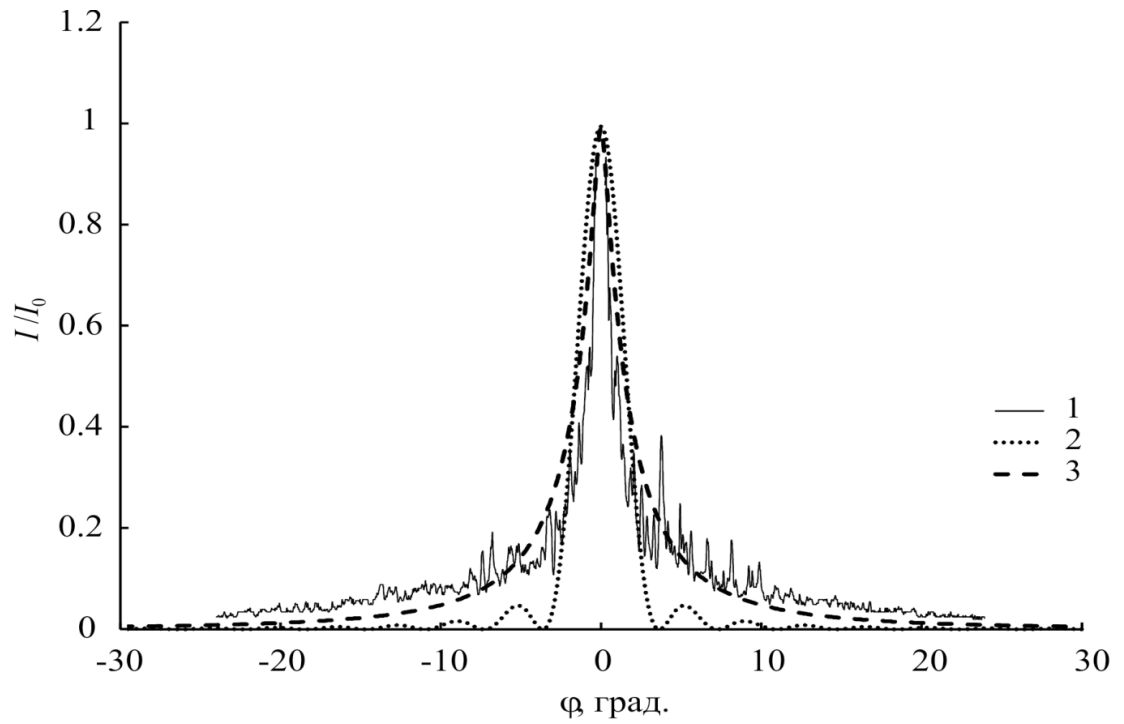


Рисунок 4.1.5 – Индикатрисы рассеянного света поперек дифракционной полосы при $H=4,5$ кА/м, параметры расчета те же, что и на рис. 4.1.4

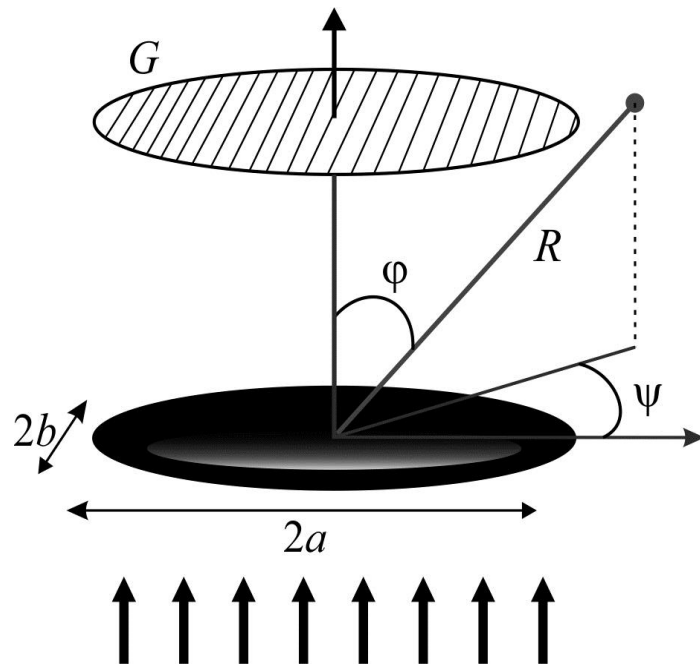


Рисунок 4.1.6 – Геометрия аномальной дифракции света на вытянутой микрокапле

Параметр $D(\varphi, \psi)$ совпадает с известным из теории дифракции Фраунгофера параметром, описывающим дифракцию на отверстии эллиптической формы:

$$D(\varphi, \psi) = \frac{\lambda^2}{\pi^2} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda} \sin \varphi \cos \psi\right)}{a \sin \varphi \cos \psi} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda} \sin \varphi \sin \psi\right)}{b \sin \varphi \sin \psi}. \quad (4.4)$$

Расчеты по формулам (4.3) и (4.4) показывают дифракционную картину, вполне согласующуюся с экспериментом [167].

Таким образом, отсутствие максимумов и минимумов дифракционной полосы может быть удовлетворительно объяснено полидисперсностью исследуемой системы, а также хаотичностью расположения микрокапель в объеме образца.

Эти результаты подтверждаются также численным расчетом, который был выполнен А.Р. Закиняном на основе алгоритма, описанного в [190]. Расчет основан на прямом применении принципа Гюйгенса–Френеля. Для его реализации фотография структуры агрегатов преобразовывалась в монохромный формат. Случайным образом размещались вторичные точечные источники сферических волн в координатах изображения, соответствующих белым пикселям. Всего в расчете использовалось $2 \cdot 10^5$ вторичных источников. Далее находилось суммарное распределение интенсивности от этих источников в интересующей области пространства:

$$I(\mathbf{r}) = \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^N \frac{A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| - 2\pi\zeta\right) \right)^2 d\zeta, \quad (4.5)$$

где $\zeta = \frac{t}{T}$, T – период волны; \mathbf{r} – координаты точек пространства, в которых вычисляется интенсивность; \mathbf{R}_i – координаты вторичных источников. В расчете также принималось во внимание, что интенсивность падающего луча лазера распределена по его сечению по закону Гаусса. На рис. 4.1.7 представлено сравнение расчетов при помощи описанного алгоритма для упорядоченной и неупорядоченной структуры микрокапель с фотографиями

дифракционных картин, которые подтверждают адекватность моделирования [168].

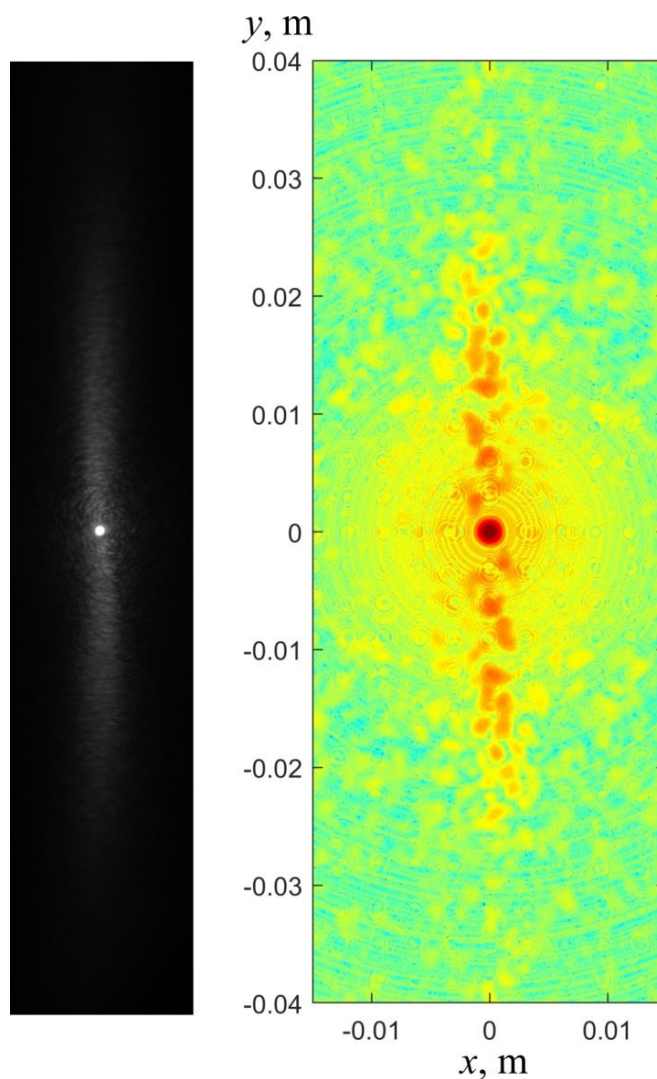


Рисунок 4.1.7 – Дифракция света на нерегулярной структуре в магнитной эмульсии и результат численного моделирования

4.2. Особенности дифракционного рассеяния света при одновременном воздействии магнитных и гидродинамических сил в эмульсиях с высоким межфазным натяжением

Различие физических механизмов оптических эффектов в магнитных эмульсиях на различных основах может быть обнаружено, в том числе по

наличию особенностей дифракции света на системах капель эмульсии. Как мы отмечали выше, в эмульсиях, синтезированных на водной основе, воздействие поля приводит к образованию цепочек капель вдоль направления линий напряженности. В случае прохождения света через такую оптически анизотропную систему цепочек возникает явление дифракции. Воздействие гидродинамических сил со стороны вращающейся жидкости приводит к тому, что первоначально ориентированная вдоль поля структура отклоняется от этого направления в некое новое равновесное положение, определяемое балансом вращающих моментов магнитных и гидродинамических сил. Визуально это можно зарегистрировать как отклонение дифракционной полосы относительно первоначального направления, причем величина угла отклонения увеличивается с ростом скорости вращения кюветы.

В результате серии экспериментов, проведенных методом вращающейся кюветы, были получены фотографии дифракционных картин. На рисунке 4.2.1 изображена таблица с фотографиями дифракции в случае нескольких значений напряженности поля и скорости вращения кюветы с образцом. Полученные картины дифракции заметно отличаются от изображений, получаемых с помощью дифракционных решеток, что объясняется отсутствием строгого соблюдения регулярности в подобных системах.

Было отмечено, что при увеличении напряженности магнитного поля эффект дифракционного рассеяния света становится более выраженным, длина полосы увеличивается. На основе полученных фотографий при различных значениях напряженности и скорости вращения кюветы были получены экспериментальные графики зависимостей, изображенные на рисунках 4.2.2 и 4.2.3. [12,13,125,129].

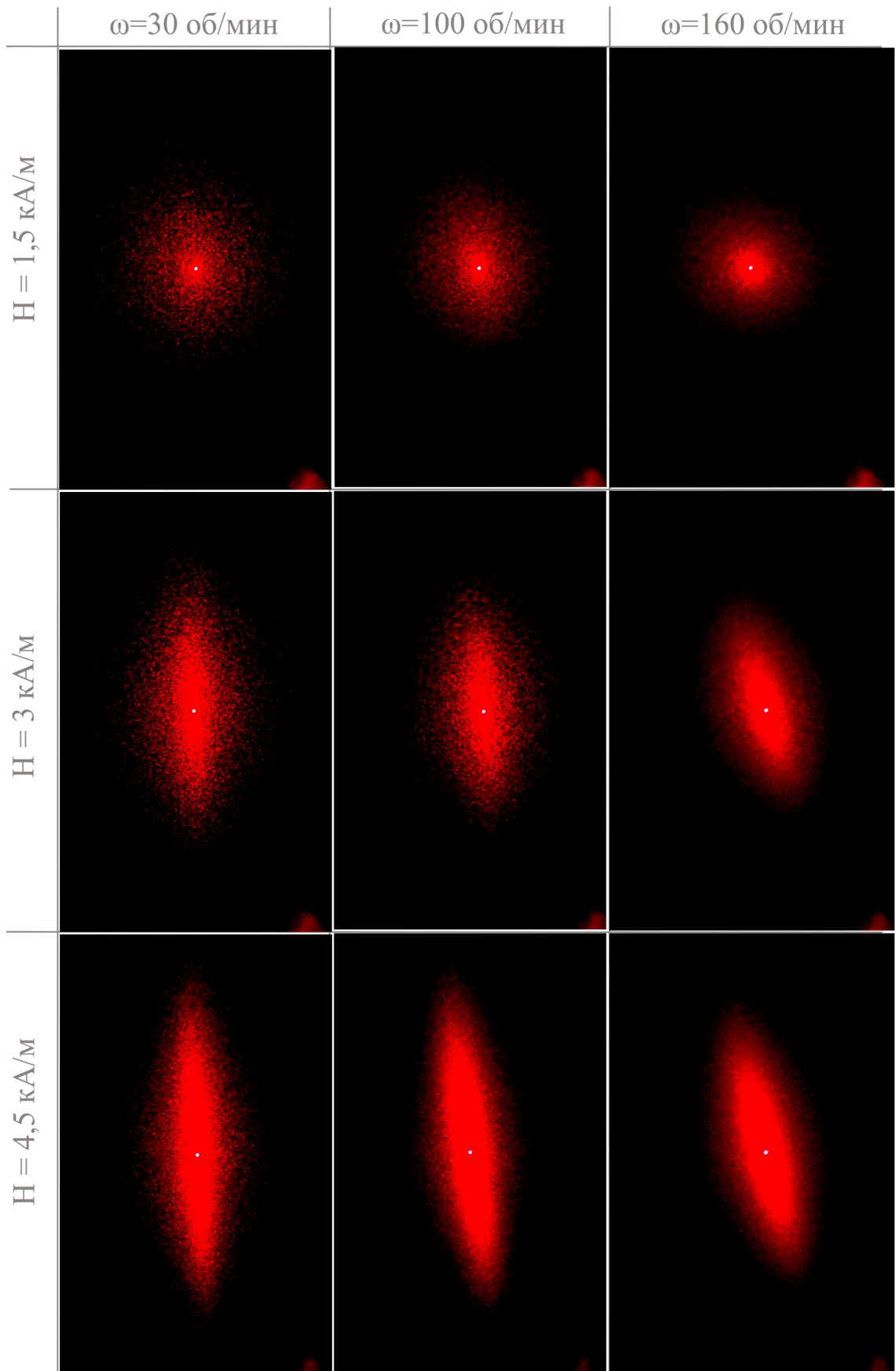


Рисунок 4.2.1 – Фотографии дифракционных картин при различных напряженностях полей и скоростях вращения кюветы

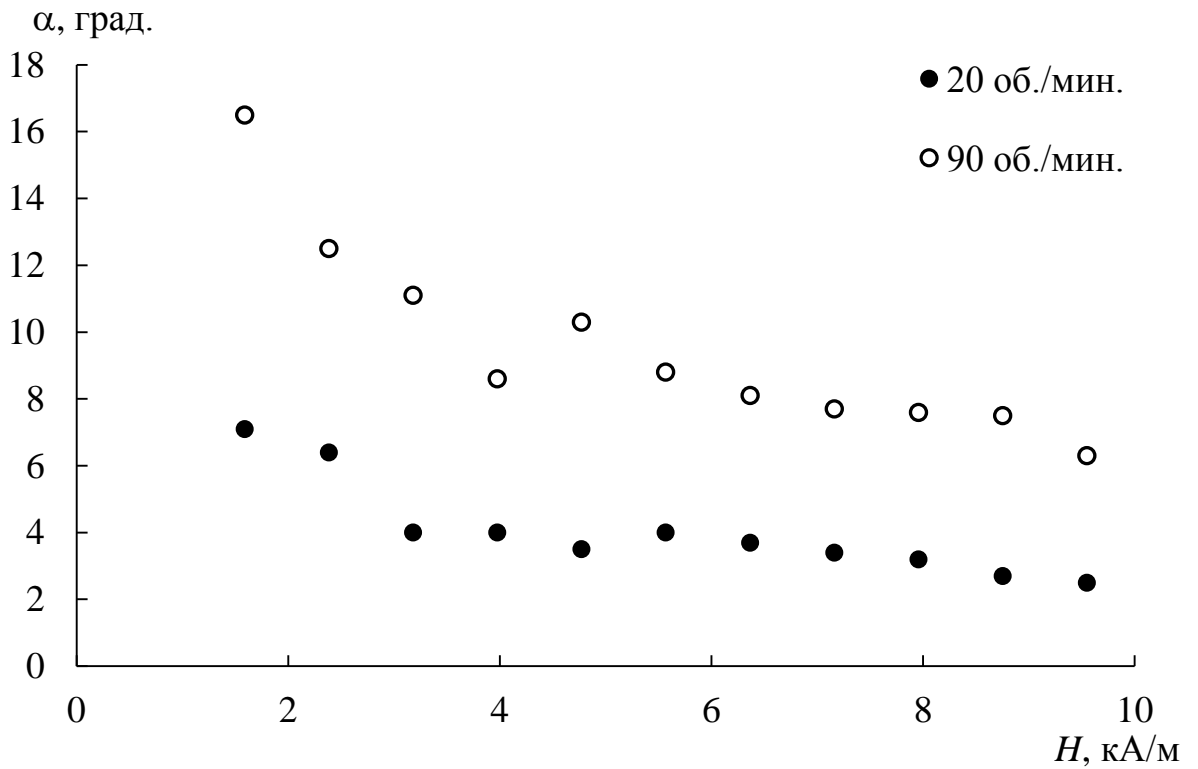


Рисунок 4.2.2 – Зависимость угла поворота дифракционной полосы от напряженности магнитного поля при разных значениях скорости вращения кюветы

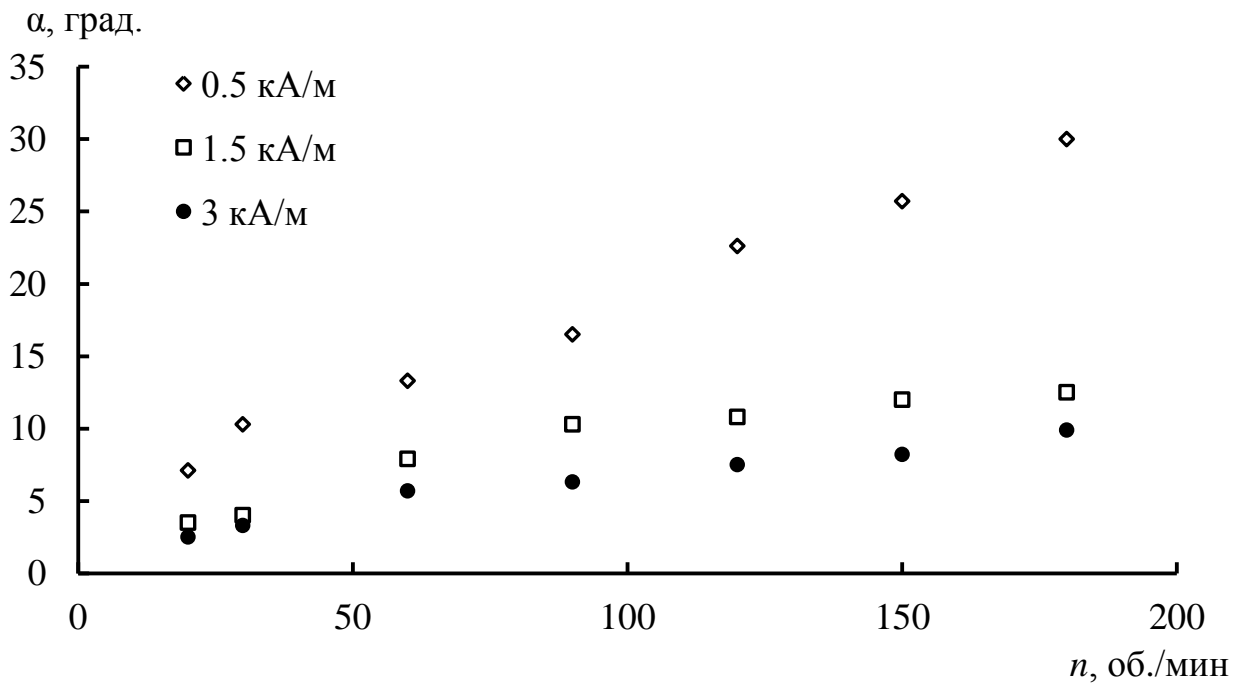


Рисунок 4.2.3 – Зависимость угла поворота дифракционной полосы от скорости вращения кюветы для нескольких значений напряженности магнитного поля

В экспериментах величина угла поворота дифракционной полосы не превышала 30° . При этом синус двойного угла поворота уменьшается с ростом напряженности поля (рис. 4.2.5). Полученные данные качественно согласуются с тем, что наблюдается в магнитных жидкостях [153].

Ранее для интерпретации поведения цепочек под действием магнитных сил и сдвиговых напряжений рассматривали следующую модель [87]. Представим магнитную эмульсию как систему из N одинаковых сферических капель радиусом r_0 , хаотично расположенных в жидкости вязкостью η . Капли состоят из вещества с магнитной восприимчивостью χ . В отсутствие внешних воздействий такая система может считаться изотропной. В случае, когда такая система будет находиться в постоянном, однородном магнитном поле напряженностью H , намагниченные капли эмульсии будут взаимодействовать друг с другом, что приводит к образованию цепей, ориентированных вдоль линий напряженности поля. Будем считать цепочку частиц сфероцилиндром (цилиндром с полусферическими торцами, изображенным на рисунке 4.2.4), т.е. вытянутым сплошным телом с некоторой эффективной магнитной восприимчивостью χ .

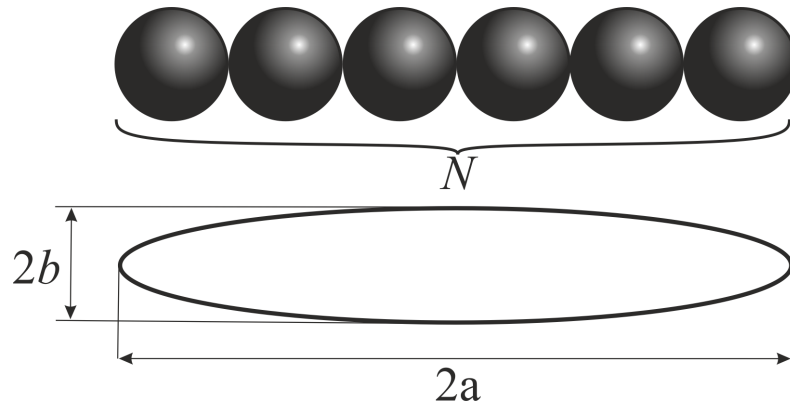


Рисунок 4.2.4 – Иллюстрация метода аппроксимации цепочки капель сфероцилиндром

Энергия такого тела во внешнем поле будет определяться как:

$$W = -\frac{\Delta\chi V}{2} H^2 \cos^2 \alpha, \quad (4.10)$$

где:
$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = \frac{\chi}{1 + 4\pi N_{\parallel}\chi} - \frac{\chi}{1 + 4\pi N_{\perp}\chi} = \frac{4\pi\chi^2(N_{\perp} - N_{\parallel})}{(1 + 4\pi N_{\perp}\chi)(1 + 4\pi N_{\parallel}\chi)}$$

анизотропия магнитной восприимчивости. N_{\perp} и N_{\parallel} - размагничивающие факторы поперек и вдоль оси цепочки соответственно. Для намагниченного цилиндра они определяются через значение эффективного размагничивающего фактора N_{eff} эллипсоида вращения и как отношение длины цилиндра к его диаметру (равного в нашей модели числу капель в цепочке) $\frac{2Nr_0}{2r_0} = N$

$$N_{eff} = \frac{1}{N^2 - 1} \left[\frac{N}{\sqrt{N^2 - 1}} \ln(N + \sqrt{N^2 - 1}) - 1 \right],$$

$$N_{\parallel} = N_{eff} \frac{1 + 2,35 \ln(1 + 0,137N)}{1 + 2,28 \ln(1 + 0,284N)}; \quad N_{\perp} = \frac{1 - N_{\parallel}}{2}. \quad (4.11)$$

Момент сил, действующих на цепочку со стороны внешнего поля:

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha} = \frac{\Delta\chi V}{2} H^2 \sin 2\alpha. \quad (4.12)$$

Этот момент уравновешивается моментом силы сопротивления со стороны дисперсной среды $L_h = B^{-1}\omega$, где B - коэффициент вращательной подвижности. Для такого тела коэффициент сопротивления вращению в вязкой среде равен:

$$B^{-1} = \frac{kT}{D_r} = \frac{kT\pi l^3}{3D_r \left(\ln N - 0,662 + \frac{0,917}{N} - \frac{0,05}{N^2} \right)} = \frac{8\pi\eta(Nr_0)^3}{3 \left(\ln N - 0,662 + \frac{0,917}{N} - \frac{0,05}{N^2} \right)}, \quad (4.13)$$

где $l=2Nr_0$ - длина цепочки, а D_r - коэффициент вращательной диффузии от сфероцилиндра $D_r = kT/\eta\pi l^3$. Приравнивая эти моменты, получим:

$$\frac{\Delta\chi V}{2} H^2 \sin 2\alpha = \frac{8\pi\eta(nr_0)^3 \omega}{3 \left(\ln N - 0,662 + \frac{0,917}{N} - \frac{0,05}{N^2} \right)}. \quad (4.14)$$

Принимая, что $V = N \frac{4}{3} \pi r_0^3$, т.е. объем цепочки определяется как сумма объемов всех капель, получим для угла поворота цепочки

$$\sin 2\alpha = \frac{2\eta N^2 \omega}{\Delta\chi H^2 \left(\ln N - 0,662 + \frac{0,917}{N} - \frac{0,05}{N^2} \right)} \quad (4.15)$$

Из формулы (4.15) следует линейная зависимость синуса двойного угла отклонения полосы от угловой скорости вращения кюветы, а также обратного квадрата поля. Для сопоставления с этими выводами мы перестроили зависимости, показанные на рис. 4.2.2 и рис. 4.2.3 в соответствующем масштабе (рис. 4.2.5 и рис. 4.2.6). Из рисунков видно, что экспериментальные данные не вполне соответствуют выводам из формулы (4.15). Ожидаемые линейные зависимости $\sin 2\alpha \sim \omega$ и $\sin 2\alpha \sim H^{-2}$ не наблюдаются. Нелинейность зависимости $\sin 2\alpha \sim \omega$ в более ранних работах, объяснялась возможностью разрушения цепочки под действием гидродинамических сил [152,193].

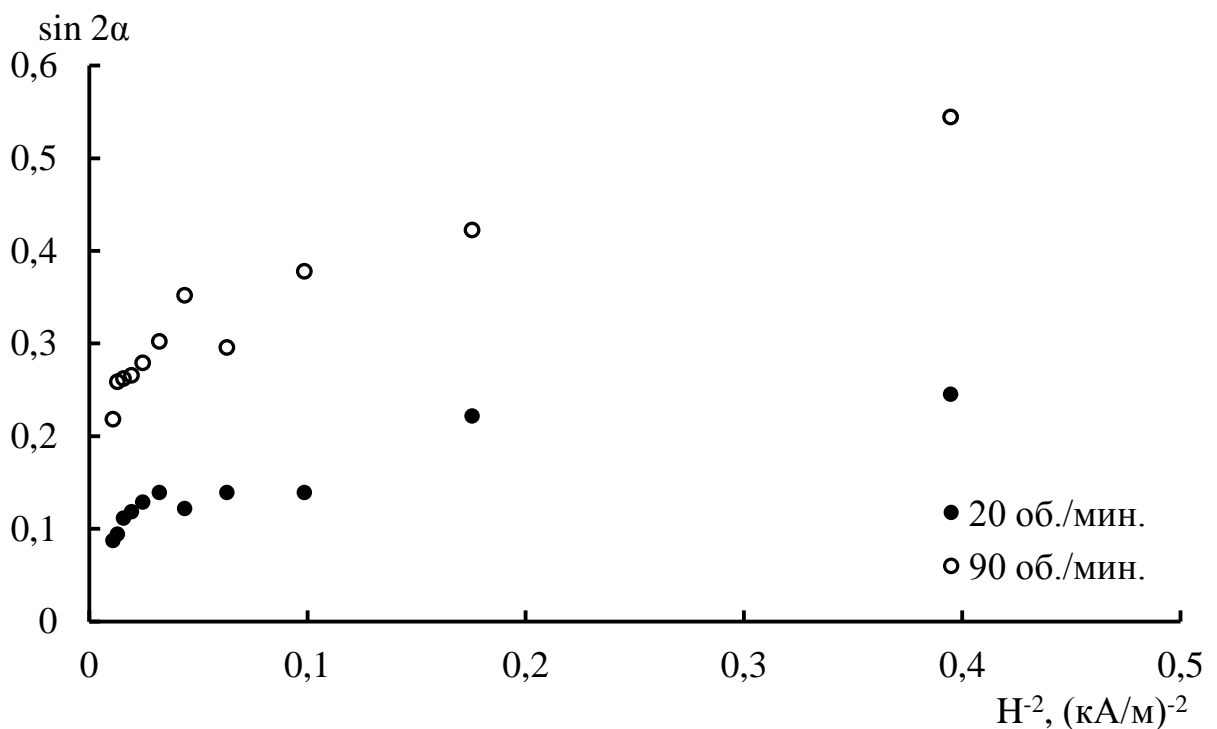


Рисунок 4.2.5 – Зависимость синуса двойного угла отклонения дифракционной полосы от обратного квадрата напряженности магнитного поля, полученная экспериментально

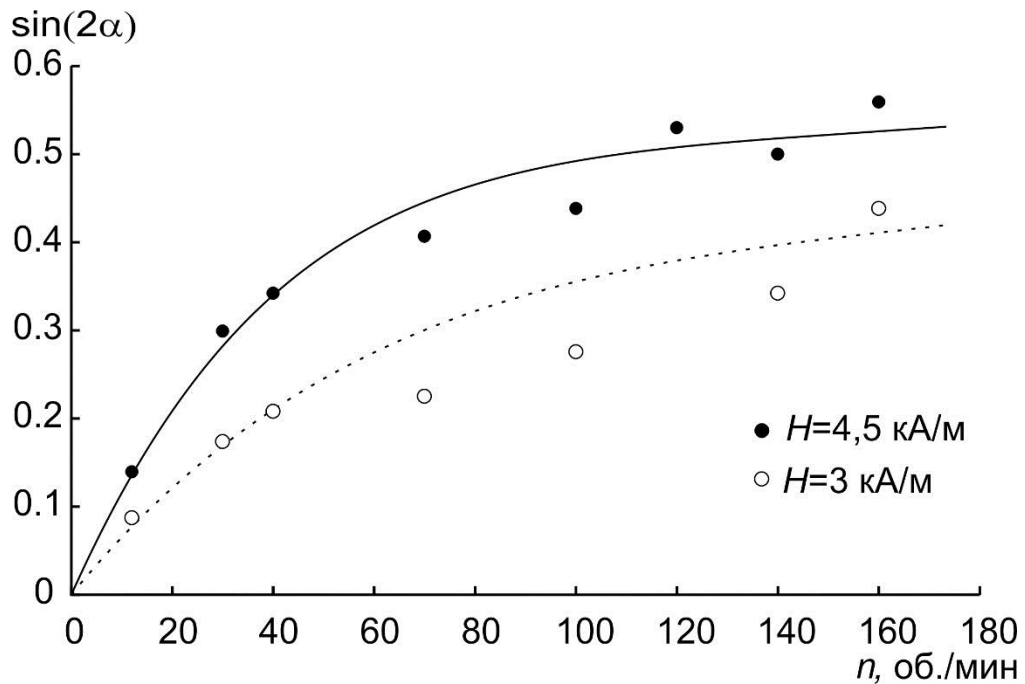


Рисунок 4.2.6 – Зависимость синуса двойного угла отклонения дифракционной полосы от скорости вращения кюветы при разных значениях напряженности поля

Нами [12,13,132] изначально предполагалось, что капли находящиеся на краях достаточно длинной цепи имеют меньшую энергию, индуцированную магнитным полем, и при этом испытывают наибольшее воздействие со стороны сдвигового течения окружающей жидкости. Это в свою очередь должно приводить к отрыву микрокапли МЖ от цепочки, уменьшению длины цепочки, и соответственно угла наклона по отношению к полю.

Однако такое объяснение оказалось верным только для расчётов коротких цепочек из нескольких капель при сравнительно небольших значениях скорости вращения кюветы и небольших напряженностях полей. При уменьшении длины цепочек, происходящем при их разрыве или отрыве отдельных микрокапель, должно существенно уменьшаться соотношение длины цепочки к ее диаметру. Все это должно приводить к изменению профиля дифракционной картины в направлении вдоль магнитного поля, но рис. 4.1.3 показывает, что такого изменения не регистрируется. Это может

свидетельствовать в пользу того, что в небольших магнитных полях и при умеренных скоростях вращения кюветы разрушения цепочек не происходит. Наблюдающаяся в эксперименте нелинейность зависимости $\sin 2\alpha = f(\omega)$ может иметь другое объяснение.

Необходимо отметить, что поведение цепочек намагниченных частиц в магнитном и гидродинамическом полях являлось предметом многочисленных исследований, в которых были предложены разные модели, описывающие процесс установления равновесной ориентации цепочки.

Рассмотрим поведение достаточно длинной цепочки из N капель магнитной эмульсии во вращающейся жидкости при воздействии магнитного поля (рис. 4.2.7). В магнитном поле капля магнитной жидкости диаметром d приобретает магнитный момент $m = \frac{\pi}{6} d^3 \chi_p H$, ориентированный вдоль направления поля. Магнитная восприимчивость χ_p сферической капли связана с магнитной восприимчивостью магнитной жидкости χ_{mf} известным соотношением $\chi_p = \frac{3\chi_{mf}}{3 + \chi_{mf}}$.

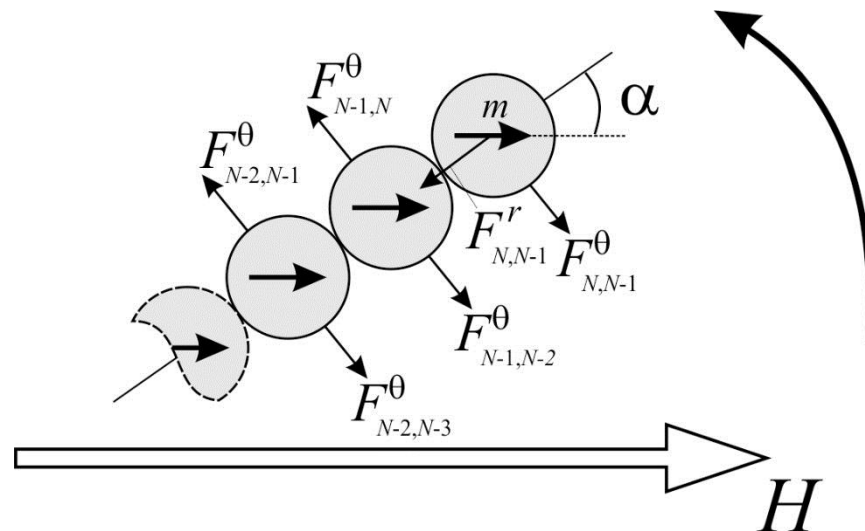


Рисунок 4.2.7 – Силы диполь-дипольного взаимодействия в цепочке магнитных капель

В данном случае мы предполагаем, что магнитное поле достаточно слабое и при этом выполняется линейный закон намагничивания магнитной жидкости, а также действие поля не приводит к изменению сферической формы капли. Диполь-дипольное взаимодействие намагниченных капель приводит к образованию цепочек вдоль направления поля. Энергия взаимодействия двух магнитных диполей определяется их взаимной ориентацией и расстоянием:

$$U = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi} \frac{(1 - 3\cos^2 \alpha)}{r^3}, \quad (4.16)$$

где r – расстояние между центрами капель, α – угол между направлением магнитного поля и линией, соединяющей центры сфер. В неподвижной жидкости цепочка вытянута вдоль направления поля и угол $\alpha=0$. При вращении жидкости цепочка отклоняется от направления поля на некоторый угол, при этом направление намагниченности капель не меняется (остается параллельным полю). В этом случае силу магнитного взаимодействия капель можно разложить на две составляющие: радиальную – вдоль оси цепочки и тангенциальную – перпендикулярно ей [15,66,67]:

$$F^r = \frac{3\mu_0 m^2}{4\pi} \frac{(1 - 3\cos^2 \alpha)}{r^4}. \quad (4.17)$$

$$F^\theta = \frac{3\mu_0 m^2}{4\pi} \frac{\sin 2\alpha}{r^4}. \quad (4.18)$$

При отклонении цепочки от направления поля тангенциальная составляющая создает момент, который определяется как сумма моментов, действующих на каждую каплю (моменты, действующие на правую и левую половины цепи относительно центра вращения, считаем одинаковыми) [15,66]:

$$L_m = 2 \sum_{i=1}^{N/2} F_i^\theta r_i. \quad (4.19)$$

В [15] исходя из этой формулы получено следующее выражение для механического момента, создаваемого магнитным полем:

$$L_m = \frac{3\mu_0 m^2}{4\pi} \frac{N^2}{2d^3} \sin 2\alpha. \quad (4.20)$$

В [77] показано, что данная формула может быть уточнена за счет учета сил, действующих только на краевые частицы в цепочке. Как показано на рис. 4.2.6, для некраевых частиц тангенциальные компоненты силы диполь-дипольного взаимодействия, создаваемые частицами слева и справа от данной, компенсируют друг друга (если считать существенным влияние только ближайших частиц, а также принять цепочку линейной). Уточненная формула момента имеет линейную, а не квадратичную, как в (4.20), зависимость от числа частиц в цепочке:

$$L_m = \frac{3\mu_0 m^2}{4\pi} \frac{(N-1)}{d^3} \sin 2\alpha. \quad (4.21)$$

Как мы упоминали ранее, равновесное положение цепочки реализуется, когда вращающий момент сил компенсируется моментом гидродинамических сил $L_h = B^{-1}\omega$ (B – коэффициент вращательной подвижности), возникающих в жидкости с градиентом скорости течения, определяемым угловой скоростью вращения $\omega = 2\pi n$ [15, 111]. В литературе [15, 53-54, 111, 150] известно несколько выражений для гидродинамического момента цепочки сферических частиц. Наиболее простым выражением является так называемая модель отдельных частиц [53], полученная путем суммирования гидродинамических сил, действующих на каждую частицу цепочки с учетом градиента скорости потока. Для жидкости с вязкостью η гидродинамический момент определяется [53] как

$$L_h = \frac{\pi\eta d^3}{4} N(N^2 - 1)\omega. \quad (4.22)$$

В некоторых работах, например [54], для описания коэффициента вращательного трения цепочки используют формулу для сфероцилиндров, с учетом которой выражение для момента имеет вид:

$$L_h = \frac{\pi\eta d^3}{3} \frac{N^3}{(\ln N + \delta)} \omega, \quad (4.23)$$

где $\delta = -0.662 + 0.917N^{-1} - 0.05N^{-2}$ – коэффициент коррекции краевых эффектов. Популярно также выражение для тонкого цилиндра, предложенное Губановым для палочкообразных молекул [150]. Для длинной цепочки одинаковых сферических частиц оно может быть записано в виде

$$L_h = \frac{\pi\eta d^3}{3} \frac{N^3}{(\ln 2N - 0.8)} \omega. \quad (4.24)$$

В последнее время [15, 76-77, 106, 111] для описания вращательного трения цепочечных структур применяется модель «шиш-кебаб», которая была предложена для описания структур кристаллизующихся полимеров. Известно выражение этой модели, модифицированное для возможности учета коротких цепей:

$$L_h = \frac{\pi\eta d^3}{3} \frac{N^3}{\left(\ln \frac{N}{2} + \frac{2.4}{N}\right)} \omega. \quad (4.25)$$

Наиболее точным выражением принято считать формулу, полученную на основе расчетов по теории тонких тел [26]. Выражение для цепочки сферических частиц в таком приближении получено Подоляк и соавт. [80]:

$$L_h = \frac{\pi\eta d^3}{3} \frac{N^3 \left(1 - \frac{1 - N^{-1}}{3 \ln 2N}\right)}{(\ln 2N - 0.5)} \omega. \quad (4.26)$$

С учетом поправок Адамара–Рыбчинского для вязкости среды, содержащей жидкие капли, сравнение расчетов по различным приближениям показывает, что приближение отдельных частиц существенно завышает значения коэффициента вращательного трения и соответственно гидродинамического момента для длинной цепочки. Остальные приближения

дают довольно близкие результаты. Наиболее близким к расчету по теории тонкого тела является формула Губанова (4.24).

В целом динамика вращающейся цепочки магнитных частиц характеризуется числом Мейсона [77].

$$Mn = \frac{16\eta\omega}{\mu_0\chi_p^2 H^2}. \quad (4.27)$$

Этот безразмерный параметр определяется как отношение гидродинамических и магнитных сил для конфигурации с двумя частицами в контакте. Для угловых скоростей вращения, которые позволяла создавать наша установка, и с учетом параметров эмульсии, число Мейсона не превышало 0,01. Приравнивая моменты магнитных (4.21) и гидродинамических сил (4.26), получим выражение для угла отклонения цепочки от направления поля:

$$\sin 2\alpha = Mn \frac{N^3}{N-1} \frac{\left(1 - \frac{1-N^{-1}}{3 \ln 2N}\right)}{(\ln 2N - 0.5)}. \quad (4.28)$$

Из формул (4.27) и (4.28) следует, что для цепочки постоянной длины и в отсутствие деформаций $\sin 2\alpha \sim \omega$ и $\sin 2\alpha \sim H^{-2}$. Для достаточно длинных цепочек $N^3/(N-1) \approx N^2$, т.е. $\sin 2\alpha \sim N^2$. Зависимости на рис. 4.2.5 и рис. 4.2.6 качественно подтверждают эти выводы, но только при малых скоростях вращения кюветы. Расчеты показывают, что такой диапазон углов поворота соответствует достаточно длинным цепочкам, состоящим из двух-трех десятков капель. При повышении скорости зависимость $\sin 2\alpha = f(\omega)$ проявляет очевидную нелинейность. Ранее подобные зависимости принято было интерпретировать разрушением цепей по мере роста скорости вращения [152]. Однако сопоставление данной зависимости с индикатрисами малоуглового рассеяния света при различных скоростях вращения показывает, что существенного изменения углового распределения интенсивности при повышении скорости вращения не происходит (рис.

4.1.3). Это может свидетельствовать об отсутствии разрушения цепочек в исследованном нами диапазоне угловых скоростей. Из формулы (4.21) видно, что момент магнитных сил достигает максимального значения при угле $\alpha = 45^\circ$, а момент гидродинамических сил от угла ориентации цепочки не зависит. Отметим, что диполь-дипольное взаимодействие частиц в цепочке может иметь как характер притяжения, так и отталкивания. Смена притяжения на отталкивание в цепочке капель произойдет при угле ориентации $\cos \alpha > \sqrt{1/3}$, т.е. $\alpha > 54.7^\circ$, что приведет к разрушению цепи. В [77] показано, что в диапазоне углов отклонения цепочки $45^\circ < \alpha < 54.7^\circ$ она является неустойчивой. Наблюдаемые в эксперименте углы отставания не превышают 20–25 градусов, в отдельных случаях 30° , т.е. существенно меньше этого диапазона. Экспериментальное значение $Mn \ll 1$, что также свидетельствует о преобладании магнитных сил над гидродинамическими и малой вероятности разрушения цепочек [67]. Поэтому нелинейность зависимости $\sin 2\alpha = f(\omega)$ можно объяснить S-образными деформациями цепочки капель по мере роста скорости вращения. Подобный механизм описан в [106] для описания поведения цепочечных агрегатов суперпарамагнитных наночастиц во вращающемся магнитном поле.

Подтверждением такого механизма может быть анализ дифракционной картины (рис. 4.2.8), на которой можно выделить две полосы: вблизи центрального максимума и на периферии, ориентированные под несколько отличающимися углами. При малых скоростях вращения цепочка капель сохраняет линейную форму, но по мере роста угловой скорости на концевые капли цепочки действует большая сила со стороны движущейся жидкости, что приводит к небольшой изгибной деформации.

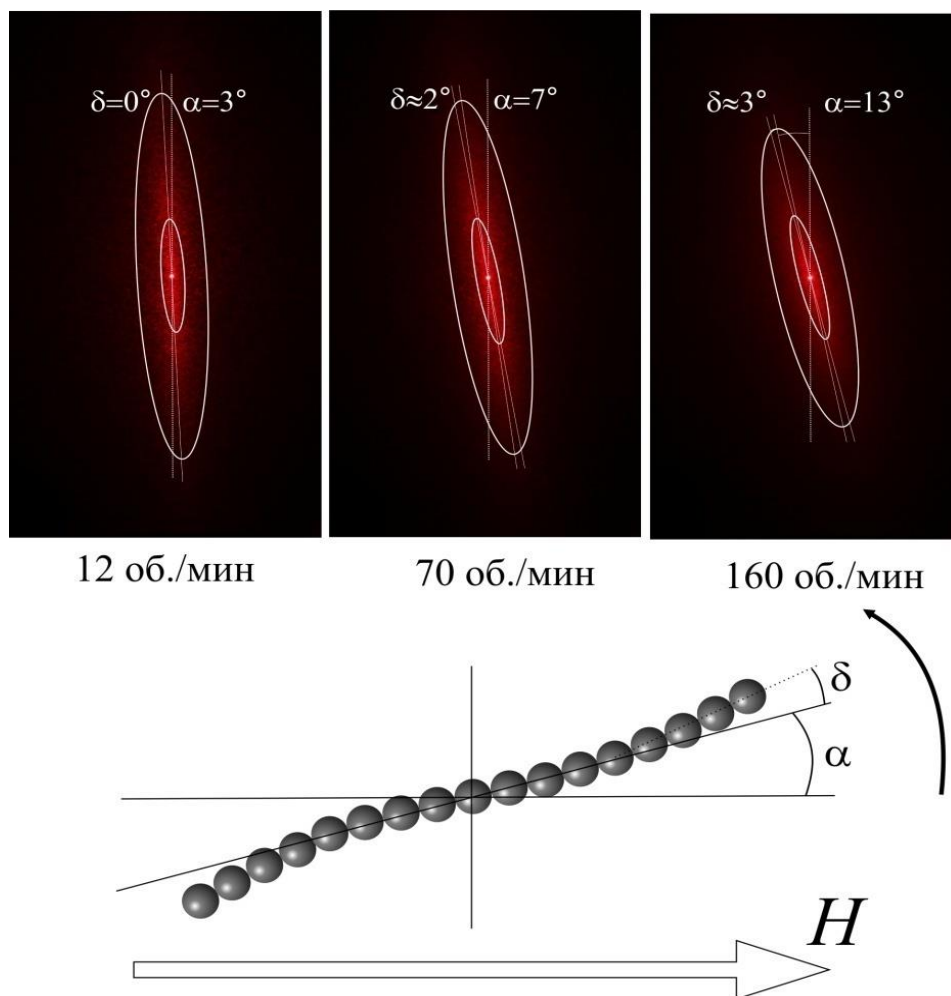


Рисунок 4.2.8 – Механизм S-образной деформации цепочки капель и его проявление в различных скоростях вращения и углах поворота дифракционной полосы

4.3. Особенности дифракционного рассеяния света при одновременном воздействии магнитных и гидродинамических сил в эмульсиях с низким межфазным натяжением

В ходе экспериментов по исследованию эффекта дифракционного рассеяния в эмульсиях, синтезированных на масле АМГ-10, были получены картины дифракции аналогичные тем, что получались для эмульсий на водной основе. Благодаря наблюдениям в оптический микроскоп было

выявлено, что причиной появления дифракционной полосы является сильная деформация капель эмульсии вдоль направления линий напряженности поля. На рисунке 4.3.1 изображены фотографии полученных картин при различных напряженностях магнитного поля и скоростях вращения кюветы. Аналогично предыдущим измерениям, было отмечено, что величина эффекта увеличивается с ростом напряженности приложенного поля, тогда как увеличение скорости вращения кюветы приводило к уменьшению выраженности эффекта. В магнитных полях малой напряженности капли слабо вытянуты, что не приводит к выраженному оптическому эффекту анизотропного рассеяния света. По мере роста напряженности поля капли вытягиваются вдоль направления поля, и дифракционный эффект становится более выраженным. Полоса дифракционного рассеяния в магнитных эмульсиях не имеет максимумов и минимумов, характерных для дифракции на регулярной полосовой структуре, вследствие существенного разброса в размерах микрокапель.

На рисунках 4.3.2 и 4.3.3 изображены полученные экспериментально зависимости угла поворота дифракционной полосы от скорости вращения кюветы и напряженности магнитного поля, соответственно. Как и в случае эмульсии с высоким межфазным натяжением (рис. 4.2.5) линейной зависимости от скорости вращения кюветы не наблюдалось. С ростом скорости вращения был зарегистрирован нелинейный рост угла поворота полосы, причем в полях большей напряженности – угол имел меньшие значения. Зависимость от напряженности магнитного поля изображена на рисунке 4.3.3, и характеризуется монотонным уменьшением угла поворота полосы с ростом напряженности.

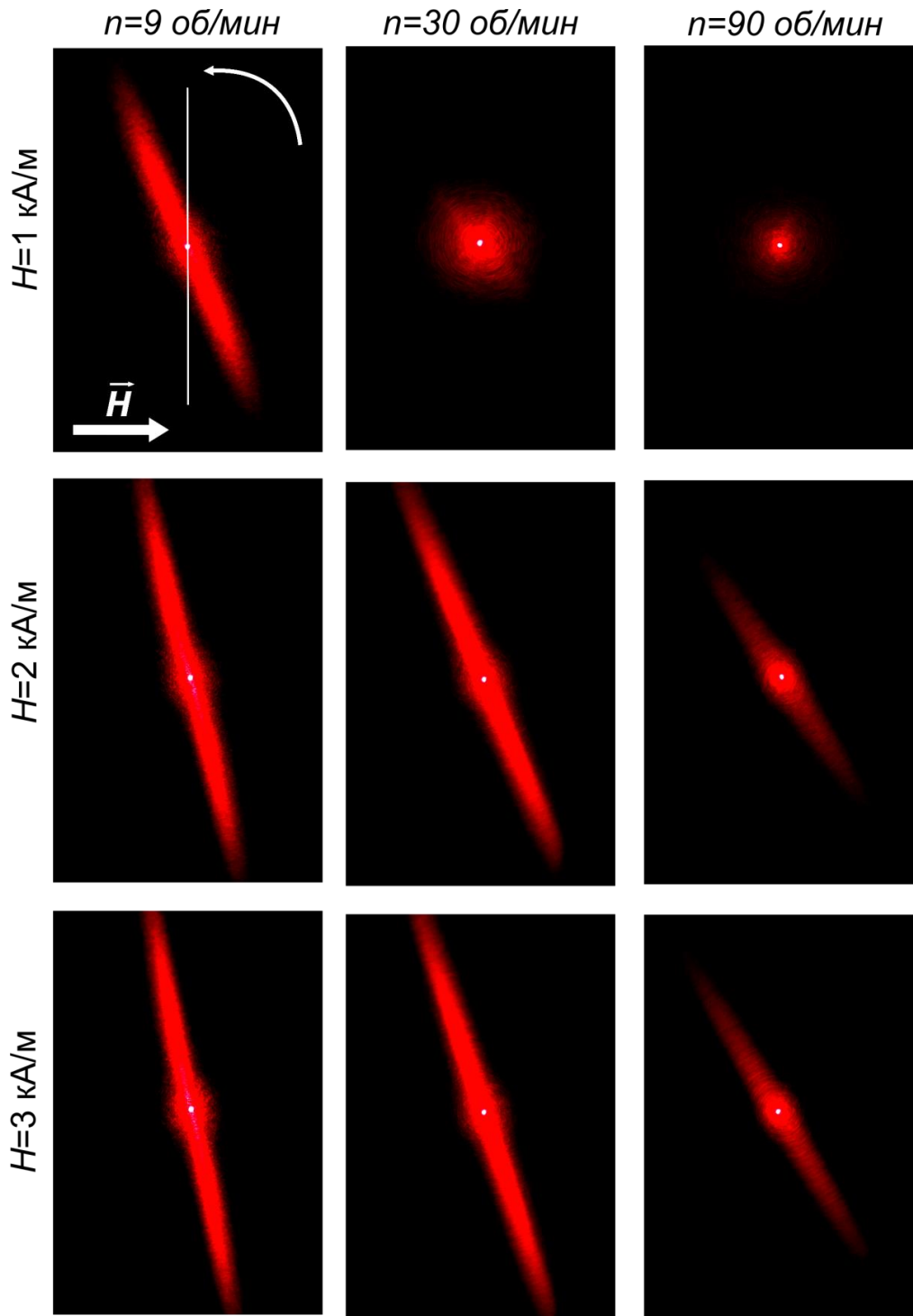


Рисунок 4.3.1 – Фотографии дифракционных полос при различных напряжениях и скоростях вращения кюветы

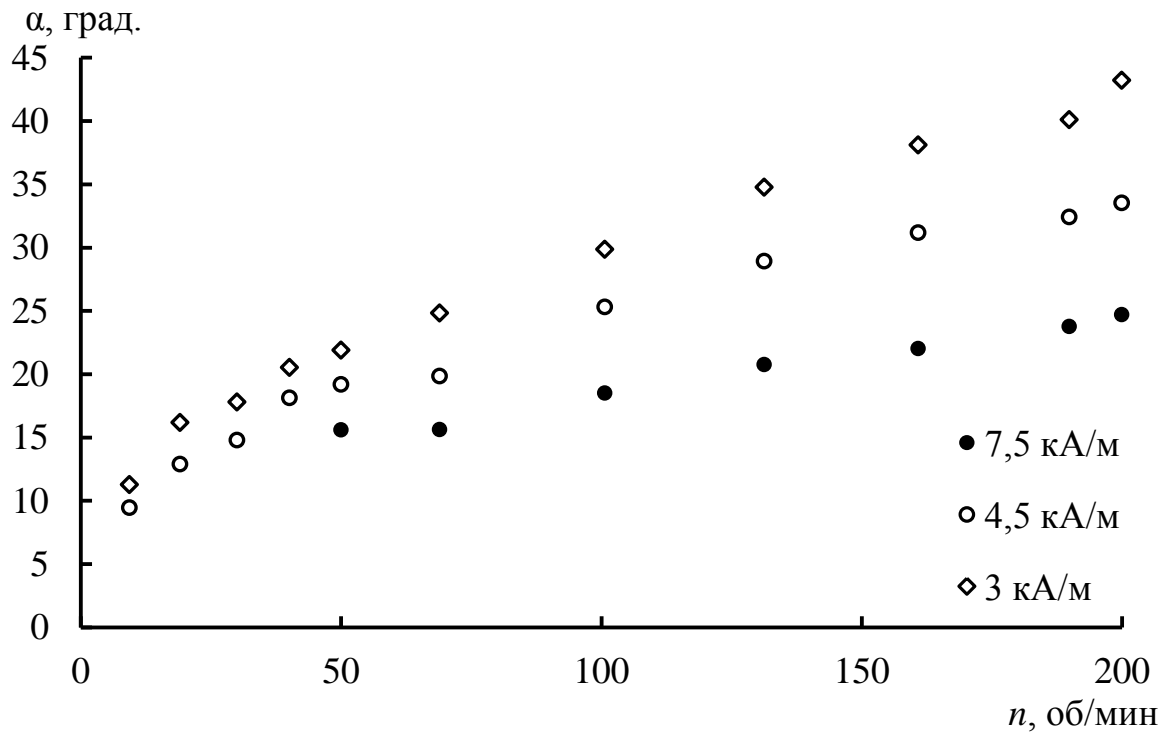


Рисунок 4.3.2 – Экспериментальная зависимость угла отклонения дифракционной картины от скорости вращения кюветы при разных значениях напряженности поля

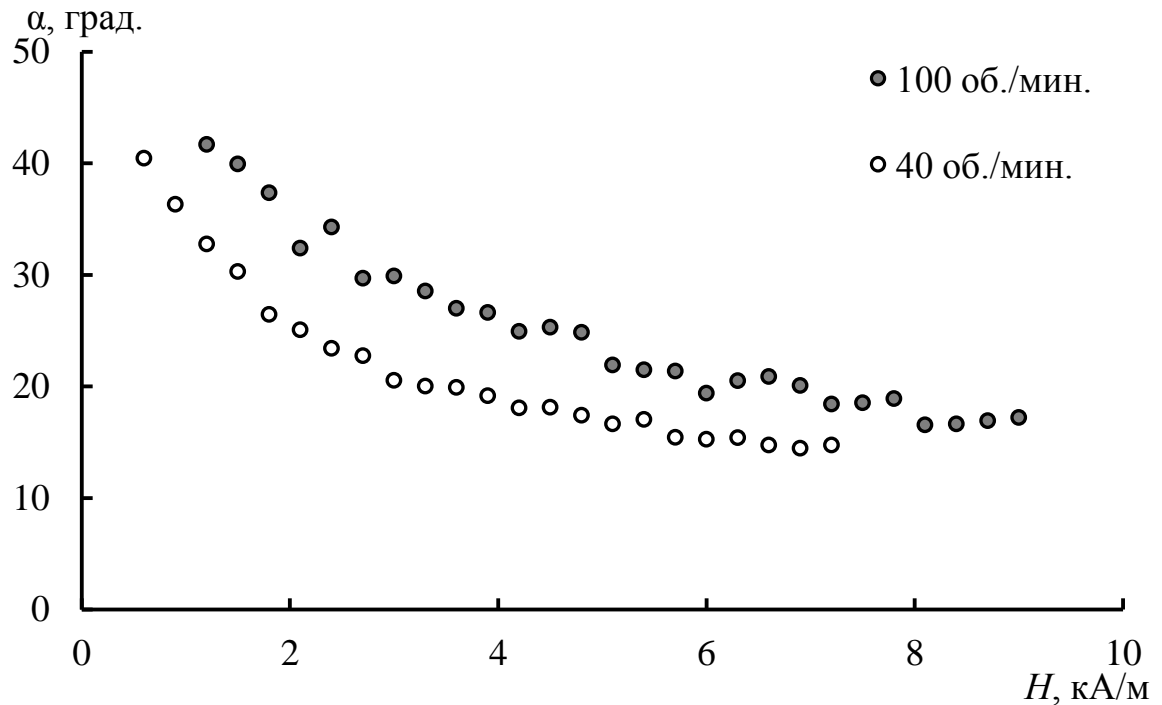


Рисунок 4.3.3 – Экспериментальная зависимость угла отклонения дифракционной картины от напряженности поля при различных скоростях вращения кюветы

Как уже описывалось ранее, полоса дифракционного рассеяния на сильно вытянутых полидисперсных частицах ориентирована в направлении, перпендикулярном длинным осям частиц. Отличием эмульсии на масляной основе является то, что микрокапли эмульсии деформируются независимо друг от друга и при небольших полях не образуют сложных агрегативных структур. В этом случае можно считать, что объем микрокапли не меняется, а параметры сфероида a и b могут быть выражены через радиус сферы эквивалентного объема r_0 и соотношение осей $p=a/b$ ($a = r_0 \sqrt[3]{p^2}$ и $b = r_0 \sqrt[3]{p^{-1}}$).

Воздействие гидродинамических сил со стороны вращающейся жидкости приводит к повороту вытянутой микрокапли на некоторый угол α и, соответственно, повороту дифракционной полосы на такой же угол [115]. Равновесное положение микрокапли может быть в этом случае найдено исходя из баланса моментов магнитных сил L_m и сил вязкого трения L_h [117, 152,181]. Момент гидродинамических сил, возникающих в жидкости с градиентом скорости течения, определяется угловой скоростью вращения $L_h \sim \omega$. Сложность заключается в том, что вращательная подвижность жидкой микрокапли может существенно отличаться от известного выражения для твердой вытянутой частицы [181]:

$$B = \frac{3}{6\eta_2 V_0} \cdot \frac{a^2 N_a + b^2 N_b}{a^2 + b^2}, \quad (4.29)$$

где N_a и N_b – размагничивающие факторы вдоль длинной и короткой осей сфероида, η_2 – вязкость окружающей частицу среды, V_0 – объем сфероида. Особенности определения вращательного трения для жидких капель рассмотрены в работах [28, 181], в которых показано, что наиболее существенное отличие во вращательных подвижностях жидкой и твердой капель наблюдается в случае, когда капля имеет незначительную вытянутость. Это связано с характером движения жидкости внутри капли при ее вращении. Для оценки движения жидкости в капле в [181] предложено

использовать параметр завихренности $\zeta(p)$. С учетом этого параметра вращательная подвижность жидкой микрокапли имеет вид:

$$B = \frac{3}{6\eta_2 V_0} \cdot \frac{a^2 N_a + b^2 N_b}{a^2 + b^2 + 2ab \zeta(p)/\omega} \quad (4.30)$$

Параметр внутрикапельной завихренности, выраженный в единицах угловой скорости $\zeta(p)/\omega$, зависит в общем случае от вытянутости капли и соотношения вязкостей сред внутри η_1 и снаружи η_2 капли. В предельных случаях сильно вытянутой (с эксцентриситетом $e \rightarrow 1$) и практически сферической капли (при $e \rightarrow 0$) параметр внутрикапельной завихренности имеет вид:

$$\zeta(p)/\omega = \begin{cases} e^4 \left(\frac{1}{8} + \frac{\eta_1}{6\eta_2} \right) - 1, & e \rightarrow 0 \\ \frac{8\sqrt{1-e^2}}{\ln(1-e)} \frac{\eta_2}{\eta_1 + \eta_2}, & e \rightarrow 1 \end{cases}.$$

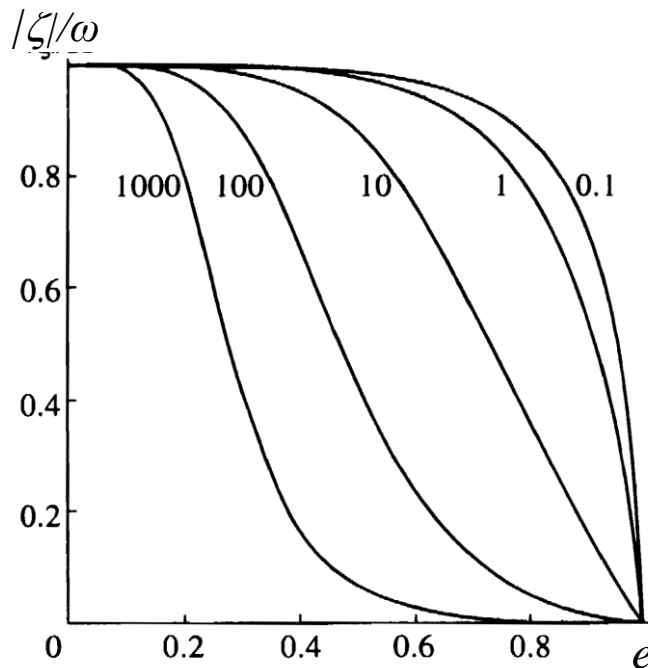


Рисунок 4.3.4 – Зависимость параметра завихренности от эксцентриситета капли при различных соотношениях между вязкостями среды внутри и снаружи капли (по данным [180])

Для произвольных значений вытянутости в [181] приведены численные решения для параметра $\zeta(p)/\omega$. (рис. 4.3.4) Для сильно вытянутой капли завихренностью движения жидкости внутри капли можно пренебречь $\zeta(p)/\omega \approx 0$, и капля ведет себя как твердый сфероид таких же размеров. Аналогичный результат для сфероидов получается при условии $\eta_1/\eta_2 \gg 1$, но уже при достаточно слабой вытянутости $p > 1.5$. При этом для исследуемых нами систем вязкости магнитной жидкости и масла АМГ-10 близки, т.е. $\eta_1/\eta_2 \approx 1$. В этом случае для микрокапель, близких по форме к сферическим (это реализуется либо в случае слабых полей, либо при значительном отклонении оси капли от направления поля), требуется учет внутрикапельной завихренности. С учетом этого выражение для момента сил вязкого трения, действующего на жидкую вытянутую каплю, имеет вид:

$$L_h = \frac{4\eta V_0 \omega (1 + p^2 + 2p \zeta(p)/\omega)}{1 + 2p^2 N_a - N_a}, \quad (4.31)$$

т.е. момент гидродинамических сил зависит не только от скорости вращения в нашем случае окружающей каплю среды, но и от степени вытянутости, причем гораздо более сложным образом, чем имеет место в случае твердой частицы (4.30).

Выражение для момента магнитных сил имеет вид [152]:

$$L_m = \frac{1}{2} \frac{\mu_0 V_0 \chi^2 H^2 |1 - 3N_a|}{(1 + \chi N_a)(2 + \chi - \chi N_a)} \sin 2\alpha. \quad (4.32)$$

Здесь χ - начальная магнитная восприимчивость, H - напряженность внешнего магнитного поля, α - угол между длинной осью сфероида и направлением поля. Как видно из формул (4.4), (4.31) и (4.32) соотношение осей сфероида p является ключевым параметром, определяющим как его ориентацию во вращающейся жидкости, так и интенсивность дифракционного рассеяния. При этом необходимо отметить, что при отклонении сфероида от направления поля под действием гидродинамических сил будет меняться форма микрокапли. Равновесная

форма капли может быть определена исходя баланса сил магнитного давления и поверхностного натяжения [1] или из минимума свободной энергии, включающей магнитоэлектростатическую и поверхностную энергии [140, 171]. Численные расчеты по этим подходам дают практически идентичные результаты степени вытянутости капли вплоть до напряженностей полей 3,5-4 кА/м. Рассмотрим вытянутую в магнитном поле микрокаплю, которую гидродинамические силы вращающейся жидкости поворачивают на некоторый угол относительно направления поля (рис. 4.3.5). Компоненты намагниченности микрокапли вдоль и поперек ее длинной оси можно записать в виде:

$$M_x = \frac{\chi V_0 H \cos \alpha}{1 + \chi N_a}, \quad M_y = \frac{\chi V_0 H \sin \alpha}{1 + \chi N_b}.$$

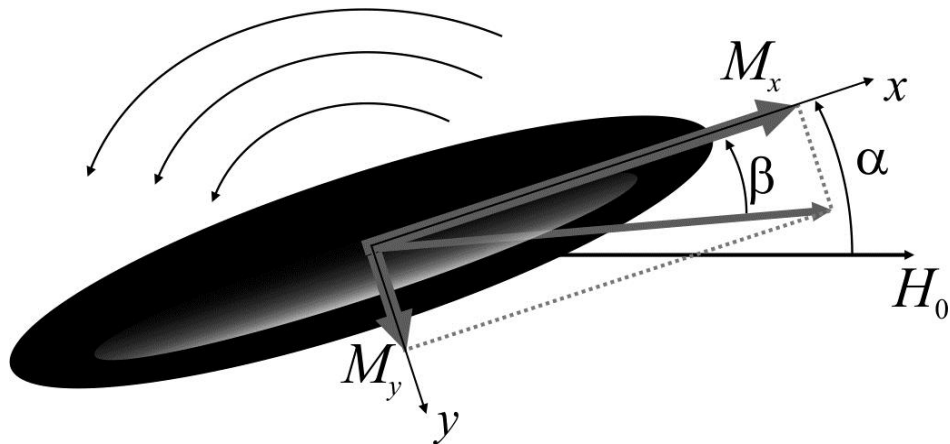


Рисунок 4.3.5 – Вытянутая микрокапля магнитной эмульсии в магнитном поле и вращающейся дисперсионной среде

Соотношение между углом отклонения оси капли от направления поля α и углом между осью капли и направлением ее намагничивания β можно записать в виде:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{1 + \chi N_a}{1 + \chi N_b} \operatorname{tg} \alpha. \quad (4.33)$$

Из (4.33) видно, что для несферической капли $N_a < N_b$ направление намагниченности отклоняется от направления поля на угол $\alpha - \beta$. Для сферической капли $N_a = N_b$ и из (4.33) логично следует, что $\alpha = \beta$, т.е. направление намагниченности совпадает с направлением поля. Оценки зависимости $\alpha - \beta = f(\alpha)$ показывают ее немонотонный характер с максимумом, смещающимся в область больших углов с ростом напряженности поля. Свободную энергию капли межфазным натяжением γ , эксцентриситетом e , отклоненной от направления поля на угол α , можно записать в виде:

$$W = 2\pi r_0^2 \gamma^3 \sqrt{1-e^2} \left[1 + \frac{\arcsin e}{e\sqrt{1-e^2}} \right] - \frac{1}{2} \mu_0 V_0 H^2 \left[\frac{\chi \cos^2 \alpha}{1 + \chi N_a} + \frac{\chi \sin^2 \alpha}{1 + \chi N_b} \right]. \quad (4.34)$$

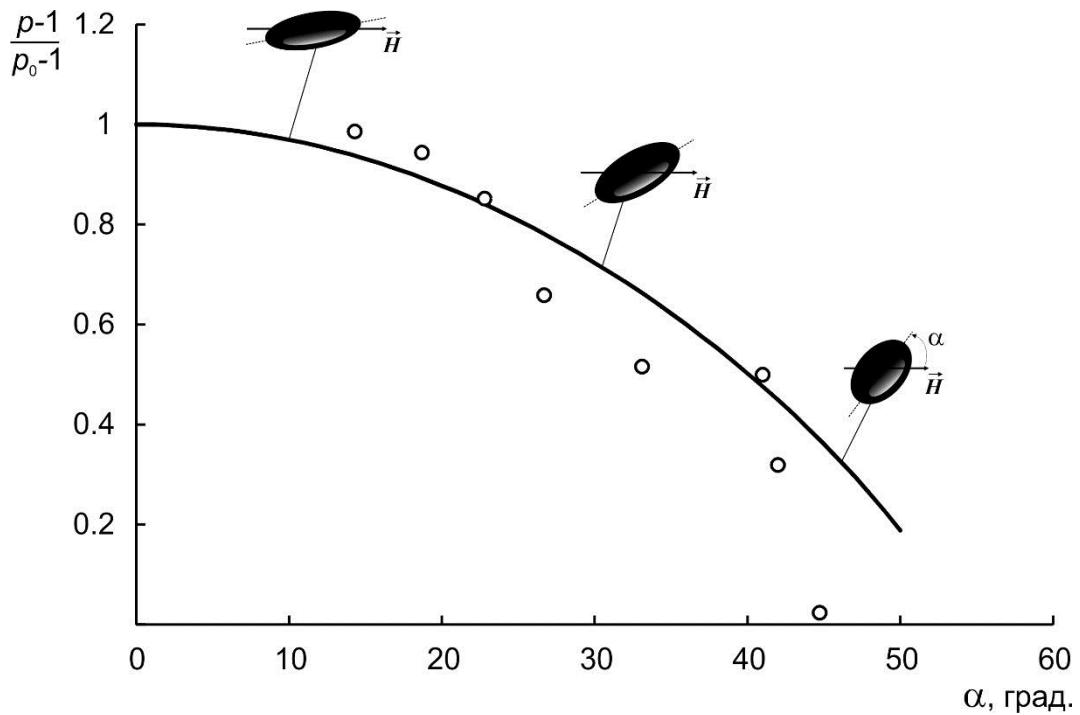


Рисунок 4.3.6 – Зависимость соотношения осей сфероида от угла отклонения его большой оси от направления поля (точки – эксперимент, кривая – расчет для микрокапли с $r_0 = 2$ мкм и $H = 3$ кА/м)

Путем численного решения уравнения $dW/de = 0$ при условии $d^2W/de^2 > 0$ можно получить зависимость эксцентриситета (или

соотношения осей капли) от угла ее отклонения от направления поля заданной напряженности. Результаты расчета представлены на рис. 4.3.6 в сопоставлении с экспериментальными данными. Рис. 4.3.6 подтверждает простые физические соображения о том, что при отклонении от направления поля у вытянутой микрокапли уменьшается соотношение осей. В этом случае компонента намагниченности, перпендикулярная длинной оси, увеличивается, растет величина магнитного давления вдоль этого направления, что приводит к уменьшению соотношения осей.

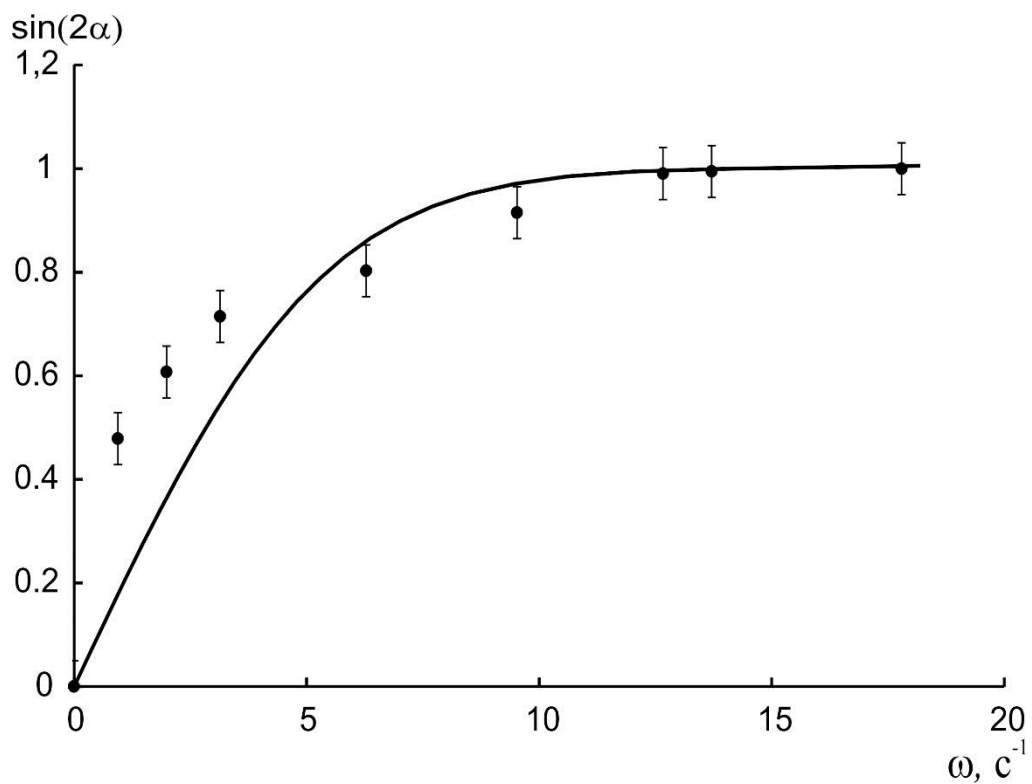


Рисунок 4.3.7 – Зависимость угла поворота дифракционной картины от угловой скорости вращения кюветы (точки – эксперимент, кривая – расчет для $r_0 = 2$ мкм и $H = 3$ кА/м)

Используя рассчитанную таким образом функцию $p = f(\alpha)$ и условие равенства моментов магнитных сил и сил вязкого трения $L_m = L_h$ (формулы 4.31 и 4.32), была получена зависимость угла отклонения микрокапли от скорости вращения кюветы, показанная сплошной линией на рис. 4.3.7. Видно, что расчет в целом подтверждает обнаруженную экспериментально

нелинейную зависимость угла поворота микрокапли от скорости вращения. Ранее этот факт интерпретировался разрушением микрокапель в магнитной жидкости в процессе увеличения скорости вращения [193].

На рис. 4.3.8 показано сопоставление зависимости угла отклонения от напряженности магнитного поля при постоянной скорости вращения. В данном случае расчет хорошо описывает ход экспериментальной зависимости на качественном уровне (рис. 4.3.3), хотя точного соответствия экспериментальным данным и не наблюдается. Различие между экспериментом и расчетом может быть объяснено не учтенной в расчетах полидисперсностью эмульсии, а также сложными S-образными деформациями концов, вытянутых микрокапель при высоких скоростях вращения, о которых сообщалось в [87]. Отметим, что близкая по форме нелинейная зависимость угла поворота дифракционной картины от скорости вращения кюветы наблюдалась нами также и для магнитной эмульсии на водной основе [7]. Существенным отличием эффекта в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением являются существенно большие углы отклонения вытянутых микрокапель от направления поля при тех же скоростях вращения кюветы.

Исследование дифракционных картин, возникающих при прохождении света через магнитные эмульсии, позволяет не только качественно оценивать структурное состояние таких систем, но и определять параметры микрокапель и их изменение под действием магнитного и гидродинамического полей.

При интерпретации дифракционных эффектов, возникающих во вращающейся магнитной эмульсии, необходимо учитывать особенности вращательной подвижности жидких микрокапель. Это позволяет добиться хорошего согласия с экспериментальными данными без привлечения гипотез о разрушении микрокапель при вращении. Эффект дифракции на вытянутых микрокаплях может быть использован в магнитооптических датчиках для определения ориентации и напряженности магнитного поля.

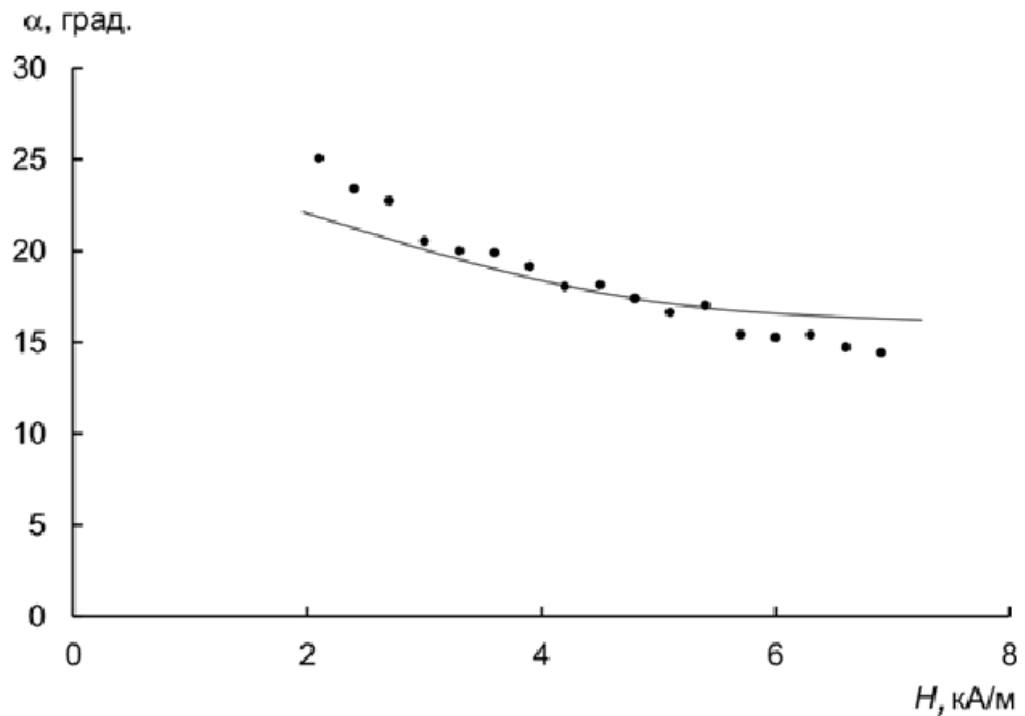


Рисунок 4.3.8 – Зависимость угла поворота дифракционной картины от напряженности поля при постоянной угловой скорости вращения кюветы (точки – эксперимент, кривая – расчет для $r_0=2$ мкм и $\omega=4.2$ с⁻¹)

Основные результаты и выводы главы

1. Проведены исследования дифракционного рассеяния света в магнитных эмульсиях, как с низким, так и с высоким межфазным натяжением с целью определения оптических и геометрических параметров частиц в магнитных эмульсиях, а также для анализа межчастичных взаимодействий и агрегативных процессов в таких системах. Показано, что анализ дифракционной картины позволяет определить характерные размеры и степень вытянутости микрокапель и цепочечных структур, образующихся в магнитных эмульсиях под действием магнитного поля. Отсутствие максимумов и минимумов дифракционной полосы может быть

удовлетворительно объяснено полидисперсностью исследуемой системы, а также хаотичностью расположения микрокапель в объеме образца.

2. Проведена интерпретация дифракционного рассеяния света в магнитных эмульсиях на основе приближения аномальной дифракции. Получены результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными в части описания ориентации и характерных размеров наблюдаемых дифракционных картин.

3. При одновременном воздействии на магнитные эмульсии магнитного поля и гидродинамического поля вращающейся жидкости изучены изменения дифракционной картины в зависимости от скорости вращения и напряженности магнитного поля. Показано, что нелинейный вид зависимости угла поворота дифракционной полосы от скорости вращения эмульсии с высоким межфазным натяжением может быть интерпретирован без привлечения гипотезы о разрушении цепочек микрокапель с ростом скорости вращения. Для достаточно длинных цепочек при средних скоростях вращения обнаружены S-образные деформации цепочечных структур, которые могут быть удачным объяснением нелинейностей, наблюдаемых в зависимостях угла поворота дифракционной полосы от угловой скорости вращения.

4. Построена модель дифракционного рассеяния света в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением, основанная на определении равновесной ориентации вытянутых микрокапель при одновременном воздействии магнитного поля и сил трения со стороны вращающейся жидкости. Сделан вывод о том, что при интерпретации дифракционных эффектов, возникающих во вращающейся магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением, необходимо учитывать особенности вращательной подвижности жидких микрокапель. Это позволяет добиться хорошего согласия с экспериментальными данными без предположения о разрушении микрокапель при вращении.

5. Показано, что интенсивностью и ориентацией дифракционной картины можно управлять действием как магнитного, так и гидродинамического полей. Это позволяет использовать эффект дифракции света на вытянутых микрокаплях в магнитооптических датчиках для определения ориентации и напряженности магнитного поля.

Заключение

В заключении сформулируем основные результаты и выводы диссертационной работы.

1. Экспериментально обнаружена возможность управления прозрачностью магнитной эмульсии воздействием магнитного поля без изменения вида спектральной зависимости. Это позволяет использовать магнитные эмульсии с низким межфазным натяжением в качестве нейтральных фильтров с тонкой регулировкой светопропускания магнитным полем.

2. Исследованы особенности эффекта изменения прозрачности в магнитных эмульсиях с низким и высоким межфазным натяжением. Обнаружено, что величина и знак магнитооптического эффекта зависят от напряженности поля и его ориентации относительно луча света. Показано, что магнитооптические отклики на действие импульсов магнитного поля могут иметь нестандартный вид, включающий немонотонные участки нарастания и спада эффекта.

3. Экспериментально обнаружено значительное изменение прозрачности магнитных эмульсий при повороте магнитного поля относительно луча света. В обоих типах магнитных эмульсий наиболее выраженным является эффект в продольном поле. Обнаружено, что в магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением при изменении угла эффект меняет знак, в эмульсии с высоким межфазным натяжением изменения знака эффекта при повороте поля не обнаружено.

4. На основе приближения аномальной дифракции предложена модель эффекта изменения прозрачности, хорошо описывающая экспериментальные факты для магнитных эмульсий, как с высоким, так и с низким межфазным натяжением. Выделены особенности использованной модели для магнитных эмульсий обоих типов, в т.ч. интерпретированы немонотонные участки релаксации эффекта после включения и выключения

поля, зависимость величины эффекта от угла между направлениями поля и луча света, а также полевая зависимость эффекта.

5. В магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением обнаружено изменение знака магнитооптического эффекта при длительном воздействии продольного и поперечного поля (свыше нескольких минут). Показано, что эффект может быть объяснен частичной коалесценцией микрокапель магнитной эмульсии, сопровождающейся ростом их среднего размера с 1-2 мкм до 5-8 мкм.

6. Установлено, что физические механизмы релаксации магнитооптического эффекта изменения прозрачности в магнитных эмульсиях на водной и масляной основах существенно отличаются, несмотря на сравнимые времена релаксации (в диапазоне от 2 до 10 секунд). Показано, что характерное время релаксации эффекта после выключения поля в эмульсии на масляной основе слабо зависит от размера капли. Сделан вывод о том, что известное соотношение, описывающее время релаксации формы жидких капель, имеет ограниченное применение для описания релаксации систем, сильно вытянутых микрокапель.

7. Проведена интерпретация дифракционного рассеяния света на основе приближения аномальной дифракции в магнитных эмульсиях как с низким, так и с высоким межфазным натяжением. Определены характерные размеры и степень вытянутости микрокапель и цепочечных структур, образующихся в магнитных эмульсиях под действием магнитного поля.

8. При одновременном воздействии на магнитные эмульсии магнитного поля и гидродинамического поля вращающейся жидкости изучены изменения дифракционной картины в зависимости от скорости вращения и напряженности магнитного поля. Показано, что нелинейные зависимости угла поворота дифракционной полосы от скорости вращения могут быть интерпретированы без привлечения гипотезы о разрушении микрокапель или цепочечных структур. Сделан вывод о том, что при интерпретации дифракционных эффектов, возникающих во вращающейся

магнитной эмульсии с низким межфазным натяжением, необходимо учитывать особенности вращательной подвижности жидких микрокапель.

Список литературы

1. Afkhami, S. Deformation of a hydrophobic ferrofluid droplet suspended in a viscous medium under uniform magnetic fields / S. Afkhami, A. Tyler, Y. Renardy et al. // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2010. – Vol. 663. – P. 358.
2. Ahmed, N. New oil-in water magnetic emulsion as contrast agent for in vivo magnetic resonance imaging (MRI) / N. Ahmed, C. Jaafar-Maalej, M. M. Eissa et al. // *Journal of Biomedical Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 9. – P. 1579-1585.
3. Akimoto, M. Use of magnetic emulsion as a novel drug carrier for chemotherapeutic agents / M. Akimoto, Y. Morimoto // *Biomaterials*. – 1983. – Vol. 4. – P. 49-51.
4. Asano, S. Light scattering by a spheroidal particle / S. Asano, G. Yamamoto // *Applied Optics*. – 1975. – Vol. 4. – P. 29 - 49.
5. Bacri, J.-C. Motion of a pair of rigid ferrofluid drops in a rotating magnetic field / J.-C. Bacri, C. Drame, B. Kashevsky et al. // *Progress in Colloid and Polymer Science*. – 1995. – Vol. 98. – P. 124-127.
6. Bacri, J.-C. Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids / J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 62. – P. 36-46.
7. Bashtovoi, V. G. Magnetofluid emulsion – new magnetocontrolled media / V. G. Bashtovoi, Y. P. Yarmolchik // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1994. – Vol. 30. – P. 1090-1094.
8. Batchelor, G. K. Slender-body theory for particles of arbitrary cross-section in stokes flow / G. K. Batchelor // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1970. – Vol. 44 (3) – P. 419-440.

9. Bean, C.P. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders / C.P. Bean // *Journal of Applied Physics*. – 1955. – Vol. 26. – № 11. – P. 1381-1383.
10. Bean, C.P. Magnetic granulometry and superparamagnetism / C.P. Bean, I.S. Jacobs // *Journal of Applied Physics*. – 1975. -Vol. 27. - № 12. - P. 1448-1452.
11. Belykh, S. S. Magneto-optic effect in water-based magnetic emulsions / S. S. Belykh, C. V. Yerin // *Magneto hydrodynamics*. – 2018. – Vol. 54. – № 1-2. – P. 5-10.
12. Belykh, S. Investigation of magnetic emulsions in magnetic field by rotating test-tube method / S. Belykh, C. Yerin // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2019. – Vol. 1389(1). – 012054.
13. Belykh, S. Investigation of magnetic emulsions in magnetic field by rotating test-tube method / S. Belykh, C. Yerin // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG–2019) Ekaterinburg, Russia, September 08–13, 2019: Book of abstracts. Volume II. – Ekaterinburg: – 2019. – P. 457-458.
14. Belykh, S. S. Effect of Magnetic Fields on the Optical Density of Magnetic Emulsions with Low Interfacial Tension / S. S. Belykh, C. V. Yerin // *IEEE Magnetics Letters*. – 2022. – Vol. 13. – P. 1-5.
15. Biswal, S. L. Rotational dynamics of semiflexible paramagnetic particle chains / S. L. Biswal, A. P. Gast // *Physical Review E*. – 2004. – Vol. 69 (4) – 041406.
16. Brown, P. Magnetic emulsions with responsive surfactants / P. Brown, C.P. Butts, J. Cheng, J. Eastoe, C.A. Russel et al. // *Soft Matter*. – 2012. – Vol. 8. – P.3545.
17. Chikazumi, S. Physics of magnetic fluids / S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 65. – P. 245-251.

18. Cutillas, S. Light scattering study of particles dynamics in dipolar magnetic fluids / S. Cutillas, J. Liu // *International Journal of Modern Physics*. – 2001. – Vol. 15 – N. 6-7. – P. 803-810.
19. Das, P. Recent advances in magnetic fluid hyperthermia for cancer therapy / P. Das, M. Colombo, D. Prospero // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. - 2019. - Vol. 174. - P. 42–55.
20. Davies, P.C. Diffraction effects in magnetic fluid composites / P. Davies, J. Popplewell, J. P. Llewellyn et al. // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1985. – Vol. 18. – P. L661-L662.
21. Davies, H.W. Magneto-optic effects in ferrofluids / H.W. Davies, J.P. Llewellyn // *Journal of Physics D*. – 1980. – Vol. 13. – P. 2327-2336.
22. Davies, H.W. Magnetic birefringence of ferrofluids: I. Estimation of particle size / H.W. Davies, J.P. Llewellyn // *Journal of Physics D.: Applied Physics*. – 1979. – Vol. 12. – P. 311-319.
23. Dikansky, Yu. Use of a magnetic fluid for particle size analysis by a sedimentation method / Yu. Dikansky, A. Zakinyan, M. Bedganian // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321. – P. 1433-1435.
24. Dikansky, Y.I. Anisotropy of magnetic emulsions induced by magnetic and electric fields / Y.I. Dikansky, A.R. Zakinyan, A.N. Tyatyushkin // *Physical Review E*. – 2011. – Vol. 84. – P. 031402-1-031402-9.
25. Donatini, F. Measurements of longitudinal magneto–optic effects in ferrofluids: dynamical method / F. Donatini, S. Neveu, J. Monin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – Vol. 162. – P. 69-74.
26. Elmore, W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structure / W. C. Elmore // *Physical Review E*. – 1938. – Vol. 54. – P. 309-310.
27. Elmore, W. C. The magnetization of ferromagnetic colloid / W. C. Elmore // *Phys. Rev.* – 1938. – Vol. 54. – N. 12. – P. 1092-1095.
28. Engel, A. Rotating Ferrofluid Drops / A. Engel, A.V. Lebedev, K.I. Morozov // *Zeitschrift für Naturforschung B: A Journal of Chemical Sciences*. – 2003. – Vol. 58a. – P. 703-721.

29. Farafonov, V. Relations between Spheroidal Harmonics and the Rayleigh Approximation for Multilayered Nonconfocal Spheroids / V. Farafonov, V. Ustimov, V. Il'in. // *Journal of Mathematical Sciences* – 2021. – Vol. 252(5) – P. 702-730.
30. Fosa, G. On the time evolution of transmittivity in magnetic fluids / G. Fosa, R. Badescu, G. Calugaru // *Czechoslovak Journal of Physics*. 2004. – Vol. 54. – N. 9. – P. 989-996.
31. Streekstra, G. J. Anomalous diffraction by arbitrarily oriented ellipsoids: applications in ektacytometry / G. J. Streekstra, A. G. Hoekstra, R. M. Heethaar // *Applied Optics* – 1994. – Vol. 33 – P. 7288-7296
32. Graham, M.A., Experimental study of the Ioffe–Regel criterion for amorphous indium oxide films. / M. A. Graham, C. J. Adkins, H. Behar et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – Vol. 10. – P.809.
33. Haas, W. Diffraction effects in ferrofluids. / W. Haas, J. Adams // *Applied Physics Letters* – 1975. – Vol. 27. – P.571-572
34. Hagenbuchle, M. Dynamics of dipole chains in a ferrofluid emulsion / M. Hagenbuchle, J. Liu // *International Journal of Modern Physics*. – 1999. – Vol. 13. – N. 14-16. – P. 2077-2084.
35. Hayes, C.F. Observation of association in a ferromagnetic colloid / C. F. Hayes // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1975. – Vol. 52. – N. 2. – P. 239-243.
36. Hesselbach, J. Active hydrostatic bearing with magnetorheological fluid / J. Hesselbach, C. Abel–Keilhack // *Journal of Applied Physics* – 2003. – Vol. 93. – P. 8441-8443.
37. Ivanov, A.O. Chain aggregate structure and magnetic birefringence in polydisperse ferrofluids / A. O. Ivanov, S. S. Kantorovich // *Physical Review E – Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2004. – Vol. 70 (2). – P. 021401.
38. Ivanov, A. Structure of Chain Aggregates in Ferrocolloids / A. Ivanov, S. Kantorovich // *Colloid Journal*. – 2003. – Vol. 65. – P.166-176.

39. Ivey, M. Magnetic-field-induced structural transitions in a ferrofluid emulsion / M. Ivey, J. Liu, Y. Zhu et al. // *Physical review E*. – 2000. – Vol. 63. – P.011403.
40. Jennings, B.R. Introduction to modern electro-optics / B. R. Jennings, S. Krause // *Molecular Electro-Optic properties of Macromolecules and Colloid in Solution*. – London: Plum Press. – 1981. – P. 27-60.
41. Jennings, B.R. Ferrofluid structures: A magnetic dichroism study / B. R. Jennings, M. Xu, P. J. Ridler // *Proceedings of the Royal Society A*. – 2000. – Vol. 456. – P. 891-907.
42. Jianping, G. Highly Tunable Superparamagnetic Colloidal Photonic Crystals / G. Jianping, H. Yongxing, Y. Yadong // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46. – P. 1-5.
43. Jing, D. Magneto-optical transmission in magnetic nanoparticle suspensions for different optical applications: A review. / D. Jing, L. Sun, J. Jin et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2020. – Vol. 54. – P. 17.
44. Kahkeshani, S. Drop formation using ferrofluids driven magnetically in a step emulsification device / S. Kahkeshani, D. Di Carlo // *Lab on a Chip*. – 2016. – Vol. 16. – P. 2474-2480.
45. Khlebtsov, N.G. Relaxation optic phenomena in polydisperse suspensions and determination of particle sizes using transmitted light parameters / N. G. Khlebtsov, A. G. Melnikov, V. A. Bogatyrev // *Colloid and Surface A*. – 1999. – Vol. 148. – N. 1-2. – P. 17.
46. Kerr, J. A new relationship between electricity and light: dielectrified media birefringent / J. Kerr // *Philosophical Magazine*. – 1875. – Vol. 5. – P. 336-348.
47. Kerker, M. The scattering of light and other electromagnetic radiation / M. Kerker // N.Y.: Academic Press. – 1969. – P.670.
48. Patent 3,990,981 A. US Water based magnetic inks and the manufacture thereof / Z. Kovak, B. A. Gardineer. – 1972; Nov. 09.

49. Lazarus, N. Magnetic elastomers for stretchable inductors / N. Lazarus, C. D. Meyer, S. S. Bedair et al. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – P. 10080-10084.
50. Li, X. Self-assembly of silica microparticles in magnetic multiphase flows: experiment and simulation / X. Li, S.-D. Niu, Y. Li et al. // *Physics of Fluids*. – 2018. – Vol. 30. – P.040905.
51. Liu, J. Effects of cell confinement on the evolution of field-induced structures in a magnetorheological fluid / J. Liu, T. Mou, Y. Zhu et al. // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 1996. – Vol. 7. – P. 583- 588.
52. Llewellyn, J.P. Form birefringence in ferrofluids / J. P. Llewellyn // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1983. – Vol. 16. – P. 95-104.
53. Luesebrink, D. Equilibrium configurations of flexible magnetic filaments: effects of static external magnetic fields / D. Luesebrink, J. Cerda, P. Sanchez et al. // *Journal of Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18(18). – P. 12616.
54. Löwen, H. Brownian dynamics of hard spherocylinders / H. Löwen // *Physical Review E*. – 1994. – Vol. 50. – P. 1232
55. Macaroff, P. P. Studies of cell toxicity and binding of magnetic nanoparticles with blood stream macromolecules / P. P. Macaroff, A. R. Simioni, Z. G. M. Lacava et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 99. – P. 08S102.
56. Maffettone, P. L. Deformation of a non-Newtonian ellipsoidal drop in a non-Newtonian matrix: Extension of Maffettone-Minale model / P. L. Maffettone, M. Minale // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* – 1998. – Vol. 78. – P.151- 160.
57. Mahendran, V. A methanol sensor based on stimulus-responsive magnetic nanoemulsions / V. Mahendran, J. Philip // *Sensors and Actuators B*. – 2013. – Vol. 185. – P. 488-495.
58. Mahendran, V. Nanofluid based optical sensor for rapid visual inspection of defects in ferromagnetic materials / V. Mahendran, J. Philip // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100. – P. 073104.

59. Mahendran, V. Naked eye visualization of defects in ferromagnetic materials and components / V. Mahendran, J. Philip // *NDT&E International*. – 2013. – Vol. 60. – P. 100-109.
60. Mahendran, V. Sensing of biologically important cations such as Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, and Fe³⁺ using magnetic nanoemulsions / V. Mahendran, J. Philip // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. – P. 4252-4258.
61. Malynych, S. Time dependent magnetically induced variations in optical transmission of magnetite nanoparticle aqueous suspension / S. Malynych, I. Moroz // *Central European Journal of Physics*. – 2011. – Vol.10 (1). – P.159-165.
62. Patent 4,329,241 A. US Magnetic fluids and process for obtaining them / R. Massart – 1982, May 11.
63. Mehta, R. Polarization dependent extinction coefficients of superparamagnetic colloids in transverse and longitudinal configurations of magnetic field. / R. Mehta // *Optical Materials*. – 2013. – Vol. 35. – P.1436-1442.
64. Mehta, R. V. Magnetically induced extinction in a particulate system / R. V. Mehta, H. S. Shah, J. B. Bhagat et al. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1980. – Vol.16. – P.1324-1331.
65. Mehta, R. V. Magneto-optical effects in magnetic fluid containing large aggregates / R. V. Mehta, R. V. Upadhyay, P. Rajesh et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – Vol. 289. – P. 36-38.
66. Melle, S. Structure and dynamics of magnetorheological fluids in rotating magnetic fields / S. Melle, G.G. Fuller, M. A. Rubio // *Physical Review E*. – 2000. – Vol. 61. – P. 4111-4117.
67. Melle S. Microstructure evolution in magnetorheological suspensions governed by Mason number / S. Melle, O.G. Caldero, M.A. Rubio et al. // *Physical Review E*. – 2003. – Vol. 68(4). – P. 041503.
68. Mishchenko, M. I. Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles. / M. I. Mishchenko, L. D. Travis, A. A. Lacis // Cambridge: Cambridge University Press – 2002. – P.462.

69. Mishchenko, M. I. T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review / M. I. Mishchenko L. D. Travis, D. W. Mackowski // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 1996. – Vol. 55 (5). – P. 535-575.

70. Mishchenko, M.I. *Light Scattering by Nonshpherical Particles: Theory, Measurements and Applications*. / M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, L. D. Travis // San Diego: Academic Press. – 2000. – P. 720.

71. Nguyen, N.-T. Micro-magnetofluidics: interactions between magnetism and fluid flow on the microscale / N.-T. Nguyen // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2012. – Vol. 12. – P. 1-16.

72. Ogawa, C. Domain structure and MR effect of ferrofluid emulsion / C. Ogawa, Y. Masubuchi, J.-I. Takimoto et al. // *International Journal of Modern Physics B*. – 2001. – Vol. 15. – P. 859-863.

73. Pankhurst, Q.A. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – Vol. 36. – P. R167-R181.

74. Patel, R. Mechanism of chain formation in nanofluid based MR fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* / R. Patel // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – Vol. 323. – P. 1360-1363.

75. Patel, R. Optical properties of magnetic and nonmagnetic composites of ferrofluids / R. Patel, R. V. Upadhyay, R. V. Mehta // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 300. – P. 217-220.

76. Pei, L. Pore Size-Dependent Structure of Confined Water in Mesoporous Silica Films from Water Adsorption/Desorption Using ATR-FTIR Spectroscopy / L. Pei, S. Xuan, J. Wu et al. // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35 – P. 11986-11994.

77. Petousis, I. Transient behaviour of magnetic micro-bead chains rotating in a fluid by external fields/ I. Petousis, E. Homburg, R. Derks et al. // *Lab on a chip*. – 2008. – Vol. 7. – P.1746.

78. Philip, J. Optical properties and applications of ferrofluids. A review / J. Philip, J.M. Laskar // *Journal of Nanofluids*. – 2012. – Vol. 1. – P. 3-20.
79. Philip, J. Magnetic field induced extinction of light in a suspension of Fe₃O₄ nanoparticles / J. Philip, J. M. Laskar, R. Baldev // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92. – P.221911.
80. Podoliak N., Richardson G., Hovorka O. // *Book of Abstract of 15–th International Conference of Magnetic Fluids (ICMF–19)*. Paris, 2019. – P. 235.
81. Poulin, P. Direct measurement of colloidal forces in an anisotropic solvent / P. Poulin, V. Cabuil, D. A. Weitz // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 79. – P. 4862-4865.
82. Primo, F. L. In vitro studies of cutaneous retention of magnetic nanoemulsion loaded with zinc phthalocyanine for synergic use in skin cancer treatment / F. L. Primo, M. Rodrigues, A. Simioni et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – Vol. 320. – P.211-214.
83. Pshenichnikov, A.F. Equilibrium magnetization of concentrated ferrocolloids / A.F. Pshenichnikov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – Vol. 145. – P. 319-326.
84. Purcell, E.M. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains / E.M. Purcell, C.R. Pennypacker // *Astrophysical Journal*. – 1973. – Vol. 186. – P.705-714.
85. Patent 995,093 A. US Production of magnetic fluids by peptization techniques. / G.W. Reimers, S.E. Khalafalla – 1976; Oct. 22.
86. Saga, N. Elucidation of propulsive force of microrobot using magnetic fluid / N. Saga, T. Nakamura // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 91 – P. 7003.
87. Sandre, O. Assembly of microscopic highly magnetic droplets: Magnetic alignment versus viscous drag / O. Sandre, J. Browaeys, R. Perzynski et al. // *Physical Review E*. – 1999. – Vol. 59. – P. 1736-1746.

88. Scherer, C. Introduction to the magnetic fluids bibliography / C. Scherer, J.A. Miranda // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – Vol. 289. – P. 484-485.
89. Scholten, P.C. Magnetic birefringence of ferrofluids / P.C. Scholten // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1980. – Vol. 13. – P. 1213-1234.
90. Scholten, P.C. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids / P.C. Scholten // *IEEE Transactions on magnetics*. – 1980. – Vol. MAG-16. – N. 2. – P. 221-225.
91. Shliomis, M.I. Magnetic properties of ferrocolloids / M.I. Shliomis, A.F. Pshenichnikov, K.I. Morozov et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – Vol. 85. – P. 40-46.
92. Shulyma, S. Magneto-optical extinction inversion in ferrofluid. / S. Shulyma, B. Tanygin, V. Kovalenko et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015 – P. 416.
93. Skjeltorp, A. T. Forces, growth and form in soft condensed matter: at the interface between physics and biology. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry / A. T. Skjeltorp et al. // Springer, Dordrecht. – 2004. – Vol. 160. – P. 165-179.
94. Skjeltorp, A. T. Physical modelling using microparticles. In: Garrido L. (ed.) *Complex Fluids. Lecture Notes in Physics* / A. T. Skjeltorp // Springer, Berlin, – 1993. – Vol. 415. – P. 243- 267.
95. Socoliuc, V. Agglomerate formation in moderately concentrated ferrofluids from static magneto-optical measurements / V. Socoliuc, M. Rasa, V. Sofonea et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 191. – P.241-248.
96. Stepanov, V. I. Dynamic behavior of dilute colloid of magnetic holes / V. I. Stepanov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 300. – P. e239- e242.

97. Stone, H. A. Drops with conical ends in electric and magnetic fields / H. A. Stone, J. R. Lister, M. P. Brenner // *Proceedings of the Royal Society of London A.* – 1999. – Vol. 455. – P. 329-347.

98. Streekstra, G. J. Anomalous diffraction by arbitrarily oriented ellipsoids: applications in ektacytometry / G. J. Streekstra, A. G. Hoekstra, R. M. Heethaar // *Applied optics* – 1994. – Vol. 33(31) – P.7288-7296.

99. Subbotin, I.M. Weak field magnetic susceptibility of ferrofluid emulsions: The influence of droplet polydispersity / I.M. Subbotin, A.O. Ivanov // *Magnetohydrodynamics.* – 2016. – Vol. 52. – N. 1. – P. 269-276.

100. Tan, S.H. Generation and manipulation of monodispersed ferrofluid emulsions: The effect of a uniform magnetic field in flow-focusing and T-junction configurations / S.H. Tan, N.–T. Nguyen // *Physical Review E.* – 2011. – Vol. 84. – P.036317.

101. Taketomi, S. Magnetic Fluid's Anomalous Pseudo Cotton–Mouton Effects about 107 Times Larger than that of Nitrobenzene / S. Taketomi // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1983. – Vol. 22. – N.7. – P. 1137-1143.

102. Taketomi, S. Magneto-optical Effects of Magnetic Fluid. / S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami et al. // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1987. – Vol.56. – P.3362-3374.

103. Taylor, G.I. The formation of emulsions in definable fields of flow / G.I. Taylor // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.* – 1934. – Vol. 146. – P. 501.

104. Tierno, P. Recent advances in anisotropic magnetic colloids: realization, assembly and applications / P. Tierno // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2014. – Vol. 16. – P. 23515-23528.

105. Tufaile, A. Observing Dynamical Systems Using Magneto–Controlled Diffraction. / A. Tufaile, T. Vanderelli, M. Snyder et al. // *Condensed Matter.* – 2019. – Vol. 4(2). – P.35-50.

106. Vazquez–Quesada, A. Theory and simulation of the dynamics, deformation, and breakup of a chain of superparamagnetic beads under a rotating

magnetic field / A. Vazquez–Quesada, T. Franke, M. Ellero // *Physics of Fluids*. – 2017. – Vol. 29. – P. 032006

107. Vellaichamy, M. A methanol sensor based on stimulus–responsive magnetic nanoemulsions / M. Vellaichamy, J. Philip // *Sensors and Actuators B Chemical*. –2013 – Vol.185. – P.488-495

108. Vellaichamy, M. Non–enzymatic glucose detection using magnetic nanoemulsions / M. Vellaichamy, J. Philip // *Applied Physics Letters*. – 2014 – Vol. 105(12). – P. 123110.

109. Virpura, H. Magnetically Induced Structural Difference in Ferrofluids and Magnetorheological Fluids / H. Virpura, M. Parmar, R. Patel // *Journal of Nanofluids*. – 2014. – Vol. 3 – P.121-126.

110. Waterman, P.C. Matrix formulation of electromagnetic scattering / P.C. Waterman // *Proceedings of the IEEE*. – 1965. – Vol.53 (8). –P. 805-812.

111. Wilhelm, C. Rotational magnetic particles microrheology: The Maxwellian case / C. Wilhelm, J. Browaeys, J.–C. Bacri et al. // *Physical Review E*. – 2003. – Vol. 67 – P. 011504.

112. Wu, K. T. Dynamic structure study of Fe₃O₄ ferrofluid emulsion in magnetic field / K. T. Wu, Y. D. Yao // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 201. – P. 186- 190.

113. Xu, M. Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids / M. Xu, P.J. Ridler // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 82. – P. 326-332

114. Yang, S.Y. Retarded response of the optical transmittance through a magnetic fluid film under switching–on/off external magnetic fields / S.Y. Yang, Y.T. Hsiao, Y.W. Huang et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 281. – P. 48-52.

115. Yerin, C. Optical Properties of Aggregated Magnetic Fluid: Birefringence and Light Scattering / C. Yerin // *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 233-234. – P.314-317.

116. Yerin, C.V. Influence of electric field upon the formation of particles cluster in magnetic fluid / C.V. Yerin, V.V. Padalka // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – Vol. 289. – P. 105-107.

117. Yerin, C. V. Light diffraction in rotating magnetic emulsions in a magnetic field / C. V. Yerin, S. S. Belykh // *AIP Advances*. – 2022. – Vol. 12. – N. 3. – P. 035329.

118. Yerin, C. Magnetic Emulsions as Prospective Magneto–Optical Media / C. Yerin, S. Belykh // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2022. – Vol. 58. – N. 2. – P. (99):1-4.

119. Yusuf, N.A. Field and concentration dependence of chain formation in magnetic fluids / N.A. Yusuf // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1989. – Vol.22. – P. 1916-1919.

120. Yusuf, N.A. The wavelength and concentration dependence of the magneto–dielectric anisotropy effect in magnetic fluids determined from magneto–optical measurements / N.A. Yusuf, A. Ramadan, H. Abu–Safia // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – Vol. 184. – P. 375–386.

121. Zakinyan, A.R. Effect of microdrops deformation on electrical and rheological properties of magnetic fluid emulsion / A.R. Zakinyan, Y.I. Dikansky // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 431. – P. 103-106.

122. Zakinyan, A. Electrical properties of chain microstructure magnetic emulsions in magnetic field / A. Zakinyan, Y. Dikansky, M. Bedzhanyan // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2014. – Vol. 35 – P. 111-119.

123. Zhang, H. Field–induced forces in colloidal particle chains / H. Zhang, M. Widom // *Physical Review E*. – 1995. – Vol. 51. – P. 2099-2103.

124. Архипенко, В. И. Исследование формы капли намагничивающейся жидкости в однородном магнитном поле / В. И. Архипенко, Ю. Д. Барков, В. Г. Баштовой // *Магнитная гидродинамика*. – 1978. – Т. 14. – № 3. – С. 131-134.

125. Белых, С. С. Исследование магнитных эмульсий методом вращающейся кюветы / С. С. Белых, К. В. Ерин // 18–я Международная

Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 04–07 сентября 2018 года). – Плес: Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, 2018. – С. 203-207.

126. Белых, С. С. Магнитооптический эффект в магнитной эмульсии на водной основе / С. С. Белых, К. В. Ерин // Физико–химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем: VI Всероссийская научная конференция с международным участием: сборник научных трудов (Ставрополь, 06–09 сентября 2017 года). – Ставрополь: СКФУ, 2017. – С. 103-108.

127. Белых С.С. Оптические свойства магнитных эмульсий на водной основе / С. С. Белых, К. В. Ерин // Университетская наука – региону: материалы ежегодной научно–практической конференции СКФУ. – Ставрополь: СКФУ, 2016. – С. 105-108.

128. Белых, С. С. Ослабление и рассеяние света в магнитных эмульсиях на водной основе / С. С. Белых, К. В. Ерин // Физика и технология наноматериалов и структур: Сборник научных статей. – Курск: Университетская книга, 2017. – С. 155-158.

129. Белых С.С. Эффект изменения прозрачности магнитной эмульсии при воздействии магнитного и гидродинамического полей / С.С. Белых, К.В. Ерин // XXIII Международная конференций Новое в магнетизме и магнитных материалах: Сборник трудов. – Москва: МИРЭА Российский технологический университет, 2018 – С.721-723.

130. Белых, С. С. Экспериментальные исследования изменения прозрачности магнитных эмульсий при воздействии магнитного поля / С. С. Белых, К. В. Ерин // Естественные науки – основа настоящего и фундамент для будущего: Материалы VI–й ежегодной научно–практической конференции СКФУ «Университетская наука – региону». – Ставрополь: СКФУ, 2018. – С. 103-106.

131. Белых, С. С. Эффект изменения прозрачности магнитной эмульсии при воздействии магнитного и гидродинамического полей / С. С.

Белых, К. В. Ерин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – № 7. – С. 962-965.

132. Белых, С. С. Эффект дифракционного рассеяния света в магнитных эмульсиях при воздействии магнитного и гидродинамического полей / С. С. Белых, К. В. Ерин // Естественные науки – основа настоящего и фундамент для будущего: материалы VII ежегодной научно–практической конференции СКФУ «Университетская наука – региону». – Ставрополь: СКФУ, 2019. – С. 107-111.

133. Белых, С. С. Магнитооптические эффекты в магнитных эмульсиях на масляной основе / С. С. Белых, К. В. Ерин, В.П. Чубов // Естественные науки – основа настоящего и фундамент для будущего: материалы VIII ежегодной научно–практической конференции СКФУ «Университетская наука – региону». – Ставрополь: СКФУ, 2020. – С. 344-349.

134. Белых, С. С. Оптический эффект в магнитных эмульсиях при воздействии магнитного поля / С. С. Белых, К. В. Ерин // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129. – № 9. – С. 1166-1172.

135. Белых, С. С. Особенности ослабления света в магнитных эмульсиях на масляной основе / С. С. Белых, К. В. Ерин // 19–я международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям: Сборник научных трудов – Иваново: Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, 2020. – С. 79-83.

136. Берковский, Б. М. Магнитные жидкости / Б. М. Берковский, В. Ф. Медведев, М. С. Краков. – Москва: Химия, 1989. – 240 с.

137. Бимс, Дж. В. Двойное лучепреломление в электрическом и магнитном поле / Дж. В. Бимс // Успехи физических наук. – 1933. – Т. 13. – №2. – С. 209-252.

138. Бибик, Е.Е. Достижения в области получения и применения магнитных жидкостей / Е.Е. Бибик, О.Е. Бузунов. – Москва: ЦНИИ Электроника, 1979. – 60 с.
139. Бибик, Е.Е. Оптические эффекты при агрегировании частиц в электрическом и магнитном полях / Е.Е. Бибик, И.С. Лавров, И.Н. Меркушев // Коллоидный журнал. – 1966. – Т. 28. – № 5. – С. 631-634.
140. Блум, Э. Я. Магнитные жидкости / Э. Я. Блум, М. М. Майоров, А. О. Цеберс. – Рига: Зинатне, 1989. – 387 с.
141. Блум, Э. Я. Тепло– и массообмен в магнитном поле / Э. Я. Блум, Ю. М. Михайлов, Р. Я. Озолс. – Рига: Зинатне, 1980. – 355 с.
142. Борен, К.Ф. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К.Ф. Борен, Д.Р. Хафмен. – Москва: Мир, 1986. – 660 с.
143. Борн, М.В. Оптика / М.В. Борн. – Харьков; Киев.: Гостехиздат, 1937. – 794 с.
144. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. М Вольф. – Москва: Наука, 1973. – 713 с.
145. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами / Г. Ван де Хюлст – Москва: Издательство иностранной литературы, 1961. – 536 с.
146. Войтылов, В.В. Электрооптика и кондуктометрия полидисперсных систем / В.В. Войтылов, А.А. Трусов. – Ленинград: ЛГУ, 1989. – 188 с.
147. Волькенштейн, М.В. Молекулярная оптика / М.В. Волькенштейн. – Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1951. – 760 с.
148. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – Москва: Наука, 1971. – 1032 с.
149. Вукс, М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред / М.Ф. Вукс – Ленинград: ЛГУ, 1984. – 336 с.
150. Губанов, А. Оптические явления, связанные с ориентацией продолговатых частиц в потоке жидкости / А. Губанов // Успехи Физических Наук. – 1939. – Т. 22. – Вып.1. – С. 32-57.

151. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов и др. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539-574.

152. Диканский, Ю.И. Эффекты взаимодействия частиц и структурно-кинетические процессы в магнитных коллоидах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / Юрий Иванович Диканский. – Ставрополь, 1999. – 305 с.

153. Диканский, Ю.И. Дифракционное рассеяние света структурированными магнитными жидкостями в сдвиговом течении / Ю.И. Диканский, Е.А. Ачкасова, Н.Г. Полихрониди // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57. – № 1. – С. 113-116.

154. Диканский, Ю. И. Особенности намагничивания магнитных эмульсий / Ю.И. Диканский, М.А. Беджанян, В.В. Киселев // Магнитная гидродинамика. – 1995. – Т. 31. – № 1-2. – С. 79-84.

155. Диканский, Ю.И. Эффекты структурных превращений в магнитных эмульсиях / Ю.И. Диканский, О.А. Нечаева, А.Р. Закирян и др. // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – № 6. – С. 737-741.

156. Диканский, Ю.И. Об эффекте Фарадея в магнитных коллоидных наносистемах / Ю.И. Диканский, С.Д. Туркин // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – Вып. 12. – С. 1895-1900.

157. Диканский, Ю. И. Свойства магнитных эмульсий в электрическом и магнитном полях / Ю. И. Диканский, А. О. Цеберс, В. П. Шацкий // Магнитная гидродинамика. – 1990. – № 1. – С. 32-38.

158. Дроздова, В.И. Концентрационные структуры и межфазные явления в магнитных коллоидах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Виктория Игоревна Дроздова. – Ставрополь, 1983. – 339 с.

159. Дроздова, В.И. Исследование колебаний капель магнитной жидкости / В.И. Дроздова, Ю.Н. Скибин, Чеканов В. В. // Магнитная гидродинамика. – 1981. – Т. 17. – № 2. – С. 17-23.

160. Дроздова, В.И. Диффузия частиц феррожидкости в магнитном поле / В.И. Дроздова, В.В. Чеканов // Магнитная гидродинамика. – 1981. – №1. – С. 61-63.

161. Ерин, К.В. Двойное лучепреломление и рассеяние света в коллоидных растворах магнетита в керосине / К.В. Ерин // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120. – № 2. – С. 333-338.

162. Ерин, К.В. Магнитооптические исследования агрегатов наночастиц в коллоидных растворах магнетита / К.В. Ерин // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106. – № 6. – С. 945-949.

163. Ерин, К.В. Экспериментальное исследование изменения прозрачности разбавленной магнитной жидкости в постоянном магнитном поле / К.В. Ерин // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76 – Вып. 9. – С. 94-97.

164. Ерин, К.В. Электро– и магнитооптические эффекты в коллоидных растворах магнетита в жидких диэлектриках и их применение для исследования приэлектродных процессов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.13 / Константин Валерьевич Ерин. – Ставрополь, 2010. – 343 с.

165. Ерин, К.В. Электрооптические эффекты в приэлектродных слоях в магнитных коллоидах на основе жидких диэлектриков / К.В. Ерин // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109. – №3. – С. 540-545.

166. Ерин, К.В. Изменение интенсивности рассеяния света в коллоиде магнетита при одновременном воздействии электрического и магнитного полей / К.В. Ерин, С.А. Куникин // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 102 – №5. – С.843-848.

167. Ерин, К. В. Дифракционное рассеяние света в магнитных эмульсиях с высоким межфазным натяжением / К. В. Ерин, С. С. Белых // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – № 6. – С. 689-697.

168. Ерин, К.В. Структурированные среды на основе магнитных коллоидов как перспективный материал для магнитоуправляемых

оптических элементов / К. В. Ерин, С. С. Белых, А. Р. Закинян и др. // Оптический журнал. – 2021. – Т. 88. – № 3. – С. 61-71.

169. Ерин, К. В. Дифракция и ослабление света в магнитных эмульсиях с низким межфазным натяжением / К. В. Ерин, С. С. Белых // Коллоидный журнал. – 2022. – Т. 84. – № 3 – С. 301-310.

170. Закинян, А.Р. Макроскопические свойства композиционных сред на основе магнитных коллоидов, определяемые процессами микромасштабного структурообразования: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Артур Робертович Закинян. – Ставрополь, 2020. – 304 с.

171. Закинян, А.Р. Магнитные и электрические свойства магнитных эмульсий: Закономерности макроскопических электромагнитных свойств, процессов структурообразования и динамики частиц дисперсной фазы / А.Р. Закинян, Ю.И. Диканский. – Саарбрюккен; Москва: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 156 с.

172. Зубарев, А.Ю. К теории кинетических явлений в умеренно концентрированных магнитных жидкостях / А.Ю. Зубарев // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57 – №3. – С. 335-341.

173. Иванов, А. О. Фазовое расслоение магнитных жидкостей: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / Алексей Олегович Иванов. – Екатеринбург, 1998. – 295 с.

174. Кабанов, М.В. Рассеяние оптических волн дисперсными средами. Ч. I. Отдельные частицы. / М.В. Кабанов – Томск: Изд-во Томского филиала СО АН СССР, 1983. – 135 с.

175. Канторович, С. С. Микроструктурные и магнитные свойства феррожидкостей, феррогелей, анизотропных и анизометричных магнитных коллоидов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11 / Софья Сергеевна Канторович. – Екатеринбург, 2019. – 385 с.

176. Кожевников, В.М. Оптическая анизотропия магнитной жидкости в скрещенных электрическом и магнитном полях / В.М. Кожевников, В.В.

Падалка, Ю.Л. Райхер и др. // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1987. – Т. 51. – №6. – С. 1042-1048.

177. Кушнир, С. Е. Процессы самоорганизации микро– и наночастиц в феррожидкостях / С. Е. Кушнир, П. Е. Казин, Л. А. Трусов и др. // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 560-570.

178. Камминс, Г. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. – Москва: Мир, 1978. – 584 с.

179. Левич, В.Г. Физико–химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – Москва: ФИЗМАТГИЗ, 1959. – 700 с.

180. Лопатин, В.Н. Методы светорассеяния в анализе водных дисперсных биологических сред. / В.Н. Лопатин, А.В. Приезжев, А.Д. Апонасенко и др. – Москва: Физматлит, 2004. – 384 с.

181. Морозов, К.И. Вращение капли в вязкой жидкости / К.И. Морозов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1997. – Т. 112. – Вып. 4(10). – С. 1340-1350.

182. Неппер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер. – Москва: Мир, 1986. – 487 с.

183. Никитин, С.Ю. К проблеме видности дифракционной картины в лазерной дифрактометрии эритроцитов / С.Ю. Никитин, А.Е. Луговцов, А.В. Приезжев // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 12. – С. 1074-1077.

184. Оптическая биомедицинская диагностика / Перевод под ред. В.В. Тучина. – Москва: Физматлит, 2006. – Т. 1. – С. 36-82.

185. Орлов, Д.В. Магнитные жидкости в машиностроении / Д.В. Орлов, Ю.О. Михалев, Н.К. Мышкин. – Москва: Машиностроение, 1993. – 268 с.

186. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. – Москва: Высш. шк., 1999. – 503 с.

187. Падалка, В.В. Исследование магнитной жидкости методом рассеяния света / В.В. Падалка, К.В. Ерин // Вестник Ставропольского государственного университета. – 2002. – №31. – С. 23-25.

188. Падалка, В.В. Взаимодействие коллоидных магнитных частиц с электрическим и магнитным полями: дис... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.13 / Виталий Васильевич Падалка. – Ставрополь, 2004. – 359 с.

189. Панченков, Г.М. Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле. / Г. М. Панченков, Л. К. Цабек. – Москва: Химия, 1969. – 191 с.

190. Поршневу, С.В. Компьютерное моделирование физических процессов в пакете MATLAB / С.В. Поршневу. – Санкт-Петербург: Лань, 2011. – 736 с.

191. Преждо, В.В. Электрооптические исследования в физике и химии / В.В. Преждо, М.В. Хащина, В.А. Замков. – Харьков: Вища школа, 1982. – 152 с.

192. Скибин, Ю.Н. Молекулярно-кинетический механизм электро- и магнитооптических явлений в магнитных жидкостях: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / Юрий Николаевич Скибин. – Ставрополь, 1996. – 319 с.

193. Скибин Ю.Н., Чеканов В.В. Исследование строения ферромагнитной жидкости методом вращающейся кюветы / Ю.Н. Скибин, В.В. Чеканов // Магнитная гидродинамика. – 1979. – №1. – С. 19-21.

194. Скибин Ю.Н. Двойное лучепреломление в ферромагнитной жидкости / Ю.Н. Скибин, В.В. Чеканов, Ю.Л. Райхер // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1977. – Т. 72. – Вып. 3. – С. 949-955.

195. Скрипаль, А.В. Анизотропное рассеяние поляризованного света в слое магнитной жидкости / А.В. Скрипаль, Д.А. Усанов // Письма в журнал технической физики. – 1997. – Т. 23. – №17. – С. 7-11.

196. Стоилов, С. Электрооптика коллоидов / С. Стоилов, В.Н. Шилов, С. С. Духин. – Киев: Наукова думка, 1977. – 200 с.

197. Такетоми, С. Магнитная жидкость / С. Такетоми, С. Тикадзуми. – Москва: Мир, 1993. – 272 с.

198. Тарапов, И.Е. Некоторые вопросы гидростатики намагничивающихся и поляризующихся сред / И. Е. Тарапов // Известия

Академии наук СССР. Механика жидкости и газа. – 1974. – № 5. – С. 141-144.

199. Фарафонов, В. Г. Релеевское приближение для рассеяния света на параллелепипедах / В. Г. Фарафонов, В. Б. Ильин // Оптика физико-математических наук. Технологии. – 2014. – Вып. 81. – С.375-381.

200. Фарафонов, В.Г. Приближение Релея для многослойных нефокусных сфероидов / В. Г. Фарафонов, В. Б. Ильин, В.И. Устимов // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 126. – Вып. 4. – С. 450-457.

201. Фертман, В.Е. Магнитные жидкости: Справочное пособие. / В.Е. Фертман. – Минск: Высшая школа, 1988. – 184 с.

202. Хлебцов, Н.Г. Ослабление и рассеяние света в дисперсных системах / Н.Г. Хлебцов. – Саратов: Изд-во СГУ, 2001. – 78 с.

203. Хлебцов, Н.Г. Ослабление и рассеяние света в дисперсных системах с неупорядоченными, ориентированными и фрактальными частицами: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.05 / Николай Григорьевич Хлебцов. – Саратов, 1996. – 559 с.

204. Чеканов, В.В. Изменение намагниченности магнитной жидкости при образовании агрегатов / В.В. Чеканов, В.И. Дроздова, П.В. Нуцубидзе // Магнитная гидродинамика. – 1984. – №.1. – С.3-9.

205. Чеканов, В.В. Двухлучепреломление магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях с учетом агрегирования / В.В. Чеканов, Н.В. Кандаурова // Проблемы физико-математических наук: Материалы XLV научно-методической конференции преподавателей и студентов «Университетская наука – региону». – Ставрополь: СГУ, 2000. – С. 28-31.

206. Чеканов, В.В. Двухлучепреломление магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях / В.В. Чеканов, В.М. Кожевников, В.В. Падалка и др. // Магнитная гидродинамика. – 1985. – №2. – С. 79-83.

207. Чеканов, В.В. Магниточувствительная жидкость для визуализации магнитной записи. А.С. № 940049 / В.В. Чеканов, Ю.Н.

Скибин, Ю.А. Епишкин и др. // СССР: Открытия. Изобретения. Пром. Образцы. Товарные знаки. – 1982. – №24.

208. Чеканов, В. В. О форме капли и межфазном натяжении магнитной жидкости в однородном магнитном поле / В. В. Чеканов, М. Д. Халуповский, И. Ю. Чуенкова // Магнитная гидродинамика. – 1988. – Т. 24. – №3. – С. 124-128.

209. Шаповалов, К.А. Рассеяние света осесимметричными частицами в приближении Рэлея–Ганса–Дебая / К.А. Шаповалов // Журнал СФУ. Математика и физика – 2012 – Вып. 5(4) – С. 586-592.

210. Шифрин, К.С. Рассеяние света в мутной среде. / К.С. Шифрин. – Москва; Ленинград: Гостехиздат, 1951. – 288 с.

211. Эскин, В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. / В.Е. Эскин. – Ленинград: Наука, 1986. – 286 с.

212. Юрчук, Ю.С. Рассеяние лазерного пучка на влажном мазке крови и измерение распределения эритроцитов по размерам / Ю.С. Юрчук, В.Д. Устинов, С.Ю. Никитин и др. // Квантовая электроника. – 2016. – Т.46 – № 6. – С. 515-520.