



# **10–я ЮБИЛЕЙНАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ПЛЕССКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МАГНИТНЫМ ЖИДКОСТЯМ**

**Сентябрь, 2002  
Плес, Россия**

**Сборник  
научных трудов**

Организована:  
Министерством образования РФ  
Академией технологических наук РФ  
Верхне-Волжским отделением АТН РФ  
Институтом механики Московского государственного университета  
Ивановским государственным энергетическим университетом  
при поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция»



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
АСПЕКТЫ СИНТЕЗА  
МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И КОАГУЛЯЦИИ ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

**ЛУНИНА М. А.,**

**Байбуртский Ф. С., Сенатская И. И.**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.  
Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9. E – mail: [Bayburt@mail.ru](mailto:Bayburt@mail.ru)

Поскольку магнитные жидкости (МЖ) являются коллоидными системами, то для них будут справедливы законы коллоидной химии. Важнейшими показателями выполнения этих законов являются вопросы об агрегативной и седиментационной устойчивости данных систем [1 - 9].

Устойчивость является одной из важнейших характеристик магнитных жидкостей и в сильной степени определяет возможность их успешного применения для решения чисто научных и прикладных задач. Под устойчивостью понимают способность частиц магнитных жидкостей не агрегировать и сохранять в течение определённого времени постоянными свои физические, химические и магнитные свойства. Причём, это время, как и для любой коллоидной системы, будет зависеть, прежде всего, от размеров частиц дисперсной фазы химического состава и физических характеристик коллоида, внешних условий (температуры, величины магнитного поля и прочих) и может колебаться от нескольких секунд до нескольких лет [10 - 22].

Агрегативная устойчивость коллоидной системы – это устойчивость системы к слипанию её частиц вследствие межчастичного взаимодействия. Проблема агрегативной устойчивости высокодисперсных систем вообще (и магнитоуправляемых коллоидов в частности) – это центральная задача исследований в коллоидной химии, так как её решение приводит к решению многих задач, стоящих перед исследователями. Агрегативную устойчивость лиофобных систем (к которым относятся и магнитные жидкости) следует рассматривать во времени, так как они являются устойчивыми в кинетическом смысле и могут подвергаться процессу автокоагуляции (старения) [21-22]. Для МЖ характеристика агрегативной устойчивости имеет значение, поскольку такие концентрированные магнитные коллоидные системы должны сохраняться на протяжении 5 - 10 лет без слипания частиц [27 - 30].

Для агрегативной устойчивости лиофобных коллоидных систем определяющее значение имеет состояние граничных поверхностных слоёв сформированных на частицах дисперсной фазы. На основе представлений о поверхностных силах и расклинивающем давлении в тонких плёнках развитых Б. В. Дерягиным [10 - 17] разработана современная теория устойчивости лиофобных коллоидов (теория ДЛФО). Эта теория исходит из основного представления о балансе сил, проявляющихся между сближившимися на короткое расстояние частицами дисперсной системы. В устойчивой системе при сближении частиц и перекрытии поверхностных слоёв возникают силы отталкивания электростатической природы (расклинивающее давление), препятст-

вующее дальнейшему сближению частиц на расстояния, где преобладают силы притяжения. При достаточной величине энергетического барьера отталкивания, дисперсная система является агрегативно устойчивой. Теория ДЛФО рассматривает два предельных случая нарушения агрегативной устойчивости:

нейтрализационная коагуляция слабо заряженных зольей, наступающая вследствие понижения потенциала поверхности частиц,

концентрационная коагуляция сильно заряженных зольей, связанная со сжатием двойного электрического слоя частиц и зависящая от природы и концентрации электролита при постоянном потенциале поверхности.

Силами притяжения являются Лондоновские силы, а к силам отталкивания относятся силы электростатического или стерического отталкивания. В ходе развития этой теории были установлены критерии агрегативной устойчивости слабо заряженных коллоидных частиц для случаев, когда радиус частиц много меньше толщины ионных оболочек и когда радиус частиц больше толщины ионных оболочек. Тогда же было показано существование дальнего минимума на кривой, выражающей зависимости величины расклинивающего давления от расстояния. Расчёты энергии отталкивания при взаимодействии лиофобных частиц для произвольных значений потенциала поверхности были даны в исследованиях [10-15].

С точки зрения представлений коллоидной химии магнитные жидкости являются высокодисперсными лиофобными системами. Последние содержат нерастворимое ядро (для МЖ – частицы магнетита или ферритов), поверхность которых несёт определённый заряд, благодаря которому формируется двойной электрический слой (ДЭС). Эта форма стабилизации характерна для полярных сред (вода, спирты, кетоны). Согласно теории ДЛФО наличие ДЭС на поверхности частиц создаёт барьер электростатического отталкивания между сближающимися частицами [16 - 18]. Этот вид стабилизации не очень сильный и обеспечивает устойчивость разбавленных коллоидных систем.

Для расчёта величины энергии взаимодействия ( $U_{ВЗ}$ ) между двумя частицами дисперсной системы используют потенциальные зависимости суммарной величины  $U_{ВЗ}$  от расстояния между частицами в зоне перекрытия их поверхностных слоёв  $U_{ВЗ} = f(H)$  (здесь  $U_{ОТТ}$  – энергия отталкивания между частицами,  $U_{ПРИТ}$  – энергия притяжения между частицами,  $H$  – расстояние между поверхностями частиц в зоне перекрытия поверхностных слоёв, оно составляет около 5 – 20 нм).

Основные параметры для расчёта величины энергии взаимодействия между частицами.

Название и основные параметры	Расчётные уравнения и пояснения	Литература
Общая энергия взаимодействия	$U_{ВЗ} = U_{ОТГ} + U_{ПРИТ}$	[10 - 17]
Энергия отталкивания	$U_{ОТГ} = 2 \pi \varepsilon \varepsilon_0 \varphi \delta^2 r \ln (1 + e^{-\chi H})$ $\gamma$ – радиус частицы, $\varphi \delta$ – потенциал поверхности, $\chi$ – величина, обратная толщине поверхностного слоя ( $\chi = 1 / \lambda$ ) $\chi = (2 F^2 I / \varepsilon \varepsilon_0 R T)^{1/2}$ , $I = 1/2 \sum (c_i \cdot z_i^2)$ I – ионная сила раствора, $c_i$ – концентрация ионов в растворе, $z_i$ – величина заряда ионов.	[10 - 17]
Энергия притяжения	$U_{ПРИТ} = - A^* r / 12 H$ , где $A^*$ - сложная константа молекулярных сил взаимодействия. $A^* = A_{11} + A_{22} - 2A_{12}$ или $A^* = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2$ $A$ – константа Гамакера, $A_{11}$ и $A_{22}$ – константы молекулярных сил внутри одной фазы. $A_{11} = \pi^2 C n$ , $C = 3 \alpha^2 h v_0 / 4$ , $h v_0 \cong J$ , $C$ – константа Лондона, $v_0$ – характеристическая величина частоты спектра молекул данного вида, $J$ – первый потенциал ионизации молекул данного соединения.	[10 - 17]
Окончательный вид уравнения энергии взаимодействия	$U_{ВЗ} = [2 \pi \varepsilon \varepsilon_0 \varphi \delta^2 r \ln (1 + e^{-\chi H})] - [(A^* r / 12 H)]$	[10 - 17]

При значениях  $U_{ВЗ} < 0$  коллоидная система является агрегативно неустойчивой, а при значениях  $U_{ВЗ} > 0$  она устойчива.

Под коагуляцией понимают явление слипания частиц дисперсной системы в результате потери ею агрегативной устойчивости. Она наступает при значениях энергии взаимодействия частиц дисперсной системы  $U_{ВЗ} < 0$ . Для агрегативно устойчивой системы при  $U_{ВЗ} > 0$  слипание частиц возможно при наличии сил притяжения на относительно больших расстояниях. В результате взаимодействия частиц формируются периодические коагуляционные структуры [19].

Коагуляция лиофобной коллоидной системы может быть вызвана большим числом факторов (изменением температуры системы и её pH, введением посторонней жидкой или твёрдой среды, электролита).

Наряду с этим существует другой сильный вид стабилизации. Он обеспечивается наличием на поверхности коллоидных частиц развитого адсорбционного слоя больших молекул ПАВ или полимера. Для предотвращения коагуляции частиц их поверхность покрывают слоем длинных, имеющих цепочечную структуру, молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ) или полимера (ПМ). Оболочка из молекул ПАВ предотвращает сближение частиц, так как при её сжатии возникают силы отталкивания. Этот вид стабилизации обеспечивает значительно большой барьер отталкивания и носит название стерического [22 - 23]. Наряду с этим, барьер может быть оценён по реологическим свойствам и тогда он носит название структурно-механического фактора устойчивости [25 - 26].

Особое внимание заслуживают такие системы, как магнитные жидкости, к которым, для их практического использования, предъявляются требования высокой концентрации (до 50 и более процентов по магнитной фазе). В полярных средах наличие в этих системах развитого адсорбционного слоя ПАВ или полимера гарантирует агрегативную устойчивость концентрированных зольей за счёт сил электростатического и стерического отталкивания, причём общий барьер отталкивания значительно возрастает во много раз [29 - 30].

В развитии теории ДЛФО барьер отталкивания частиц, содержащих адсорбционный слой высокомолекулярных веществ (ВМВ) или поверхностно-активных веществ (ПАВ), получил оценку в термодинамических параметрах. Известен ряд уравнений, в том числе Ван-дер-Ваардена, Фишера, [18-19, 22-23], выражающих зависимость энергии отталкивания между однородными частицами. Согласно теории ДЛФО высота барьера отталкивания для стерически стабилизированных частиц на несколько порядков превышает барьер электростатического отталкивания. Фишером было предложено уравнение для расчёта энергии отталкивания частиц в органической среде:

$$E_R = 2RT[(A/S v_s^0 M_A) \cdot \{ 3,5 + 2,5 (Av_s / Sv_s^0) \} - C_D 10^{-3}] \cdot \delta V_D,$$

где  $A$  – весовая доля стабилизирующего вещества, определяемая по адсорбции (кг ПАВ на 1 кг дисперсной фазы);  $M_A$  – молекулярная масса адсорбированного ПАВ;  $S$  – удельная сольватация (кг растворителя на 1 кг дисперсной фазы);  $v_s^0$  – удельный объём растворителя ( $m^3/kg$ );  $C_D$  – суммарная равновесная концентрация растворённых в дисперсионной среде веществ ( $кмоль/m^3$ );  $\delta V_D$  – объём перекрытия адсорбционных слоёв.

Для лиофобных коллоидных систем характерно сравнительно слабое взаимодействие дисперсной фазы со средой (по П. А. Ребиндеру). Вследствие этого лиофобные дисперсные системы обладают большой поверхностной энергией, термодинамически неустойчивы и их агрегативная устойчивость носит кинетический характер. Для этих систем специфичны: автокоагуляция, медленно протекающая во времени без введения посторонних агентов; коагу-

ляция частиц агрегативно неустойчивой системы вызываемая рядом внешних воздействий [14 - 18].

Значительный научный интерес и практическое значение представляют исследования коагуляции в системах, состоящих из частиц различной природы (гетеродисперсии). В современной промышленности широко разрабатывают и применяют композиционные материалы самого разнообразного назначения: всевозможные наполненные полимерные материалы и пигментированные лакокрасочные композиции. Задачи регулирования прочностных характеристик и создание дисперсных структур с заданными свойствами тесно связаны с проблемами взаимодействия разноприродных частиц.

Раскрывая основные положения устойчивости магнитных жидкостей, как концентрированных коллоидных систем, необходимо остановиться на вопросах влияния величины рН на устойчивость магнитных ферроколлоидов, в частности, используемых в медицинских целях. Проведённые исследования [24] показали, что при разбавлении биологически активных ферроколлоидов дистиллированной водой, слабыми растворами моно- и полиэлектролитов в пределах значений рН от 3,0 до 7,5 практически не изменяется толщина адсорбционного слоя, образованного биодоступными стабилизаторами (аскорбиновой кислотой, твином, белками и полисахаридами). В той же работе [24] исследовали влияние величины рН на электрокинетические и электрические свойства магнитных коллоидных систем, которые зависят от взаимодействия поверхности коллоидных частиц ферромагнетика с дисперсионной средой: от адсорбционных процессов и явлений, связанных с возникновением на границе раздела фаз скачка потенциала, в частности, электрокинетического (zeta  $\zeta$ ) потенциала. Было обнаружено, что при разбавлении увеличение количества прибавляемого раствора моно- или полиэлектролитов в магнитной жидкости, то есть уменьшение величины рН системы, вызывает уменьшение толщины двойного электрического слоя  $\lambda$  вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя под действием вводимых ионов электролита. В соответствии с этим снижается поверхностный заряд  $q^{+(-)}$  и электрокинетический ( $\zeta$ ) потенциал коллоидных частиц ферромагнетика, что в свою очередь приводит к снижению энергетического потенциального барьера системы и агрегативной устойчивости магнитной жидкости. Снижение величины рН ниже 3,0 приводит к постепенному осветлению магнитной коллоидной системы, то есть к образованию более крупных агрегатов коллоидных частиц ферромагнетика и их коагуляции.

Важной особенностью и основным отличием магнитных жидкостей (МЖ) от обычных коллоидных систем является наличие у них магнитных свойств – намагниченности насыщения ( $B_s$ ) и коэрцитивной силы ( $H_c$ ). Поэтому, кроме основных сил взаимодействия между частицами (сил Лондонского притяжения, сил электростатического и стерического отталкивания), необходимо учитывать ещё и силы магнитного взаимодействия. Баланс их или преобладание сил отталкивания будет обеспечивать устойчивость коллоидной системы [27 -30].

На основании теории ДЛФО можно сделать следующие выводы. Состав и свойства магнитных жидкостей определяются технологией их получе-



ния и стабилизации в водной среде. Влияние pH среды сказывается на величине и знаке зарядов частиц зольей магнитных жидкостей. При изменении этой величины или введении в систему электролитов противоположного знака заряда может наступить перезарядка коллоидной системы, что приведёт к потере агрегативной и седиментационной устойчивости. Задаваясь определённым составом стабилизаторов можно предсказать поведение подобных систем при их контакте с растворами сильных и слабых электролитов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Песков Н. П.. Физико-химические основы коллоидной науки / М.: Госхимиздат, – 1932.
2. Кройт Г. К.. Наука о коллоидах (под ред. В. П. Мишина) / М.: Издательство, 1955, 538 с.
3. Берлин М. А., Грабовский Ю. П., Соколенко В. Ф., Пиндюрина Н. Г. Некоторые вопросы технологии получения ферромагнитных жидкостей / Тез. Докл. II Всес. Конф. по МЖ, Иваново, 1981, С. 5 - 6.
4. Грабовский Ю. П., Карабак Т. П.. Способ получения магнитной жидкости на водной основе / А. С. 1074826 СССР, Б. И. № 7, 1984.
5. Грабовский Ю. П., Карабак Т. П.. Исследование свойств адсорбционных стабилизирующих слоёв ПАВ в магнитных жидкостях / Тез. Докл., IV Конф. по физике МЖ, Душанбе, 1988, С. 28 - 29.
6. Матусевич Н. П., Рахуба В. К., Самойлов В. В., Сулоева Л. В. Ферромагнитные жидкости и способы их получения / В сб. Конвекция и волны в жидкостях. Минск, ИТМО АН БССР, 1977, С.5-11.
7. Матусевич Н. П., Орлов Л. П., Самойлов В. Б., Фертман В. Е. Получение и свойства магнитных жидкостей / Минск, 1985. 2с. (Препринт / ИТМО АН БССР, № 12).
8. Матусевич Н. П., Миканович Т. А., Шабуневич Л. Д.. Изучение процесса разбавления магнитных жидкостей / Тез. докл. 4 Всесоюзн. конф. по магнитным жидкостям. Иваново, 1985, С.204 – 205.
9. Матусевич Н. П. Разработка методик получения магнитных жидкостей целевого назначения / Дисс. на соиск. уч. степ. к.х.н. № И-706, ИТМО АН БССР Минск, 1988, 160 с.
10. Дерягин Б. В. Теория коагуляции зольей с учётом расклинивающего давления и механических свойств тонких слоёв // Докл. АН СССР, – 1956, – т.109, № 5, С. 967.
11. Дерягин Б. В. Свойства тонких жидких слоёв и их роль в дисперсных системах / М.:Наука, 1937.
12. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких плёнок / М.: Наука, 1986, 206 с.
13. Воропаева Т. Н., Дерягин Б. В., Кабанов Б. Н.. Исследование взаимодействия скрещённых поляризованных металлических нитей в растворах электролитов для моделирования коагуляционных явлений, измерения потенциала нулевого заряда и постоянной сил Ван - дер - Ваальса // Докл. АН СССР, - 1959, - т. 128, - № 5, - С. 981.
14. Дерягин Б. В.. Об отталкивательных силах между заряженными коллоидными частицами и теории медленной коагуляции и устойчивости лиофобных зольей // Колл. Журн., - 1940, - т. 6, - № 4, С. 291.
15. Дерягин Б. В., Кудрявцева Н. М.. Изучение кинетики коагуляции гидрофобных коллоидов при помощи поточного ультрамикроскопа // Коллоидный журнал, - 1964, - т. 26, - № 1, С. 61.

16. Баран А. А., Дерягин Б. В., Кудрявцева Н. М. О плотности зарядов на поверхности дисперсной фазы гидрозоля золота при порогах быстрой коагуляции // Колл. Журн., - 1970, - т. 32, - № 1, С. 167.
17. Кудрявцева Н. М., Муллер В. М., Вапаев С. Ф. Изучение коагулирующего действия катионоактивных веществ и их влияние на электрокинетический потенциал краснок гидрозоля золота // Колл. Журн., - 1978, - т. 40, - № 3, С. 463.
18. Зонтаг Г., Штрэнге К.. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем (под ред. О. Г. Усырова) / Л.: Химия, 1973, 152 с.
19. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры / Л.- Химия,-1971, 192с.
20. Хачатурян А. А., Лунина М. А.. Автокоагуляция частиц высокодисперсных металлов в водной среде // Коллоидный журнал, - 1985, - т. XLVII, № 3, С. 562 – 567.
21. Лунина М. А., Ромина Н. Н., Коренев А. Д.. Автокоагуляция частиц алкозолой железа и цинка, стабилизированных неионогенными поверхностно-активными веществами // Коллоидный журнал, - 1989, - т. LI, С. 774 - 777.
22. Fischer E. W. Elektronen mikroskopische untersuchungen zur stabilitat fon suspensionen in makromolekularen lusongen // Koll. Z., - 1958, - Bd. 160, - № 2, P.120.
23. Sato T., Ruch R. Stabilisation of colloidal dispersion by polymer adsorption / New-York, 1980, p.50.
24. Маркевича Л. Э., Блум Э. Я.. Влияние величины рН при разбавлении биологически активных ферроколлоидов / Тез. Докл., III Конф. по магнитным жидкостям. Плём, 1983, с.167 - 168.
25. Ребиндер П. А. Избранные труды: поверхностные явления в дисперсных системах / М.: Наука, 1978.
26. Ребиндер П. А.. Современные проблемы коллоидной химии // Колл. Журн., - 1958, - т. XX, - № 4, С. 527 – 529.
27. Блум Э. Я., Майоров М. М., Цеберс А. О. Магнитные жидкости / Рига: Зинатне, 1989, 300 с.
28. Берковский Б. М., Медведев В. Ф., Краков М. С. Магнитные жидкости / М.: Химия, 1989, 240.
29. Такетоми С., Тикадзуми С.. Магнитные жидкости (под ред. В.Е.Фертмана) / М.: Мир, 1993, 272 с.
30. Орлов Д. В., Михалёв Ю. О., Мышкин Н. К., Подгорков В. В., Сизов А. П.. Магнитные жидкости в машиностроении / М.: Машиностроение, 1993, 272 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Байбуртский Ф. С., Сенатская И. И.**

Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева.

Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9. E – mail: [Bayburt@mail.ru](mailto:Bayburt@mail.ru)

**Комиссарова Л. Х., Кузнецов А. А.**

Институт химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН.

Москва, 117977, ул. Косыгина, дом 4. E – mail: [kochetov@chph.ras.ru](mailto:kochetov@chph.ras.ru)

**Брусенцов Н. А., Разумовский В. А.**

Онкологический научный центр имени Н. Н. Блохина РАМН.

Москва, 115478, Каширское шоссе, дом 24. E – mail: [pol@dialup.ptt.ru](mailto:pol@dialup.ptt.ru)

## Введение

В настоящей статье представлен обзор литературных данных по способам получения, свойствам и сфере применения полифункциональных магнитоуправляемых препаратов на основе ферритмагнетиков, декстрана и карбоксиметилдекстрана, фторуглеродов, человеческого сывороточного альбумина, полиглобина и феррокарбона. Показана возможность использования таких феррижидкостей в качестве: магнитных носителей лекарственных веществ, антител и ферментов, рентгеноконтрастных веществ путём физической и химической иммобилизации их частицами вязкой магнитной капли; средств, трансформирующих энергию радиочастных излучений в тепловую - повышающих температуру клеток и тканей. Рассмотрены некоторые технологические аспекты получения магнитоуправляемых липосом, способных нести противоопухолевые препараты и контрастные вещества. Магнитная технология и перспективные полифункциональные магнитоуправляемые препараты представляют новые возможности для лечения и диагностики опухолей, сепарации клеток крови и костного мозга, направленного транспорта лекарств и иммунодиагностических средств, управляемого рентгено- и ЯМР контрастирования. Результаты работы используются в экспериментальной гематологии, трансфузиологии, микробиологии, иммунологии, онкологии и других областях науки.

## 1. Получение биосовместимых ферритмагнитных жидкостей

Недавно был разработан способ получения биосовместимой ферритмагнитной жидкости и ферритмагнетика на основе декстранферрита [1, 2, 3] карбоксиметилдекстрана и фторуглеродов [4-9]. Давно были известны способы получения магнитной жидкости путем осаждения магнетита в присутствии декстрана [10]. Однако они характеризовались многоступенчатостью, трудоемкостью, потерями вещества при его агрегации и очистке. В то же время были найдены способы введения в молекулу декстрана активных групп и на их основе синтезированы производные, вступающие в различные химические реакции [4-9, 11-12].

Одним из таких производных является карбоксиметилдекстран (КМД), получаемый модификацией препаратов декстрана: полиглюкина (ПГ) и реополиглюкина (РеоПГ) монохлоруксусной кислотой [11, 12]. Комплексная связь ионов окисного железа и карбоксиметилдекстрана достаточно прочна и гидролизуеться только при кипячении в растворе хлороводородной кислоты. КМД, как и декстран, после внутривенного введения концентрируется в органах ретикулоэндотелиальной системы с последующим расщеплением декстранглюкозидазой. При этом скорость расщепления зависит от степени замещения – количества карбоксиметильных групп на 100 остатков ангидроглюкозы в молекуле декстрана.

Для синтеза лекарственных препаратов были использовать карбоксиметилловые эфиры декстрана со степенью замещения около 60, так как они легче расщеплялись ферментными системами организма и были менее токсичными, чем производные с высокой степенью замещения [11]. Результатом проведенных исследований явилось упрощение способа получения биосовместимого гидрозоля ферримагнетика, проведение процесса без нагревания и увеличение выхода конечного продукта [5-9].

Реакцию синтеза препарата проводили при 20-25°C. Соли двух- и трехвалентного железа, взятые в соотношении 1:2 соответственно, смешивали с раствором натриевой соли карбоксиметилдекстрана (КМД) со средневесовой молекулярной массой 40-60 кД и степенью замещения карбоксиметильными группами равной 70-80. При этом образовывался прочный комплекс железа с полимером, после чего смесь переводят в растворимое состояние титрованием 30% раствором NaOH до pH 10,8-11,0, которое после полного растворения осадка устанавливается в пределах 6,8-7,6. В результате образовывался биосовместимый стабильный гидрозоль ферримагнетика с размером частиц не превышающим 70-80 нм, с концентрацией магнитной фазы до 8-10% (масовых), регулируемой динамической вязкостью до 2,5 мПа·с и намагнитченностью насыщения 1,0-1,5 кА/м. При этом были исключены: стадия нагревания, многостадийность и трудоемкость процесса [5-9].

## **2. Получение ферримагнитных частиц на основе карбоксиметилцеллюлозы**

По аналогии с карбоксиметилдекстраном для получения магнитного носителя была использована натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) Российского производства со следующими показателями: степень полимеризации 490-500, степень замещения 76-81. Был использован 1% водный раствор Na-КМЦ, pH 7,0-7,3, относительная вязкость около 30. Из-за высокой вязкости растворов Na-КМЦ, исходные концентрации реагентов, участвующих в реакции замещения, составляли 0,5%.

Ранее ферримагнитные частицы для медицинских целей получали на основе крахмала и магнетита [13, 14]. Для этой методики были характерны многоступенчатость, наличие стадии нагревания выше 90°C, использование дорогостоящих эмульгаторов и органических растворителей, а также потери вещества при отмывке полученных ферримагнитных частиц в органических растворителях.

Упрощение способа, снижение температуры проведения процесса и повышение выхода конечного продукта было достигнуто тем, что растворы солей  $\text{Fe}^{2+}$ - и  $\text{Fe}^{3+}$ , взятых в соотношении 1:2 соответственно, смешивали с раствором Na-КМЦ. Образуемый комплекс полимера с железом подвергали титрованию 30% раствором NaOH до pH 10,5-11,0. Полученные частицы «карбоксиметилцеллюлоза-магнетит» отмывали от примесей дистиллированной водой.

Частицы карбоксиметилцеллюлоза-магнетит имели диаметр 2-6 мкм. Водные суспензии частиц карбоксиметилцеллюлоза-магнетит содержали от 30% до 50% феррита с намагниченностью насыщения 1,5-2,1 кА/м [5-9].

### 3. Получение рентгеноконтрастного средства

В настоящее время стали известными рентгеноконтрастные средства либо обладающие магнитными свойствами, либо пригодные для двойного рентгеноконтрастирования, однако среди них нет ни одного такого, которое бы сочетало в себе и те, и другие свойства. Одним из них является олеоферротраст, который содержит в качестве носителя вазелиновое масло [15]. Однако олеоферротраст был предназначен для одинарного контрастирования только по железу магнетита, так как в его состав не входят рентгенопозитивные вещества. Кроме того, ввиду большой вязкости вазелинового масла и его ограниченной биологической совместимости олеоферротраст рекомендуется только для диагностики полых органов, но не для лимфографии.

Было предложено рентгеноконтрастное средство, лишенное этих недостатков и пригодное для лимфографии. Для этого в качестве дисперсионной среды были использованы перфторсоединения, характеризующиеся биологической инертностью и повышенной способностью растворять газы [5, 16].

Процесс получения проводили следующим образом: высокодисперсный магнетит тщательно отмывали дистиллированной водой до pH 6,5-7,0 и диспергировали его в этиловом спирте. Взвесь подвергали воздействию ультразвука в течение 1 минуты при частоте 20 кГц и мощности 50 Вт и приливали в емкость, содержащую перфторуглеродное соединение (перфтордекалин, перфтортрибутил, перфтортрипропиламин) и полифтороксикарбоновую кислоту в качестве стабилизатора. Реакция проводили при соотношении компонентов: одна объемная часть взвеси высокодисперсного магнетита в спирте, две объемные части перфторуглеродных соединений. Концентрация магнетита была 2,8-3,0 % (массовых), концентрация стабилизатора была 1,8-2,0 % (массовых). Пептизацию магнетита проводили при 78°C до тех пор, пока температура смеси не превышала указанную, затем полученную магнитную жидкость концентрировали выпариванием спирта до 18-20 % (массовых) по магнитной фазе. Полученная этим способом 20% магнитная жидкость имела намагниченность насыщения 40 кА/м; газовую емкость по кислороду 45-48 % (объемных); поверхностное натяжение 12-14 Н/м; динамическую вязкость 8-10 мПа·с. Она не расслаивалась в магнитном поле индукцией 0,15 Тл в течение 1 часа и при центрифугировании при 8000 оборотах в минуту в течение 1 часа [5-9].

#### 4. Получение магнитоуправляемых альбуминовых микросфер

Направленный транспорт лекарств представляет собой одну из актуальных задач современной фармакологии. Он предполагает создание в определенной части организма такой концентрации лекарственного препарата, которая необходима для терапевтического эффекта при общей переносимой дозе. Для этого были созданы биосовместимые контейнеры-носители, содержащие ферримагнитные частицы и соответствующие магнитные системы, способные удерживать носители с лекарством в заданном участке сосудистого русла. Локальное концентрирование магнитных носителей с лекарственным препаратом в участках организма было описано многими авторами [5-9, 17-28].

Были сформулированы требования, предъявляемые к магнитным носителям. Так, во избежание риска эмболизации мелких сосудов и капилляров, диаметр ферритовых ядер носителя не должен был превышать 1 мкм, а для предотвращения их агрегации в магнитном поле – 11 нм. Для увеличения доли полезной нагрузки носителя лекарством содержание в нем ферримагнетика должно быть минимальным. С другой стороны, сила, обусловленная приложенным внешним магнитным полем, удерживающая носитель в кровеносном русле, пропорциональна диаметру частицы носителя в третьей степени и количеству ферримагнетика в нем. Противодействующая гидродинамическая сила, стремящаяся унести из участка-мишени остановленную на внутренней стенке сосуда частицу-носитель, пропорциональна диаметру частицы лишь во второй степени. Следовательно, при уменьшении диаметра ядра носителя магнитная сила убывает быстрее, чем гидродинамическая, и поэтому диаметр частицы-носителя и содержание в нем ферримагнитного материала приходится увеличивать до оптимальной величины [17, 30]. Химический состав и структура носителя должны быть такими, чтобы исключить или хотя бы уменьшить накопление ферримагнетика в печени [29-32].

Большое распространение в медико-биологических исследованиях получили биоструктурные магнитные носители. Их получали, «нагружая» магнетитом клетки (тени эритроцитов, лейкоциты) и липосомы или заключая кластеры магнетита в пространственную сетку, образованную макромолекулами (альбумина, декстрана, полиэтиленгликоля и других малотоксичных веществ) [26, 27]. Различного рода трудности, связанные с получением и хранением магнитных эритроцитов, лейкоцитов и липосом, сделали микрочастицы, полученные из ферритов и биополимеров, более перспективными для направленной доставки лекарств. Чаще всего это альбуминовые микросферы [17-29] и декстранферрит [29, 30].

Однако описанные способы их получения путем тепловой или химической денатурации альбумина понижали его сродство к ферментам, антителам и другим биополимерам [21-23].

Были получены магнитовосприимчивые альбуминовые микрочастицы с повышенной сорбционной активностью к белкам (антитела, ферменты) за счет уменьшения денатурирующих воздействий и сохранением первичной структуры исходного альбумина. Для этого смесь магнетита с сывороточным альбумином подвергали периодическому воздействию ультразвука при охлаждении,

температура в активной зоне не превышает  $+38^{\circ}\text{C}$  при градиенте температур 2-4 град./см.

Процесс проводили следующим образом: водную суспензию магнетита концентрацией 20-28 % (массовых) подвергали воздействию ультразвука мощностью 50 Вт в течение 18-20 минут. После контроля концентрации магнетита прибавляли раствор 20% сывороточного альбумина в таком количестве, чтобы соотношение по сухому веществу «магнетит-альбумин» составляло 1,5/1,0. Смесь перемешивали и охлаждали до  $0^{\circ}\text{C}$ . При этом были важны геометрические формы и размеры сосуда, чтобы при ультразвуковой обработке выдерживалась температура в активной зоне не выше  $+38^{\circ}\text{C}$ . В химическом стакане диаметром 50 мм охлаждения смеси и периодического воздействия ультразвука достигали чередованием озвучивания в течение 45 секунд и паузы 65 секунд, во время которой смесь непрерывно перемешивали. После 18-20 таких циклов с последующими очисткой, вымораживанием образца и лиофильной сушкой в вакууме получали магнитоуправляемые микрочастицы диаметром 0,8-1,2 мкм и удельной намагниченностью  $60 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ .

Для контроля сорбционных свойств полученных магнитоуправляемых микрочастиц к их суспензии добавляли раствор олеиновокислого натрия и антитела к эритроцитам, три раза обрабатывали ультразвуком. Полученные микрочастицы отмывают от несвязанных антител, смешивали с суспензией соответствующих эритроцитов и помещали в неоднородное магнитное поле индукцией 0,01 Тл. При поднесении постоянного магнита к предметному стеклу с каплей испытуемой суспензии в микроскоп ( $4 \times 10$ ) наблюдали движение агрегатов и отдельных эритроцитов к магниту. Это означало, что антитела адсорбировались на альбуминовых микрочастицах. Положительная реакция агглютинации эритроцитов с образованием магнитоуправляемых агрегатов, состоящих из эритроцитов и магнитоуправляемых альбуминовых микрочастиц, подтверждала сохранение первичных свойств антител и эритроцитов [4-6]. При аналогичном определении сорбционных свойств магнитоуправляемых антител, полученных тепловой обработкой [21-23], было установлено, что эритроцитарные антитела практически не адсорбировали частицы вследствие блокирования аминокрупп альбумина. Реакция агглютинации при этом происходит лишь между свободными антителами и антигенами эритроцитов, и образующиеся агрегаты не были управляемыми магнитным полем [7].

### **5. Получение магнитоуправляемых частиц на основе полиглобина**

Для получения частиц был использован белковый плазмозамещающий раствор, который был приготовлен из эритроцитов крови (донорской и ксеногенной), с использованием в качестве сшивающего агента формальдегида. Этот белок не обладал реактогенностью и анафилактогенностью, у него были снижены антигенные свойства. Толерантность к этому белку была доказана на животных [5, 34]. Молекулярно-массовое распределение полиглобина имело полимодельный вид со средневесовой молекулярной массой, равной 150 кД и среднемассовой молекулярной массой, равной 27 кД. Молекула полиглобина имела средний диаметр 29,6 нм [34]. Раствор полиглобина концентрацией 6% в воде имел рН 6,95 и относительную вязкость 1,17.

Магнитовосприимчивые частицы были получены путем осаждения магнетита из солей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  раствором  $\text{NaOH}$  в 0,5-1,0% растворе полиглобина при соотношениях «полиглобин./железо» 3/1, 4/1, 5/1. Чем была меньше концентрация солей железа в исходном растворе, тем меньше размер получаемых частиц. Так, при соотношении полиглобин/железо 5/1 размер частиц был 160 нм, а при соотношении 3/1 – 2230 нм. Частицы отмывали дистиллированной водой от несвязанных исходных веществ и хранили в лиофильно высушенном состоянии. Было исследовано содержание железа: общего 20%,  $\text{Fe}^{2+}$  10% [5- 8].

Недавно был предложен способ получения магнитоуправляемого конъюгата белка, применяемого для разделения клеток или биополимеров, а также в диагностических целях. Суспензию магнитных частиц объемом 0,5 мл трижды промывают фосфатным буферным раствором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH 7,2) и диспергировали в 6 мл того же буферного раствора. Суспензию смешивали со свежеприготовленным раствором, содержащим 20 мг N-( $\gamma$ -малеинимидбутирил-окси)-сукцинимид в 4 мл абсолютного диметилформамида, и смесь встряхивали 1 час при 20°C. Суспензию подвергали центрифугированию, промывают (3 раза по 20 мл) буферным раствором, смешивали с 6 мл того же буферного раствора и сочетали с моноклональными антителами [35].

#### **6. Получение магнитоуправляемых липосом**

В последнее десятилетие возрос интерес к липосомам, которые широко используются в качестве модельных систем при изучении принципов молекулярной организации, механизмов функционирования биологических мембран, ядерного магнитного резонансного контрастирования и терапии [36-46]. Они оказались пригодны для изучения пассивного транспорта ионов и малых молекул через липидный бислой. Изменяя состав липидов в липосомах, можно направленно менять свойства мембран. Включением мембранных белков в липидный бислой получают протеолипосомы, которые используют для моделирования разнообразных ферментативных, транспортных и рецепторных функций клеточных мембран. Липосомы используют также в иммунологических исследованиях, вводя в них различные антигены или ковалентно присоединяя к липосомам антитела. Они представляют собой удобную модель для изучения действия на мембраны многих лекарственных средств и биологически активных веществ. Во внутренний водный объем липосом можно включать лекарства, пептиды, белки и нуклеиновые кислоты, что создает возможность практического применения липосом в качестве средства доставки различных веществ в определенные органы и ткани [36]. На этом свойстве липосом специалисты по разработке магнитных дистанционно-управляемых носителей биологически активных веществ сконцентрировали свое внимание. В работах, посвященных данной проблеме [36, 38-43], рассматривают различные варианты получения магнитоуправляемых липосом, общим в которых является включение в их внутренний липидный объем микрокристаллов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в сочетании с лекарственными препаратами.

Магнитоуправляемые липосомы получали по следующим методикам [43-46]. Исходными веществами и реагентами являются: высокодисперсный



магнетит, получаемый соосаждением солей  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  железа в щелочной среде и отмытый до pH 7,6-8,2, производные лецитина: L- $\alpha$ -фосфатдикролин (или овотин-200), полученные из яичного желтка; D- $\alpha$ -токоферол, хлороформ, метиловый спирт, С-холестерол [39-43]. Смесь L- $\alpha$ -фосфатдикролин (20 микромолей) и D- $\alpha$ -токоферол (0,5 микромолей) растворяют в 10 мл хлороформа и прибавляли к суспензии свежеприготовленного феррита в метиловом спирте, туда же вносили С-холестерол. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком до полного диспергирования магнетита, затем лиофильно высушивали, что позволило сформировать на поверхности кристаллов магнетита тонкую устойчивую пленку липида – то есть получить липидную капсулу с включенным внутрь ее ферритовым ядром. Липидные капсулы с ферритовым ядром диспергировали в одном миллилитре солевого буферного раствора, содержащего Ниинулин. Процесс проводили при интенсивном встряхивании емкости с содержимым на установке «Vortex» до полной гидратации капсул с образованными липосомами. 1 мл полученной суспензии липосом пропускали через гель-хроматографическую колонку для отделения сформировавшихся липосом от свободного инулина и агрегировавшего феррита. Феррит задерживался в начале гель-хроматографической колонки. Собирали фракции по 2 мл липидосодержащего элюата. В стандартном препарате (в процессе получения магнитоуправляемых липосом использовали 1,9 мг магнетита) общие концентрации липида и магнетита составили соответственно: 8,6 мкг/мл и 133 мкг/мл. Липосомы имели средний диаметр 1,54 мкм.

### Заключение

Из приведенного обзора отечественной и зарубежной литературы видно, что магнитная технология и перспективные полифункциональные магнитоуправляемые препараты представляют новые возможности для лечения и диагностики опухолей, сепарации клеток крови и костного мозга, направленного транспорта лекарств и иммунодиагностических средств, управляемого рентгеновского контрастирования. Результаты работы могут быть использованы в экспериментальной гематологии, трансфузиологии, микробиологии, иммунологии, онкологии и других областях науки.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

1. Семенова Г. М., Брусенцов Н. А., Шлимак В. М., Лиховецкая З. М., Афонин Н. И. Оценка свойств магнитовосприимчивых суспензий и динамического светорассеяния. / Тезисы докладов 5 Всесоюзной конф. по магн. жидкостям. - 1988. - т. 2. с. 74 - 75.
2. Брусенцов Н. А., Семенова Г. М. Управляемые магнитными полями противоопухолевые препараты, применяемые в экспериментальной химиотерапии опухолей. / Материалы 1-й конференции «Терапия, диагностика и профилактика опухолей в эксперименте». М., - 1990. - с. 27-31.
3. Семенова Г. М. Брусенцов Н. А. Свойства магнитной жидкости, полученной на основе феррита. / 13-е Рижское совещание по магнитной гидродинамике. (Магнитные жидкости). - 1990. - т. 3. - с. 183 -184.

4. Семёнова Г. М., Морозов В. К., Слуцкий В. Э. Некоторые физические свойства магнитовосприимчивых лекарственных форм. / Тезисы докладов на III Всесоюзном совещании по физике магнитных жидкостей. Ставрополь, - 1986. - с. 119-120.
5. Шлимак В. М., Афонин Н. И. Инфракрасные спектры магнитных коллоидных систем медицинского назначения. / Тезисы докладов на III Всесоюзном совещании по физике магнитных жидкостей. Ставрополь, - 1986. - с. 80.
6. Нестеренко В. М., Апросин Ю. Д., Ермакова Л. П. Структура и свойства магнитных жидкостей на основе перфторорганических соединений. / Тезисы докладов на IV совещании по физике магнитных жидкостей. Душанбе, - 1988 - с. 13-14.
7. Семёнова Г. М., Шлимак В. М., Афонин Н. И., Слуцкий В. Э., Морозов В. К. Магнитоуправляемая локализация тромболитического фермента триазы. / Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума "Инженерная энзимология". Вильнюс, - 1988. - с. 83-84.
8. Семёнова Г. М., Слуцкий В. Э. Системный анализ процессов получения магнитовосприимчивых дисперсных систем медико-биологического назначения. / Тез. Докл. III Всесоюзной конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, - 1989. - с. 157.
9. Шлимак В. М., Афонин Н. И. Коллоидно-химические и рентгеноконтрастные свойства магнитной жидкости на основе фторуглеродов. / Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, - 1989. - с. 158-159.
10. Molday R. S., Molday L. L. Separation of cells labeled with immunospecific iron dextran microspheres using high gradient magnetic chromatography. // FEBS Letters, - 1984 -v. 170 - № 2 - May - p. 232-238.
11. Полушина Т. В., Кузнецова В. М., Жестков В. А. Исследование биологической активности производных декстрана // Проблемы гематологии и переливания крови. - 1976 - т. XXI - № 4 - с. 46-48.
12. Molday R. S., Yen S. P. S., Rembaum A. Application of magnetic microspheres in labelling and separation of cells. // Nature - 1977 - v. 268 - № 4 - p. 437-438.
13. Morimoto Y., Sugibayashi K., Akimoto M., Nadai T., Kato Y. Drug-carrier property of albumin microspheres in chemotherapy. IV. Antitumor effect of single-shot or multiple-shot administration of microsphere-entrapped 5-fluorouracil on Ehrlich ascites or solid tumor in mice. // Chem. Pharm. Bull. - 1980. - v. 28 - № 10 - p. 3087-3093.
14. Mosbah K., Schroder U. Preparation and application of magnetic polymers for targeting of drugs. // FEBS Letters, - 1979 - v.102 - № 1 - p. 112-116.
15. Петров В. И., Черкасова О. Г., Руденко Б. А., Науменко И. Г. Получение магнитовосприимчивых рентгеноконтрастных препаратов. / Тезисы докладов IV всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. Плётс, - 1985 - т. 2 - с. 33-34.
16. Афонин Н. И., Шлимак В. М., Нестеренко В. М., Штыкова Э. В., Щурхина Е. С. Применение перфторуглеродных соединений в составе кровезаменителей. / Тезисы докладов II съезда гематологов и трансфузиологов. М., - 1985 - с. 15-16.
17. Брусенцов Н. А. Возможности и перспективы применения транспортных и магнитоуправляемых депоформ противоопухолевых препаратов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1987 - т. 32, № 5, 562-569.
18. Харкевич Д. А., Аляутдин Р. Н., Блум Э. Я. Использование магнитного поля для направленного действия курарепоподобных средств // Фармакология и токсикология. - 1985 - № 5 - с. 32-35.
19. Ishii F., Takamura A., Noro S. Magnetic microcapsules for in vitro testing as carrier for intravascular administration of anticancer drug: preparation and physicochemical properties. // Chem. Pharm. Bull. - 1984. - v.32 - № 4 - p. 679-684.

20. Widder K. J., Morris R. M.. Tumor remission on Yoshida sarcoma-bearing rats by selective targeting of magnetic albumin microspheres containing doxorubicin. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, - 1981 - v. 78 - № 1 - p. 579-581.
21. Molday R. S., Molday L. L. Separation of cells labeled with immunospecific iron dextran microspheres using high gradient magnetic chromatography. // FEBS Letters, - 1984 - v. 170 - № 2 - May - p. 232-238.
22. Morimoto Y., Sugibayashi K., Okomora M., Kato Y. Biomedical application of magnetic fluids. I Magnetic guidance of ferro-colloid-entrapped albumin microspheres for site specific drug delivery in vivo. // J. Pharm. Dyn., - 1980 - v.3 - p. 264-267.
23. Molday R.S., Yen S.P.S., Rembaum A. Application of magnetic microspheres in labelling and separation of cells. // Nature - 1977 - v. 268 - № 4 - p. 437-438.
24. Rembaum A., Dreyer W. J., Margel S. Cell labeling with magnetic and nonmagnetic immunomicrospheres for separation and diagnosis. // Rure Appl. Chem., - 1984 - v. 56 - № 10 - p.1305-1308.
25. Margel S., Zisblatt S., Rembaum A. Polyglutaraldehyde: a new reagent for coupling proteins to microspheres and for labeling cell-surface receptors. II Simplified labeling method by means of non-magnetic and magnetic polyglutaraldehyde microspheres. // J. Immunol. Meth. - 1979 - v. 28 - p. 341-353.
26. Rembaum A., Dreyer W. J. Immunomicrospheres: reagents for cell labeling and separation. // Science, - 1980 - v. 208 - № 5 - April - p. 364-368.
27. Shimazaki Ch., Wiesnewski D. Biomedical application of magnetic fluids. // Blood, - 1988 - v. 72 - № 4 - p. 1248-1254.
28. Tsyb A. F., Amosov J. S., Berkovsky B. M. Magnetic fluids at contrast media. // J. Magn. And Magn. Mater., - 1983 - v. 39 - № 1 - 2 - p. 183-186.
29. Рууге Э. К., Русецкий А. Н. Направленный транспорт лекарств с помощью магнитного поля // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1987 - № 5 - с. 556-561.
30. Рымарчук В. И., Маленков А. Г., Радкевич Л. А. Физические основы применения ферромагнетиков, введённых в организм // Биофизика - 1990 - т. 35 - № 1 - с.145 - 152.
31. Торчилин В. П., Бобкова А. С., Смирнов В. Н., Чазов Е. И. Иммобилизация ферментов на биосовместимых носителях // Биоорганическая химия - 1976 - т. 2 - № 1 - с. 116-124.
32. Брусенцов Н. А. Принципы создания депо- и магнитоуправляемых форм противоопухолевых препаратов. / Автореф. дисс. ... д-ра фармацевт. наук. М., - 1996.
33. Гуджабидзе М. В. Белковый кровезаменитель из эритроцитов крови на основе полиглобина./ Автореф. дисс. ... канд. фармацевт. наук. М., - 1985.
34. Hermentin P. Magneticshe Protein-Konjugate Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. / Patent. Заявка ФРГ 38079046 21.09.89. МКИ С 07 К 17/14; С 12 N 15/00.
35. Muller-Schulte D., Fussl F. A new AIDS therapy approach using magnetoliposomes. / Scientific and clinical applications of magnetic carriers. Ed. Hafeli et al. Plenum Pres, New York, - 1997 - p. 517-526.
36. Pauser S., Reszka R. Superparamagnetic iron oxide particles as marker substances for searching tumor specific liposomes with magnetic resonance imaging. / Scientific and clinical applications of magnetic carriers. Ed. Hafeli et al. Plenum Pres, New York, - 1997 - p. 561- 568.
37. De Paoli T., Hager A. A.; Ferroni J. C. Liposomes contenant du fer (II) biodisponible, et procede pour preparer ces liposomes. / Patent. Заявка Франция 2712190 19.05.95. МКИ А 61 К 33/26, 9/127 - AR et Lipotech (S.A.) - N 9408039; // РЖХ, - 1997, - № 12, - часть I, - 12 О 205П.
38. Zakhlevnykh A. N., Sosnin P. A. Orientational and magnetic behavior of a colloidal magnetic suspension in a cholesteric liquid crystal matrix. // Int. J. Polym. Mater. - 1994 - v. 27 - № 1-2, p. 89-99. // С. А. - 1995 - v. 123 - № 24 - 328276g.

39. Tadashi M, Noriyuki T. Seramikkusu Complex between science and technology. // Biomagnet. Seramikkusu - 1995 - v. 30 - № 4 - p. 359-396. // C.A. - 1995, - aug. 14 - v. 123 - № 7 - 77306v.
40. Yukie T., Kotaro O. Preparation and characterization of liposomes containing magnetic particle for magnetic targeting. // Drug Delivery Syst. - 1997 - v.12 - № 1 - p. 43-48. // C. A. - 1997 - v. 126 - № 24 - 320998k.
41. Babincova M., Babinec P. Possibility of magnetic targeting of drugs magnetoliposomes. // Pharmazie, - 1995 - v. 50 - № 12 - p. 828-829. // C. A. - 1996 - v. 124 - № 12 - 155827c.
42. De Cuyper M. Applications of magnetoproteoliposomes in bioreactors operating in high-gradient magnetic fields. // Handb. Nonmed. Appl. Liposomes. - 1996 - № 3 - p.325-342. // C. A. - 1996, - apr. 22. - v. 124 - № 17 - 224490b.
43. De Cuyper M., Joniau M. Unique possibilities for magnetoliposomes in bioreactors. Phospholipids: Charact., Metab., / Novel Biol. Appl., Proc. Int Colloq., 6th - 1993 (Pub. 1995) - p. 101-110. // C. A. - 1996 - v. 124 - № 23 - 315111v.
44. De Cuyper M., Noppe W. Extractability of the phospholipid envelope of magnetoliposomes by organic solvents. // J.Colloid Interface Sci., - 1996 - v. 182, № 2 - p. 478-482. // C. A. - 1996, - dec. 23 - v. 125 - № 26 - 339635r.
45. Donia B. Preparation of magnetic fluids for various applications. // Rom. Rep. Phys. - 1995 - v. 47 - № 3 - 5 - p. 265-272 (Eng). // C. A. - 1997 - v.126 - № 1 - 13809r.
46. Morimoto Y., Sugibayashi K., Okomora M., Kato Y. Preparation of the magnetic liposomes. // Chemical and pharmaceutical bulletin. - 1986 - v. 34 - № 10 - p. 4253 - 4255.

## ЯВЛЕНИЯ ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИИ И ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ЧАСТИЦ ЛИОФОБНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

**ЛУНИНА М. А.,**

**Байбуртский Ф. С., Сенатская И. И.**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.  
Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9. Е – mail: [Bayburt@mail.ru](mailto:Bayburt@mail.ru)

При контакте коллоидной системы (в частности, магнитных жидкостей) с посторонней твёрдой макрофазой или частицами дисперсной фазы другой природы возникает самопроизвольный процесс, именуемый гетерокоагуляцией [1-39]. Гетерокоагуляция может происходить разными путями: 1) в виде взаимодействия частиц различного материала; 2) в виде взаимодействия частиц с поверхностью другого материала.

Гетерокоагуляция рассматривается как результат слипания частиц различной природы и размера с образованием агрегатов сложного состава; гетероадагуляция представляется как результат взаимодействия дисперсных частиц с поверхностью другой природы, при этом поверхность макрофазы значительно превышает размер частиц. Очень часто при взаимодействии нескольких малых частиц, несущих определённый заряд, с незаряженной поверхностью одной большой частицы происходит придание последней агрегативной и седиментационной устойчивости – в этом случае имеет место явление гетеростабилизации.

Присутствие посторонней макрофазы в контакте с высокодисперсной системой вызывает потерю ей агрегативной устойчивости, причём процесс протекает самопроизвольно (изменение энергии Гиббса  $\Delta G < 0$ ). Такие процессы протекают во времени и приводят к равновесию [22 - 30].

Основные закономерности, выявленные при исследовании процесса взаимной коагуляции коллоидов, представлены в работах [1-19]. Это два основополагающих положения:

Значительную роль в процессе гетероадагуляции играет состояние поверхности макрофазы (её удельной поверхности и величины электрокинетического потенциала).

Существенную роль во взаимодействии разнородных частиц играет соотношение их исходных размеров.

Кинетика гетероадагуляции, также как и закономерности коагуляции магнитных жидкостей на поверхности твёрдых тел мало изучена и является перспективной для решения практических задач создания композиционных магнитных материалов прямым путём нанесения слоя магнитной фазы. Кинетика гетерокоагуляции немагнитных материалов была изучена в работах И. Мади и Ю. М. Чернобережского [1-11].

Теория гетерокоагуляции разноприродных дисперсных частиц в жидких средах разработана Б. В. Дерягиным. Её решение учитывает баланс электростатических и дисперсионных сил, проявляющихся при сближении разнородных частиц на те короткие расстояния, где происходит перекрытие их ион-

ных сфер (то есть в основу теории гетерокоагуляции положен основной энергетический подход, сформулированный ДЛФО и определяющий значения поверхностных сил). В этой теории большое значение придается сложной константе Гамакера  $A^*$ , учитывающей баланс молекулярных сил.

Развитие теории гетерокоагуляции [39] показало, что можно установить критерии устойчивости для гетеросистем обладающих положительной константой Гамакера ( $A^* > 0$ ) для случаев, когда потенциалы поверхностей частиц высоки (больше 100 мВ), низки (меньше 25 мВ) и неравны между собой. Если  $A^* < 0$ , то между разноприродными частицами возникает отталкивание; если частицы одноименно и сильно заряжены, то расклинивающее давление на всех расстояниях больше 0. При условиях неравенства потенциалов расклинивающее давление также положительно, но в этом случае возможна область притяжения. Критерии устойчивости при взаимодействии сильно заряженных и слабо заряженных разноприродных частиц сопоставимы с критериями устойчивости при нейтрализационной и концентрационной гомокоагуляции. Однако условия слияния частиц разной природы будут отличны от условий агрегации гомодисперсий. В этом случае слипание частиц как сильно, так и слабо заряженных наступает с уменьшением порогового количества электролита (обращение правила Шульце-Гарди).

В работах Дерягина было учтено влияние дискретности зарядов на взаимодействие сближенных плоскостей и показано, что при этом отталкивание не только резко уменьшается, но и может переходить в притяжение даже при одноименно заряженных плоскостях. Учет дисперсионного взаимодействия сферических частиц на близких расстояниях и возрастание вязкого сопротивления их сближению, позволили Дерягину уточнить теорию коагуляции и влияние на пороги коагуляции размеров частиц. В дальнейших работах было рассмотрено условие коагуляции золей в дальнейшей потенциальной яме. При этом было показано, что порог коагуляции в данном случае обратно пропорционален примерно кубу заряда противоионов. Такие расчёты хорошо объясняют закономерности желатинирования и образования тиксотропных золей.

Основные уравнения для количественной оценки процессов гетерокоагуляции.

№	Расчётные уравнения и пояснения	Литература
1	$U_k = \frac{\epsilon_A r_1 r_2 (\zeta_1^2 + \zeta_2^2)}{4 (r_1 + r_2)} x \frac{2 \zeta_1 \zeta_2}{(\zeta_1^2 + \zeta_2^2)} \ln \frac{(1 + e^{-\chi H})}{(1 - e^{-\chi H})} + \ln (1 - e^{-2\chi H})$ <p><math>U_k</math> – энергия электростатического отталкивания (Дж),  <math>\epsilon_A</math> – диэлектрическая проницаемость среды  <math>\epsilon_A = \epsilon \cdot \epsilon_0</math>, <math>\epsilon</math> – диэлектрическая проницаемость среды,  <math>\epsilon_0</math> – электрическая постоянная, <math>K</math> – постоянная Больцмана,</p>	[31-36, 39]

	<p><math>\chi</math> - ионный параметр Дебая, Н - расстояние между поверхностями частиц (м), <math>\zeta_1</math> и <math>\zeta_2</math> - потенциалы частиц (мВ), <math>r_1</math> и <math>r_2</math> - радиусы взаимодействующих частиц (м).</p>	
2	$U_\varepsilon = \frac{r \varepsilon_a}{4 K T} \times (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \ln \frac{e^{(2\chi H - 1)}}{e^{2\chi H}} + 2 \zeta_1 \zeta_2 \ln \frac{e^{(\chi H + 1)}}{e^{(\chi H - 1)}}$	[31-36, 39]
3	$U_M = - \frac{A_{132}}{6 K T} \times \frac{2r(H+r)}{H(H+2r)} - \ln \frac{H+2r}{H}$ <p><math>A_{132}</math> - сложная константа Гамакера,  <math>A_{132} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2}) \cdot (A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2})</math>, <math>A_{11}</math>, <math>A_{22}</math> и <math>A_{33}</math> - константы Гамакера для латекса, полимерного волокна и воды.</p>	[31-36, 39]
4	$U_M = - \frac{A_{132}}{6} \times \frac{2r^2}{H^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{H^2} + \ln \frac{H^2 - 4r^2}{H^2}$	[31-36, 39]
5	$n_s = n_\infty [1 - \exp(-K n_0 \tau / n_\infty)]$ <p>K - константа скорости протекания процесса, <math>n_s</math> - число частиц прилипших за время <math>\tau</math>, <math>n_0</math> - начальное число частиц золя в единице объёма раствора, <math>n_\infty</math> - предельное количество прилипших частиц.</p>	[1-2, 18-20]
6	$V_s / V_0 = 1 - \exp(-K \tau)$	[37-38]
7	$(C_s / C_0) = 1 - \exp(-K \tau) \quad \text{или} \quad \ln(1 - C_s / C_0) = K \tau$	[37-38]
8	$dC / d\tau = K_C [C_0 - C\tau] \cdot [1 - \theta] - K_E C\tau$ <p><math>C_0</math> - начальная концентрация частиц латекса,  <math>C\tau</math> - количество частиц латекса осевшее за время <math>\tau</math>,  <math>K_C</math>, <math>K_E</math> - значения констант скорости осаждения частиц на волокно и констант скорости десорбции частиц,  <math>\theta</math> - степень покрытия субстрата частицами во времени.</p>	[18-20]
9	$q = S_{уд}^M \cdot m^M / S_{уд}^N \cdot m^N$ <p><math>S_{уд}^M</math> и <math>S_{уд}^N</math> - соответственно удельные поверхности высокодисперсного металла и порошка оксида (или волокна),  <math>m^M</math> и <math>m^N</math> - исходные весовые количества металла и порошка (или волокна), участвующие в процессе.</p>	[18-20]

10	$A = (C_0 - C_P) V_1 S_1 / m_2 S_2$ <p><math>C_0, C_P</math> - начальная и равновесная весовые концентрации дисперсного ферромагнетика или магнитной жидкости; <math>V_1</math> - объем золя дисперсного ферромагнетика или магнитной жидкости; <math>m_2</math> - масса макрофаза; <math>S_1, S_2</math> - удельные поверхности ферро- или ферримангнетика и макрофазы соответственно.</p>	[21-30]
11	$A = (C_0 - C_P) q / C_0 \quad \text{или} \quad A = (1 - C_P / C_0) q$	[21-30]

Хоог и Фюрстенау [31] предложили приближённое уравнение (1) для энергии электростатического взаимодействия сферических разноприродных частиц различной природы при произвольных потенциалах поверхностей. Его вывод выполнен при допущении, что потенциалы частиц малы ( $\zeta < 25$  мВ) и радиусы частиц значительно больше толщины двойного диффузного слоя ( $\lambda = 1/\chi$ )  $r \gg \lambda$ .

В дальнейшем Имамура [35] было предложено модифицированное уравнение (2) для энергии электростатического отталкивания в случае взаимодействия частиц – поверхность (волокно) по типу «сфера – плоскость» выражающееся следующим образом.

В работах Тамаи с сотрудниками был проведён расчёт энергии взаимодействия сферической частицы латекса – полимерное волокно по уравнению Имамура, в качестве поверхностного потенциала использован  $\zeta$  - потенциал. Энергия притяжения рассчитана по формуле (3), предложенной Китахара [32 - 36]. Данное выражение представляет собой модифицированное уравнение Гамакера (4) с учётом КТ.

Современная теория гетерокоагуляции коллоидных систем получила также развитие и подтверждение в экспериментальных и теоретических исследованиях по взаимодействию частиц смешанных зольей и суспензий [12 - 14], дисперсных металлов с поверхностью природных клеток [15 - 17], латексов с противоположно заряженными частицами [32 - 34], а также при создании композиций на основе дисперсных оксидов, в том числе ферромагнетиков [27 - 30].

В работах Мади [1 - 2] проведено исследование величины гетерокоагуляции красного золя золота на грубодисперсном гидратированном бентоните, сульфате бария, хромате свинца, оксиде алюминия. Частицы золя золота, находясь в броуновском движении, взаимодействуют с поверхностью крупных частиц, – это явление следует считать типичным примером гетероадагуляции. Кинетика гетероадагуляции была определена по убыли активности золя. Раствор был отделён от гидратированного бентонита путём центрифугирования в течение часа,  $\gamma$ -активность коллоидного осадка, отделённого через время  $\tau$ , сравнивали с активностью первоначально взятого золя. Таким образом, было определено относительное количество золя, коагулировавшего за время  $\tau$  ( $n / n_0$ ). Величины гетероадагуляции зольей были рассчитаны по урав-



нению (5) Анализ выражения показывает, что это уравнение кинетики химической реакции I-го порядка (6). Получаем уравнение (7), вполне идентичное выше приведённому уравнению Мади. Заменяя численные концентрации  $V_S, V_O$ , весовыми –  $C_O, C_S$ , имеем уравнение (7). Они отражают закономерность нейтрализационной гетероадагуляции высокодисперсных лиофобных частиц. В. М. Муллером и А. А. Хачатуряном в совместных работах [18 - 20] было показано, что это выполняется тогда, когда число частиц золя при их контакте с поверхностью макрофазы (минеральных порошков, волокон) относительно мало в сравнении с нею.

Практические аспекты проблемы гетерокоагуляции дисперсных систем связаны с возможностью нанесения слоёв дисперсных частиц на поверхность химических и натуральных волокон и тканей на их основе с целью придания им новых свойств (антистатики, несминаемости, гидрофобности). Поэтому в литературе встречается много работ, посвящённых вопросам взаимодействия латекса с волокном. Винсент с сотрудниками [37] исследовал гетерокоагуляцию частиц латекса полистирола в присутствии более грубодисперсного противоположно заряженного латекса. В работе Буги [38] в результате исследования осаждения частиц полистирольного латекса на волокно «нейлон» было предложено уравнение (8) для скорости осаждения частиц в зависимости от степени покрытия поверхности субстрата.

Тамаи с сотрудниками опубликовал серию работ по изучению электроповерхностных сил при осаждении латексов на синтетические волокна. В них была установлена обратная зависимость между константами скорости осаждения частиц латекса на волокно и уровнем барьера отталкивания для всех исследованных синтетических волокон (полиакрил, полиамид, полиэфир). Осаждению латексов, стабилизированных неионогенными непредельными ПАВ, на хлопковое волокно посвящена работа [32 - 34]. В ней отмечена зависимость устойчивости от характера стабилизации дисперсной фазы.

Из обзора опубликованных работ следует, что процессы гетероадагуляции рассмотрены с точки зрения эффекта осаждения частиц на волокно, без учёта соотношения поверхностей взаимодействующих фаз, что приводит к искажению полученных результатов, так как удельные поверхности в разных по природе веществах могут сильно отличаться. В работах [18 - 20] показано на примере гетерокоагуляции высокодисперсных металлов (в том числе и ферромагнетиков) на порошках минеральных оксидов и волокон различной природы, необходимость учёта параметра  $q$ , представляющего соотношение между исходными поверхностями взаимодействующих фаз. Параметр  $q$  выражается уравнением (9). Он характеризует степень покрытия поверхности волокна магнитными частицами в расчёте на её монослойное заполнение.

На основе анализа экспериментальных данных по кинетике гетероадагуляции высокодисперсных частиц гидрозолей металлов (железа, никеля, серебра, молибдена) на поверхности грубодисперсных порошков оксидов  $\alpha$  -  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , а также волокон типа нейлон, капрон были [26 - 28] сформулированы и решены уравнения кинетики гетероадагуляции с учётом параметра  $q$  и степени заполнения поверхности  $\theta$ .

В ряде исследований [15 - 17] гетерокоагуляции коллоидного золота поверхностью микроорганизмов и бактериальных клеток была установлена избирательность гетерокоагуляционного процесса, связанного с природой высокодисперсных частиц металлов.

Ценная информация о характере и уровне поверхностных взаимодействий высокодисперсных частиц с поверхностью макрофазы в зависимости от равновесной объемной концентрации золей ферромагнетиков или ферромагнитных жидкостей открывается при определении изотермы гетерокоагуляции [21 - 30]. Величина  $A$  в уравнении (10) выражает экспериментально полученную степень покрытия (адагуляцию) в предположении заполнения монослоя к моменту установления равновесия в системе «частица ферромагнетика – волокно». С учетом параметра  $q$  эта зависимость преобразуется в уравнение (11). Время установления равновесия определяли путем построения кинетических зависимостей  $A = f(\tau)$ , рассчитанных на основе экспериментальных данных.

В работах [29 - 30] исследовали кинетику гетерокоагуляции высокодисперсных металлов на поверхности волокон. Её рассматривали в соответствии с представлениями, развитыми Муллером и Мартыновым [21] и допускали, что в процессе гетерокоагуляции достигается равновесие за счёт распада уже возникших агрегатов частиц.

Из анализа обзора литературы следует, что проблемы гетерокоагуляции применительно к магнитным жидкостям сравнительно мало изучены (теоретически и практически). Нанесение на поверхность твёрдых тел магниточувствительных слоёв из магнитных жидкостей является перспективным, поскольку открывает путь к созданию новых магнитоуправляемых композиционных материалов, которые найдут своё применение в технике и медицине.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

1. Madi I., Varro T. and Bolyos A.. Study of the heteroadagulation of gold sol and coarse disperse barium sulphate by a radioactive tracer method // J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, – 1970, – v.60, P.109 – 112.
2. Madi I. Kinetic study of the heteroadagulation of lyophobic sols by a radioactive tracer method // J. Colloid and Polymer Science, – 1974, – v.252, P.337-338.
3. Чернобережский Ю. М.. Об исследовании суспензионного эффекта и устойчивости дисперсных систем в связи с их электроповерхностными свойствами // Вестник ЛГУ, – 1981, – № 4, С. 60 – 62.
4. Чернобережский Ю. М., Быкова Н. И., Янклович А. И.. Способ стабилизации дисперсных систем / А. С. СССР № 768454, кл В 01 J 13/00.
5. Кучук В. И., Молчанова Л. Л., Голикова Е. В., Чернобережский Ю. М.. Исследование электроповерхностных свойств и устойчивости дисперсий алмаза, нитрида титана и плавленного кварца / Депомент. Современные проблемы физической химии растворов, Ч. 3, Л. 1981, с. 44 – 52.
6. Чернобережский Ю. М., Быкова Н. И., Янклович А. И., Ильина В. С. Исследование процесса гетерокоагуляции и обращения правила Шульце – Гарди в системе  $AgI - Pb(OH)_2$  // Колл. Журн., – 1982, – т. 44, – № 5, С. 942 – 946.

7. Голикова Е. В., Кучук В. И., Молчанова Л. Л., Чернобережский Ю. М. Изучение электрофоретического поведения и агрегативной устойчивости дисперсии природного алмаза // Колл. журн., – 1983, – т. 45, – № 5, С. 864 – 869.
8. Кузьмина Т. А., Мокина И. А., Усъяров О. Г., Чернобережский Ю. М. Обратимая агрегация полистирольных латексов в растворах различных электролитов / Тез. Докл. II Респ. Конф. Физ.-хим. мех. Дисперсных систем и материалов. Киев, 1983, С. 25.
9. Чернобережский Ю. М., Кучук В. И., Клочкова О. В., Голикова Е. В. О влиянии температуры на коагуляцию дисперсии природного алмаза // Колл. Журн., – 1985, – т.47, – № 2, С. 424 – 425.
10. Кузьмина Т. А., Усъяров О. Г., Чернобережский Ю. М. Изучение устойчивости латекса полистирола. Влияние рН дисперсионной среды // Колл. Журн., – 1985, – т.47, – № 3, С. 605 – 608.
11. Чернобережский Ю. М., Клочкова О. В., Кучук В. И., Голикова Е. В. Электрофоретическое поведение водной дисперсии природного алмаза в растворах  $AlCl_3$  // Колл. Журн., - 1986, - т. 48, - № 3, С. 593 – 596.
12. Меркушев О. М., Морозов Н. А., Лавров И. С. О гетеростабилизации дисперсий // Коллоидный журнал, –1972, – т. 34, – № 1, с. 114.
13. Меркушев О. М., Лавров И. С. Гетеростабилизация и электрофорез многокомпонентных дисперсий. (В сб.: «Поверхностные силы в тонких плёнках и дисперсных системах») / М.: Наука, 1972, с. 63.
14. Меркушев О. М. Исследование электрофореза и электроосаждения гетеросуспензий. / Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. доктора химических наук. 1980.
15. Перцов Н. В., Ульберг З. Р., Марочко Л. Г., Гвоздяк П. И., Демьяненко А. П., Коган Б. С., Никиша В. В., Столяров В. Ф. Способ извлечения золота из воды / А. С. № 948897 СССР, опубли. в Б. И. 1982, № 29, МКИ С 02 F 3/34.
16. Ульберг З. Р., Подольская В. И., Карамушка В. И., Грузина Т. Г., Перцов Н. В. Взаимодействие белков с частицами коллоидного золота. Флокуляция белками золей золота // Колл. Журн., –1986, – т. 48, – № 5, С. 1038 – 1042.
17. Овчаренко Ф. Д., Перцов Н. В., Ульберг З. Р., Марочко Л. Г., Коган Б. С. Избирательная гетерокоагуляция микроорганизмов с минеральными частицами // Доклады АН УССР, – 1984, – Серия Б, – № 11, С. 44 – 47.
18. Мартынов Г. А., Муллер В. М. О некоторых свойствах агрегативно-равновесных коллоидных систем // Колл. журн., – 1974, – т.36, – № 4, с. 687 – 693.
19. Муллер В. М. К теории броуновской коагуляции коллоидов с распадом агрегатов // Коллоидный журнал, – 1978, – т. XL, – № 5, с. 885 – 890.
20. Муллер В. М., Хачатурян А. А., Лунина М. А. Гетерокоагуляция дисперсных металлов на поверхности минеральных оксидов // Колл. Журн., – 1986, – т. XLVIII, № 6, с. 1190 – 1195.
21. Мартынов Г. А., Муллер В. М. Поверхностные силы в тонких плёнках и дисперсных системах / М.: Наука, 1964.
22. Николаева М. А.. Агрегативная устойчивость органоzeлей металлов / Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук / М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1942.
23. Лунина М. А.. О природе устойчивости высокодисперсных металлов в органических средах / Дисс. на соиск. уч. степ. док. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970.
24. Шаройко Е. С., Лунина М. А.. Влияние среды на  $\zeta$ - потенциал органодисперсий металлов. Влияние электролитов // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, – Т. LIV. – Исследования в области физической химии, электрохимии и аналитической химии, С. 83 – 85.
25. Хачатурян А. А., Лунина М. А.. Автокоагуляция частиц высокодисперсных металлов в водной среде // Колл. Журн., – 1985, – т. XLVII, № 3, С. 562 – 567.

26. Лунина М. А., Ромина Н. Н., Корнев А. Д.. Автокоагуляция частиц алкозолей железа и цинка, стабилизированных неионогенными поверхностно-активными веществами // Коллоидный журнал, – 1989, – т. LI, С. 774 – 777.
27. Хачатурян А. А.. Исследования в области устойчивости и коагуляции дисперсных металлов / Дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук / М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982, 174 с.
28. Иванова М. Г. Гетероадагуляционное модифицирование полимерных волокон высокодисперсными металлами в жидких средах. / Дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук / М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1992, 132 с.
29. Лунина М. А., Иванова М. Г., Хачатурян А. А. Гетероадагуляция частиц высокодисперсных металлов на поверхности полимерных волокон // Коллоидный журнал, – 1995 г., – т. 57, – № 6, с. 825 – 828.
30. Лунина М. А., Хачатурян А. А. Критерий гетероадагуляционной активности частиц высокодисперсных металлов в различных системах // Колл. Журн., – 1997 г., – т. 59, – № 3, с. 407–408.
31. Hogg R., Healy T. W. and Fuerstenau D. W. Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions // Trans. Faraday Soc., – 1966, – v.62, P. 1638.
32. Tamai H., Hakozaiki T. and Suzawa T. Deposition of polymethyl methacrylate latex on fibers // J. Colloid and Polymer Science, – 1980, – v.258, P. 870 – 876.
33. Tamai H. and Suzawa T. Latex deposition on fibers: effect of electrolytes on rate and interaction energy // J. Colloid and Interfaces Science, – 1982, August, – v.88, № 2, P. 372 – 377.
34. Tamai H., Y. Nagai, Suzawa T. Latex deposition on fiber // J. Colloid and Interfaces Science, – 1983, – v. 91, – № 2, p.464.
35. Imamura T., Kokiwa F. // Nippon Kagaki Kaishi, – 1972, – № 2177, p.1972. Цитировано по статье Tamai H., Hakozaiki T., Suzawa T. // Colloid and Polymer Science, – 1980, – v.258, P. 870.
36. Kitahara A. // Kagaku no Rioiki. – 1970, – v. 24, P. 402. Цитировано по Tamai H., Suzawa T. Latex deposition on fibers: effect of electrolytes on rate and interaction energy // J. Coll. and Int. Sci., – 1982, August, – v.88, № 2, P. 372 – 377.
37. D. W. J. Osmond, B. Vincent and F. A. Waite. The Van der Waals attraction between colloid particles having adsorbed layers. A reappraisal of the «void effect» // J. Colloid and Interfaces Science, – 1973, February, – v.42, – № 2, P. 262 – 269.
38. M. T. Boughey, R. M. Duckworth, A. Lips and A. L. Smith. Observation of weak primary minima in the interaction of polystyrene particle with nylon fibers // J. Chemical Society Faraday Trans.1, - 1978, - v.74, P. 2200.
39. Visser J. On Hamaker constants a compasion between Hamaker constants and Lifshitz-Wander walls constants // Advances in Colloid and Interface Science, –1972, – v.3, P. 331 – 336.

## ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

### III. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ РАСТВОРА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

#### Ю.П. Грабовский

Научно-исследовательский и проектный институт  
по переработке газа ( НИПИГазпереработка )  
350650, Краснодар, ул. Красная, 118  
факс : (8612) 65-05-70, E-mail : breshenko @ kragas.ru

#### Т.Н. Боковицова, А.В. Виноградов

Кубанский Государственный технологический университет (КубГТУ)  
350072, Краснодар, ул. Московская, 2  
факс: (8612) 57-65-92, E-mail : kubstu @ kubstu. ru



Грабовский Юрий Павлович после окончания в 1960 году Азербайджанского института Нефти и Химии работал в различных научно-исследовательских институтах. Окончил аспирантуру в институте Катализа СО РАН, где защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук. В том же году начал работать в НИПИГазпереработке, а в 1980 году возглавлял сектор получения магнитных жидкостей. В 1998 году защитил докторскую диссертацию на тему: «Разработка физико-химических основ синтеза магнитных жидкостей с заданными свойствами». Имеет более 120 научных работ, в том числе 65 авторских свидетельств и патентов РФ, 4 статьи в иностранных журналах. В настоящее время - главный специалист НИПИГазпереработка, д. т. н., с. н. с.



Боковицова Татьяна Николаевна окончила в 1972 году химико-технологический факультет Краснодарского политехнического института. В 1978 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук. Доктор технических наук с 2000 года. Является членом Ученого Совета университета. Опубликовала 107 научных и учебно-методических работ, в том числе 3 патента на изобретения РФ. В настоящее время является профессором, заведующей кафедрой неорганической химии.



Виноградов Александр Викторович окончил химико-технологический факультет Кубанского Государственного Технологического университета в 2000 году. В настоящее время является аспирантом кафедры неорганической химии КубГТУ и соавтором 4 научных публикаций

Анализ известных и возможных методов получения магнетита позволил систематизировать их по ряду признаков, основным из которых является сырье, используемое для приготовления исходного раствора или суспензии [1]. Несмотря на обилие способов получения магнетита, на практике при синтезе магнитных жидкостей (МЖ) используется один, в котором для приготовления исходного раствора используют, как правило, хлориды двух- и трехвалентного железа [2-4].

Вместе с тем возможность использования для этой цели только двухвалентного железа с последующим окислением его до трехвалентного открывает перспективу заметного снижения себестоимости МЖ и упрощения технологии ее производства. Это неоднократно подчеркивалось в работах по синтезу МЖ, например [5]. Поэтому наиболее перспективное направление работ по синтезу МЖ связано с изучением механизма окисления раствора двухвалентного железа особенно серноокислого, пероксидом водорода. Система  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$ , известная как реактив Фентона, являлась предметом многочисленных исследований [6-9].

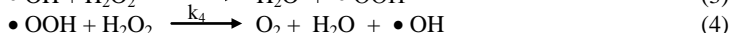
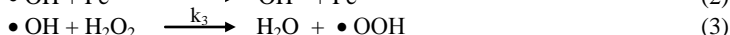
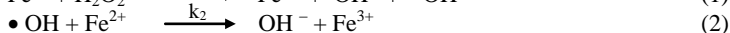
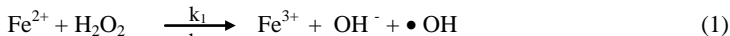
Соли закисного железа с очень большой скоростью окисляются перексидом водорода до солей окиси железа. Маншо и Вильгельмс, как было отмечено в работе [10], нашли, что при окислении одного моля двухвалентного железа расходуется 1,5 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Отсюда они заключили, что первичным продуктом окисления двухвалентного железа является  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , которая затем легко отдает кислород другим веществам, восстанавливаясь до окиси. По более поздним данным Маншо и Лемана на один моль двухвалентного железа при большом разведении  $\text{H}_2\text{O}_2$  расходуется три моля  $\text{H}_2\text{O}_2$ . По мнению Маншо, окисное железо образуется только через промежуточную стадию образования перекиси железа, которая либо сразу распадается с образованием трехвалентного железа, либо восстанавливается закисным железом до окисного.

Образование перекиси железа весьма вероятно, хотя вследствие нестойкости она не выделена в чистом виде.

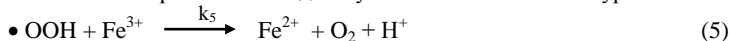
Позднее удалось показать, что механизм взаимодействия перекиси водорода с серноокислым железом достаточно сложен и меняется в зависимости от условий его проведения. Это приводит к тому, что одним и тем же количеством  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно окислить различное количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , и заранее невозможно предсказать какое отношение окисленного железа к двухвалентному будет в растворе, приготовленном для осаждения магнетита. А всякое отклонение от оптимального соотношения приведет к уменьшению выхода магнети-

та. По литературным данным [10] для окисления 1 моля  $\text{FeSO}_4$  требуется от 1,5 до 20,0 молей  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

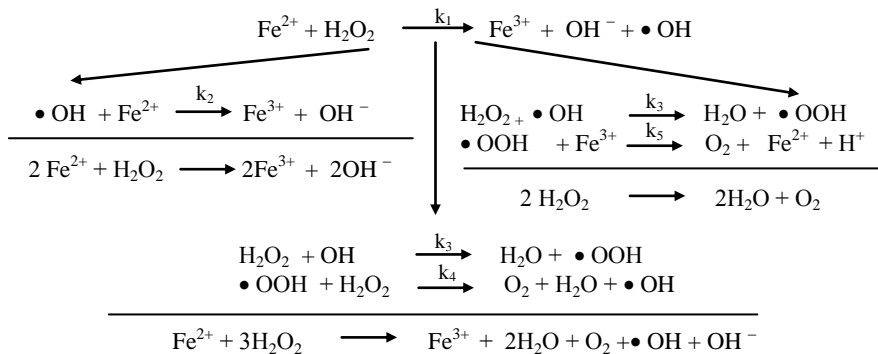
Наиболее признанным механизмом окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  пероксидом водорода следует считать механизм Габера-Вейса, который предполагает для этого процесса следующую последовательность реакций [6,7]:



Первые два уравнения описывают процесс окисления  $\text{Fe}^{2+}$ , а два вторых – разложение пероксида водорода. В работе [11] указано, что процесс разложения с большей вероятностью идет с участием ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по уравнению:



Чтобы лучше представить все многообразие радикальных реакций, протекающих при окислении ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и попытаться объяснить различия в получаемых результатах, процесс окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  представлен в виде схемы.



- а)  $K_2 \gg K_3$ , на окисление 1 моля  $\text{FeSO}_4$  потребуется 0,5 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
 б)  $K_3 \gg K_2$ ;  $K_4 \gg K_5$ , на окисление 1 моля  $\text{FeSO}_4$  потребуется 3,0 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
 б)  $K_2 \approx K_3$ ;  $K_4 \gg K_5$ , на окисление 1 моля  $\text{FeSO}_4$  потребуется 1,5 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
 б)  $K_3 \gg K_2$ ;  $K_5 \gg K_4$ , на окисление 1 моля  $\text{FeSO}_4$  потребуется 3,0 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

В зависимости от условий проведения процесса окисления  $\text{Fe}^{2+}$  возможны самые различные соотношения констант  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  и  $K_5$ , а, следовательно, и различные количества пероксида потребуется на окисление одного моля  $\text{FeSO}_4$ . Что касается вышеприведенных случаев, то все они реализованы на практике, если судить по результатам работ, опубликованным в литературе.

Для решения вопроса о возможности практической реализации процесса окисления раствора  $\text{FeSO}_4$  пероксидом водорода для осаждения высокодисперсных частиц магнетита проведено дополнительное изучение системы  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$ .

Полученные результаты представлены на рисунке 1, на котором приведена зависимость количества ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , остающихся в растворе после введения различных количеств пероксида водорода. Никаких объяснений полученные результаты не требуют. Они полностью согласуются с механизмом, предложенным Габером-Вейсом в виде системы уравнений 1-4, когда скорости первых двух реакций значительно выше остальных.

Окисленный раствор  $\text{FeSO}_4$  был использован для осаждения высокодисперсных частиц магнетита путем добавления к нему при интенсивном перемешивании раствора аммиака (25 %), а полученная суспензия – для синтеза МЖ. Вместе с тем раствор, полученный после парциального окисления  $\text{FeSO}_4$  пероксидом водорода, нельзя считать стабильной системой, так как через определенные, сравнительно малые промежутки времени (30-40 минут), наблюдается помутнение раствора и выпадение осадка, который по литературным данным, представляет из себя основные соли, например,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ . Выпадение осадка приводит в дальнейшем к образованию крупных частиц магнетита и снижению качества МЖ.

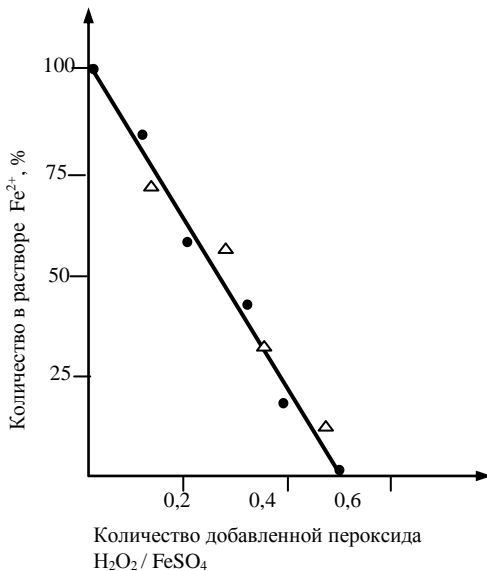


Рисунок 1. Расход  $\text{H}_2\text{O}_2$  на окисление  $\text{FeSO}_4$

Под устойчивостью окисленного раствора  $\text{FeSO}_4$  подразумевается время, через которое в нем появляется осадок. Как показало изучение свойств окисленных растворов, устойчивость их можно повысить введением неболь-

Если процессы по синтезу МЖ проводят в лабораторных условиях, то все операции по приготовлению растворов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , их смешению и последующему осаждению частиц магнетита при добавлении щелочи удается провести достаточно быстро. В этом случае образования крупных частиц не наблюдается, хотя проблема повышения устойчивости окисленных растворов двухвалентного железа остается. Эту проблему в обязательном порядке необходимо решать при организации промышленного производства МЖ.



ших количеств как неорганических кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ), так и низкомолекулярных органических кислот ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Таким образом, проведенное исследование механизма окисления растворов двухвалентного железа перексидом водорода подтвердило механизм окисления, предложенный Габером-Вейсом, когда  $\text{H}_2\text{O}_2$  расходуется исключительно на окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а введение в окисленный раствор  $\text{FeSO}_4$  небольших количеств какой-либо неорганической кислоты заметно повышает его устойчивость.

Результаты работы были использованы для парциального окисления растворов  $\text{FeSO}_4$  с целью осаждения высокодисперсных частиц магнетита, пригодных для синтеза МЖ различного назначения. Разработанный способ получения магнетита имеет целый ряд преимуществ перед известными, и он с успехом может быть использован при организации промышленного производства МЖ. По технико-экономическим показателям такой процесс синтеза МЖ не уступает лучшим зарубежным процессам, прошедшим проверку на пилотной установке [5]. Высокое качество МЖ на керосиновой основе подтверждено сравнительными испытаниями образцов [12].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Грабовский Ю.П. Проблемы получения высокодисперсных частиц магнетита // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям.- М., МГУ. - 1991. – Т.1. – С. 96-97.
2. Бибиб Е.Е., Бузунов О.В. Достижения в области получения и применения ферромагнитных жидкостей, М., ЦНИИ «Электроника», 1979, 60 с.
3. Khallafalla S.E., Reimers G.M. Magnetic fluids. Pat . 3843540 (USA), 1973.
4. Матусевич Н.П., Сулоева Л.В. О получении магнитных жидкостей методом пептизации // Матер. III Всесоюз. школы – семинара по магнитным жидкостям.- М.: Изд. МГУб 1983.
5. Астанина А.Н., Руденко А.П. Механизм окисления закисного железа молекулярным кислородом в водном растворе // ЖФХ. – 1971 .- Т. XLV, № 2 .- С.345-351.
6. Богуславская Л.С. Синтезы с помощью реакций перекисных соединений с солями переходных металлов в растворе // Успехи химии .- 1971.- № 2.- С. 254-260.
7. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе // М.: Мир, 1960, 540 с.
8. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики // М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 417 с.
9. Химия перекисных соединений / Под ред. Черняева И.И., Разуваева Г.А., Вольного И.И., Добрышеной Т.А. – М.: Изд-во АН СССР, 1963, 470 с.
10. Перекись водорода и перекисные соединения // Под ред. Позина М.Е. – М-Л.: Госхимиздат, 1951 . – 635 с.
11. George P. The Oxidation Of Ferrous Pechlorate by Molecular Oxygen // J. Soc.- 1954.- P.4349-4359.
12. Ермаков В.В., Евтушенко М.Б., Грабовский Ю.П. Пат. РФ № 2079375 // Откр. Изобрет. Пром. образцы. Товар. знаки .- 1997 , № 14.

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ПРИ СТАРЕНИИ СОВМЕСТНО ОСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ [Fe (II) + Cu (II) ]

**Грабовский Ю.П.**

Научно-исследовательский и проектный институт  
по переработке газа «НИПИГазпереработка»  
350650, Краснодар, ул. Красная, 118  
факс: (8612) 65-05-70, E-mail: breshenko @ kragaz. ru

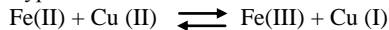
**Степаненко С.И.**

Кубанский Государственный технологический университет (КубГТУ)  
350072, Краснодар, ул. Московская,2  
E-mail: kubstu @ kubstu. ru

Стадия получения высокодисперсных частиц магнитной фазы при синтезе магнитных жидкостей (МЖ) во многом определяет ее себестоимость [1]. Поэтому поиск наиболее экономичных методов их получения не потерял своей актуальности до настоящего времени. Это относится, в первую очередь, к частицам магнетита, так как они нашли самое широкое применение не только при синтезе МЖ, но и с успехом могут быть использованы в других отраслях народного хозяйства, например, в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности. Наконец, удаление железа в виде магнетита из отработанных травильных растворов на предприятиях черной металлургии является одним из эффективных процессов очистки сточных вод. Применение и себестоимость магнетита зависят от чистоты, магнитных свойств, однородности и размера получаемых частиц [2].

По получению магнетита с заданными свойствами и размером частиц и связанных с ним проблем опубликовано немало работ, например, по осаждению магнетита из раствора двухвалентного железа в присутствии ионов других металлов [3], по предварительному окислению двухвалентного железа в растворе [4,5], по изучению систем совместно осажденных гидроксидов [6,7] или по окислению гидроксида двухвалентного железа [8,9]. В первом случае [3] отмечены сложность формирования гидратных осадков и влияние на них множества трудноучитываемых факторов. При этом не рассматривалась возможность образования новой магнитной фазы или ферритов. В другом случае [4,5] сложность процесса окисления растворов двухвалентного железа воздухом не позволяет использовать его при синтезе высокодисперсных частиц магнетита, несмотря на многочисленные попытки ускорить этот процесс и исключить выпадение осадка соединений трехвалентного железа. Наконец, ни результаты изучения процесса старения совместно осажденных гидроксидов [6,7], ни новые способы окисления гидроксида двухвалентного железа [8,9] не привели к получению желаемого результата, а именно – к получению высокодисперсных частиц магнетита, пригодных для синтеза магнитных жидкостей.

Вместе с тем возможность быстрого окисления ионов Fe (II) в присутствии ионов Cu (II) по уравнению:



отмечена в работе [10]. Использование реакции окисления ионов Fe(II) по вышеприведенному уравнению позволило бы заметно упростить стадию получения высокодисперсных частиц магнетита, а следовательно, и синтез магнитной жидкости в целом.

Поэтому настоящая работа была направлена на изучение этой реакции и влияния условий ее проведения на равновесие и скорость его достижения.

Проведенное исследование показало впервые, что высокодисперсные частицы магнетита, пригодные для синтеза МЖ, можно получить при совместном осаждении из раствора, содержащего ионы Fe(II) и Cu (II). Осаждение проводили при комнатной температуре и избыточном количестве осадителя, в качестве которого были использованы растворы аммиака различной концентрации.

Сразу после осаждения магнетита маточный раствор имел слабую голубую окраску, характерную для аммиачного комплекса одновалентной меди. При хранении интенсивность окраски маточного раствора повышается, что может служить доказательством окисления меди до двухвалентной, аммиачные комплексы которой имеют более интенсивную окраску [11]. Анализы показали, что более 95 % меди находится в маточном растворе в виде аммиачных комплексов или растворимых солей. Промывка осадка водой с добавками аммиака позволяет почти полностью удалить содержащиеся в нем ионы двухвалентной меди. Содержание меди в осадке невелико и зависит от условий осаждения и промывки.

Проведенное изучение нового процесса осаждения магнетита из раствора FeSO<sub>4</sub> в присутствии CuSO<sub>4</sub> показало, что наилучшие результаты получены при соотношении Cu (II)/ Fe(II) от 0,4 до 0,7.

В работе для приготовления исходного раствора были использованы FeSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>, а в качестве осадителя – растворы аммиака и NaOH. Все реактивы имели марку «чда». В качестве стабилизатора использована олеиновая кислота. Для контроля за процессом получения магнетита использованы методы оптической микроскопии и рентгенофазового анализа.

Следует подчеркнуть, что процессы получения высокодисперсных частиц магнетита при совместном осаждении гидроксидов Fe(II) и Fe(III) изучены достаточно подробно, а возможность их использования при синтезе магнитных жидкостей различного назначения подтверждена результатами многочисленных работ, авторскими свидетельствами и патентами. Однако известно, что при этом обычно образуются и достаточно крупные частицы, которые следует удалять до использования МЖ в процессах, приборах и устройствах. Для этого в работе [12] предлагают полученную жидкость центрифугировать, а затем выдерживать в магнитном сепараторе. После каждой операции из жидкости удаляют часть стабилизированных частиц. При этом в работе не приведены данные о количестве магнитных частиц, удаляемых из жидкости при центрифугировании и магнитной сепарации.

Необходимость удаления крупных частиц из жидкости заметно усложняет процесс получения МЖ в целом и снижает технико-экономические показатели процесса. Поэтому в работе уделено особое внимание условиям получения магнетита.

Основными факторами, определяющими размер частиц магнетита, образующихся в процессе осаждения гидроксидов двух- и трехвалентного железа, являются температура, условия старения осадка и стабилизации частиц.

Полученные результаты подтвердили необходимость проведения процесса осаждения гидроокисей при температурах не выше 30 °С, что согласуется с результатами работы [13]. Более высокая температура осаждения и промывки осадка приводят к началу процесса дегидратации кристаллогидратов, что неизбежно сказывается на размере образующихся частиц магнетита. Последующая стабилизация только подтверждает, что процесс дегидратации кристаллогидратов магнетита идет с заметной скоростью уже при температуре 40-50 °С. Предложено сократить до минимума продолжительность старения частиц магнетита в маточном растворе, а также отказаться от многочисленных промывок осадка дистиллированной водой. Сразу после завершения процесса созревания магнетита и удаления маточного раствора необходимо провести стабилизацию частиц. Экстракцию стабилизированных частиц магнетита осуществляют путем введения в реакционную смесь дисперсионной среды. Такой способ стабилизации значительно проще и не тормозится скоростью перехода олеиновой кислоты из дисперсионной среды в водную фазу. Процесс экстракции стабилизированных частиц дисперсионной средой протекает уже при комнатной температуре или при незначительном нагреве. После завершения экстракции стабилизированных частиц дисперсионной средой водную фазу удаляют, а полученную магнитную жидкость промывают от солей. Остатки воды удаляют из полученной магнитной жидкости при нагревании.

Выбранные условия стабилизации позволяет исключить образование крупных частиц магнетита при синтезе магнитоуправляемых жидкостей и избежать трудностей, связанных с их удалением из конечного продукта и последующей утилизацией крупных частиц. При этом упрощается весь процесс синтеза магнитной жидкости за счет отказа от многочисленных промывок осадка магнетита.

Изучение свойств образцов магнитной жидкости, синтезированных с использованием полученного магнетита, показало их высокое качество. Они не уступали «стандартным» ни по магнитным, ни по реологическим характеристикам, а отдельные образцы имели более высокое удельное электрическое сопротивление, что, по-видимому, связано со свойствами модифицированной дисперсионной фазы.

Дальнейшее изучение предложенного способа получения высокодисперсных частиц магнетита и свойств образцов МЖ, синтезированных с их использованием, поможет провести технико-экономическую оценку нового способа синтеза МЖ.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Farkas J. A Pilot – Plant for Manufacturing Kerosene – Base Ferromagnetic Fluid // *Separation Science and Technology*. - 1983. – Vol. 18(9). –P. 787-802.
2. Русакова Н.Н., Белоногова А.К., Вильгельм Т.Н., Фролова Л.В. Влияние концентрации и температуры на вязкостные, магнитные свойства и коллоидную устойчивость МЖ с ультрадисперсным магнетитом, синтезированным из водно-органических

- сред. // Тез. докл. 7<sup>ой</sup> Междунар. Плесской конф. по магнитным жидкостям. – Плес. : ИЭГУ, 1996. - С.53-54.
3. Вайнштейн, Конвисар В.И., Кленьшева Л.Д., Хворост Н.Ф. Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и механическое обезвоживание. // ЖПХ. - 1982. - Т.55, вып. 1. - С.133-138.
  4. Никишова Н.И. Изучение кинетики окисления ионов двухвалентного железа кислородом: Автореф. дис... канд. хим. наук. - Л., 1971. - 26 с.
  5. Астанина А.Н., Руденко А.П. Механизм окисления закисного железа молекулярным кислородом в водном растворе // ЖФХ. – 1971. - Т. XLV, № 2. - С.345-351.
  6. Чалый В.П. Образование ферритов при старении гидроокисей металлов // Укр. хим. ж. – 1959. - Т.25, вып.3. – С.285-287.
  7. Чалый В.П., Лукачина Е.Н. Исследование образования ферритов никеля, меди и цинка из гидроокисей // Неорг. матер. – 1968. Т.4, № 2. – С.237–243.
  8. Montino F., Colombo L., Sironi G. The preparation of very fine magnetite powder. Pat. 1487012 (Англия), 1975.
  9. Sudimoto T. Matijevic E. Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Giystallization from Ferrous Hydroxide Gels // J. Coll. Int Sci. - 1980. - Vol. 74, № 1. – P.227-243.
  10. Снуриков А.П, Пономарев В.Д. Об окислении двухвалентного железа соединениями меди в гидрометаллургии цинка // Цветные металлы. – 1956. - № 8. - С.22-23.
  11. Яцемирский К.Б. Графова З.М., Натан Э.Е. Физико-химический анализ аммиачных комплексов никеля и меди // ЖНХ. - 1956. - Т.1, вып. 9. - С.2005-2010.
  12. Медведев В.Ф., Сулоева Л.В., Вислович А.Н. и др. Материалы VII Междунар. Плесской конф. по МЖ. - М.: МГУ. - 1996. - С.14-16.
  13. Бибик Е.Е., Бузунов О.В. и др. Тез. докл. Всесоюзн. конф. «Проблемы феррогидродинамики в судостроении».- 1981. - С.20-21.

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ КОБАЛЬТА В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

**Башмаков И.А., Доросинец В.А., Лукашевич М.Г., Мазаник А.А.,  
Тихонова Т.Ф.**

Белорусский государственный университет,  
пр.Ф.Скорины, 4, 220080, Минск, Беларусь.  
e-mail: [Lukashevich@bsu.by](mailto:Lukashevich@bsu.by)

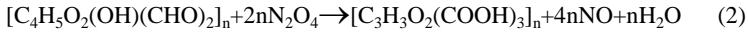
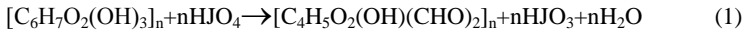
Электронные свойства гранулярных металлов интенсивно исследуются на протяжении нескольких последних десятилетий как экспериментальными, так и теоретическими методами. Гранулярные ферромагнетики представляют подкласс гранулярных металлов, в которых металлические наночастицы из ферромагнитного материала введены в немагнитную матрицу. В качестве немагнитной матрицы обычно используются либо немагнитные металлы (Ag, Au, Cu), либо диэлектрики (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Такие материалы обладают большим разнообразием магнитных, магниторезистивных и транспортных свойств, характером и степенью проявления которых можно управлять подбором их состава, формы и структуры магнитных наночастиц. Среди наиболее интересных свойств таких материалов следует назвать размернозависимые магнитные свойства [1], гигантский [2] и туннельный [3] магниторезистивные эффекты.

Изучение магнитных и транспортных свойств таких наноструктурированных материалов, помимо чисто научного аспекта имеет и прикладное значение в связи с разработкой элементов магнитной памяти с гигантской плотностью, а также созданием датчиков магнитного поля на гигантском или туннельном магнитосопротивлении. Для изучения магнетизма и механизмов магнитотранспорта таких систем представляется важным изучение структурных и электрофизических свойств в случае использования материала матрицы, занимающего по величине проводимости промежуточное положение между металлом и диэлектриком.

Гранулярные твердые тела обычно получают одновременным или последовательным осаждением металлических и изоляционных слоев [4,5], зольгель методом [6] или комбинацией метода ионно-лучевого распыления и техники получения матрицы в потоке инертного газа [7]. Альтернативным методом получения наночастиц металлов в матрице с различной величиной электропроводности может служить метод термообработки волокон или раствора карбоксилированной целлюлозы после замены в ней путем ионообменной сорбции протонов COOH - групп на катионы металла. Обеспечивая равномерное на атомном уровне распределение катионов металла по объему волокна, этот метод при соответствующем выборе режима термообработки может обеспечить равномерное распределение наночастиц металла в отожженных углеродных волокнах.

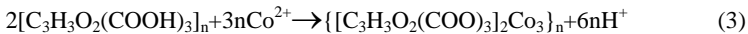
Для получения кластеров кобальта в углеродной матрице использовался метод термообработки волокон карбоксилированной целлюлозы после замены в ней путем ионообменной сорбции протонов COOH-групп на катионы кобальта. В качестве карбоксилированной целлюлозы исполь-

зовалась трикарбоксилцеллюлоза (ТКЦ). Ее получение проводили на основе вискозных нитей путем введения в их состав карбоксильных групп в соответствии с уравнениями [8]:



Использовалась ТКЦ с содержанием 28,0 мас.% COOH-групп.

Введение катионов кобальта в фазу ТКЦ проводилось из водных растворов уксуснокислого кобальта различной концентрации при модуле 1:50 и температуре  $20 \pm 0,2$  °C методом ионообменной сорбции в соответствии с уравнением:



Концентрация растворов уксуснокислого кобальта составляла 0,075 и 0,125 М, что обеспечивало поглощение ТКЦ катионов кобальта в количестве 2,5 и 3,1 ммоль/г, соответственно.

Термическая обработка образцов проводилась в вакууме при остаточном давлении 1,3 Па и скорости подъема температуры 3 град/мин. При достижении конечной температуры термообработки (700°C или 900°C) следовала изотермическая выдержка образцов в течение 30 минут для стабилизации термохимических превращений в продукте отжига. В результате термообработки получены воспроизводящие фактуру целлюлозного предшественника углеродные волокна с включениями кобальта. Этот метод может иметь преимущества при необходимости получения объемных образований сложной конфигурации, поскольку исходные целлюлозные волокна обладают большой гибкостью.

В результате термических превращений ТКЦ волокон в данном режиме наблюдается существенное уменьшение их размеров и массы: диаметр волокон уменьшается от 3 до 0,5 мм., потеря массы достигает 70% за счет удаления летучих низкомолекулярных продуктов в основном в виде моно- и диоксида углерода.

Максимальное содержание кобальта в волокнах  $Co_xC_{1-x}$ , достижимое с помощью описанного выше режима, составляет 18-20 моль%, что недостаточно для достижения перехода металл-изолятор. Для повышения содержания кобальта в углеродной матрице мы модифицировали режим термообработки металло-целлюлозных предшественников. В ТКЦ волокна методом ионообменной сорбции вводилось максимальное количество катионов углерода 3.1 ммоль/г. Затем следовала дополнительная стадия термообработки металло-целлюлозных волокон при температуре 300° C на воздухе в течение времени от 10 минут до 5 часов. На этой стадии происходит частичное окисление углерода и водорода целлюлозной матрицы с образованием летучих низкомолеку-

лярных соединений. Потери массы волокна означают уменьшение содержания углерода в волокне, что равнозначно повышению содержания кобальта в нем. После этого проводились откачка воздуха из камеры и высокотемпературный отжиг по стандартной методике. Данной методикой нам получены образцы с максимальным содержанием кобальта до 60 моль%.

Содержание кобальта в волокнах  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  определялось независимо весовым методом и методом Оже-спектроскопии. В весовом методе проводилось прокалывание волокна при температуре  $860^\circ\text{C}$  до его превращения в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , и из веса полученного продукта рассчитывалось содержание кобальта в кобальто-углеродных волокнах. Наблюдается небольшое отличие в результатах, полученных этими двумя методами, возможно, вследствие того, что химический метод является интегральным, в то время как данные Оже-спектроскопии относятся только к тонкому приповерхностному слою.

Распределение кластеров кобальта внутри углеродного волокна, их структура и влияние на структурирование углеродной матрицы исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Transmission electron microscope Philips CM 300UT- FEG) с ускоряющим напряжением 300 кВ и разрешением около 1,5 А. Петли гистерезиса намагниченности регистрировались магнитометром Фарадея.

Анализ электронно-микроскопических изображений волокон (рис. 1, а,б), полученных при разных температурах термообработки показывает, что термообработка приводит к образованию кластеров кобальта внутри углеродного волокна. Как видно из рис.1,а, при температуре термообработки  $700^\circ\text{C}$  средний размер кластеров углерода составляет около 10 нм. Кластеры относительно равномерно распределены по объему волокна и имеют поликристаллическое строение. Структурирование углерода не проявляется на микрофотографии. Общий вид матрицы и кластеров волокна, отожженного при  $900^\circ\text{C}$  показан на рис. 1,б. Увеличение температуры отжига ведет к росту размера кластеров. В этом случае диаметр кластеров кобальта изменится от менее 30 нм до 200 нм и более, а распределение их по объему волокна становится неоднородным.

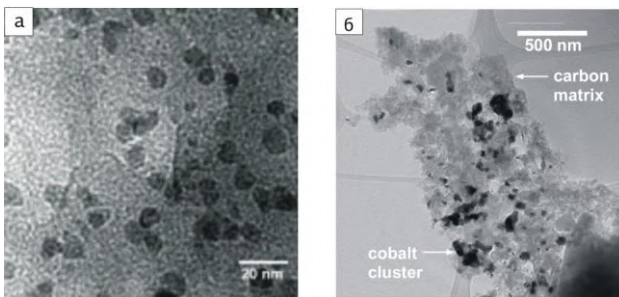


Рис. 1. Кластеры кобальта в углеродной матрице при разных температурах отжига: а- $700^\circ\text{C}$ , б- $900^\circ\text{C}$ .



Кластеры кобальта оказывают каталитическое действие на процесс формирования графитных плоскостей. Этот процесс наиболее интенсивно проходит в области между двумя близко расположенными кластерами кобальта. Слой графитных плоскостей имеет несовершенную структуру в удаленных от других кластеров областях. Закручивание плоскостей графита вокруг кластеров кобальта создает механические напряжения в промежуточных областях между сферическими образованиями, что приводит к деструктурированию углерода в этих областях и образованию полостей.

Надо отметить, что введение кластеров кобальта приводит к формированию в аморфной углеродной матрице больших областей с протяженностью 100 нм и более со сформированными параллельными графитовыми плоскостями. Расстояние между плоскостями порядка  $d=0,370$  нм, что несколько больше, чем для турбостратного ( $d=0,344$  нм) и пиролитического углерода ( $d=0,335$  нм), но типично для сильно разупорядоченных волокон [8].

На рис. 2 приведены петли гистерезиса намагниченности при комнатной температуре углеродных волокон с различным содержанием катионов кобальта в ТКЦ, отожженных при  $700^{\circ}\text{C}$  и  $900^{\circ}\text{C}$ . Величина намагниченности для данного значения напряженности магнитного поля возрастает с ростом температуры термообработки и концентрации катионов кобальта в ТКЦ. Видно, что отожженные при  $700^{\circ}\text{C}$  волокна не обладают остаточной намагниченностью (кривые 1 и 2). Это свидетельствует о том, что температура блокировки магнитных моментов кластеров ниже комнатной, т.е. кластеры кобальта при 300К находятся в суперпарамагнитном состоянии. Оценка температуры блокировки для кластеров кобальта с наиболее характерным для данной температуры обработки с диаметром 10 нм (рис. 1,а) по [9] дает величину меньше 100 К.

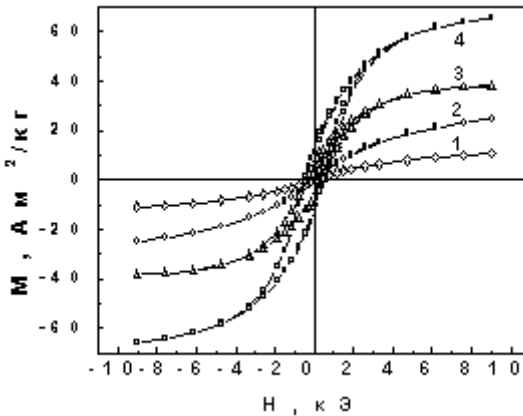


Рис.2. Кривые гистерезиса намагниченности для волокон  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  отожженных при  $T_m=700^{\circ}\text{C}$  (1,2) и  $900^{\circ}\text{C}$  (3,4);  $x=12,3$  и  $15,7$  (1,2) и  $14,6$  и  $18,7$  мол.% (3,4).

Рост намагниченности с увеличением концентрации катионов кобальта в ТКЦ и температуры отжига вызывается увеличением размеров кластеров. Отожженные при 900 °С волокна, содержащие крупные частицы кобальта, имеют остаточную намагниченность с равной для обоих случаев коэрцитивной силой  $H_c=430$  Э (кривые 3,4). Крупные кластеры кобальта (см. рис.1,б), достигающие в таких волокнах размеров 200 нм и более, являются ферромагнитными, что объясняет остаточную намагниченность углеродных волокон, отожженных при 900°С.

Таким образом, введение кластеров магнитных металлов в углеродную матрицу позволяет управлять процессами структурирования углерода, а также получать образцы, проявляющие при комнатной температуре суперпарамагнитные и ферромагнитные свойства.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. I.M.L.Billas, A.Chatelain, and W.A.Heer, *Science* 265, 1682 (1994).
2. J.Q Xiao, *Phys.Rev.Lett.*68, 3220 (1992).
3. J.S. Helman and B. Abeles, *Phys.Rev.Lett.* 37, 1429 (1976).
4. A.E. Berkowitz, *Phys.Rev.Lett.* 68, 3745 (1992).
5. A. Naudon, D. Babonneay, D. Petroff, and A. Vaures, *Thin.Sol.Films* 319, 81 (1998)
6. A.Santos, J.D.Ardisson, E.B.Nambourgi, and W.A.A.Macedo, *J.Mag.Mag.Mater.* 177-181, 247 (1998).
7. B. Weitzel, A. Schreyer, H. Micklitz, *Europhys. Lett.* 12, 123 (1990). 8. K.Kuriyama and M.S.Dresselhaus, *J.Mater.Res.* 7, 940 (1992).
8. I.Bashmakov, V.Dorosinez, M.Lukashevich, A.Mazanik, and T.Tihonova. *J.Mater.Res.* 16, 2832 (2001).
9. X.M.Lin, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde, and G.C.Hajipanayis, *J.Mater.Res.* 14, 1542 (1999).

## СТРУКТУРЫ ЦЕПОЧЕЧНЫХ АГРЕГАТОВ В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОЖИДКОСТЯХ

**Канторович С.С.**

Уральский государственный университет  
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51  
тел. (3432)557541; факс (3432)557401



Канторович Софья Сергеевна в настоящее время является магистранткой второго года обучения. Научная работа связана с математическим моделированием цепочечных агрегатов в магнитных жидкостях. Занимается данной тематикой более трех лет. Имеет 5 публикаций. Научная работа поддерживается грантом РФФИ для молодых ученых.

Одной из объединяющих особенностей всех известных работ по анализу условий образования цепочечных агрегатов, их распределения по числу феррочастиц и влияния таких агрегатов на макроскопические свойства магнитных жидкостей является рассмотрение монодисперсных феррожидкостей. Однако достоверное описание процессов агрегирования феррожидкостей не может быть достигнуто без учета их неотъемлемого качества - полидисперсности. Фактически единственной известной работой, в которой сделана попытка включить полидисперсность феррожидкости в теоретическое рассмотрение процесса формирования цепочек, является модель [1]. В ней используется представление о бидисперсной феррожидкости, состоящей из крупных и мелких частиц. Однако агрегирование допускается только среди крупных, а мелкие частицы выступают в роли своеобразного фона.

Настоящая работа посвящена изучению влияния полидисперсности магнитных жидкостей на свойства и структуру образующихся цепочечных агрегатов. Ясно, что в принципиальном плане вносимые полидисперсностью особенности могут быть отслежены на бидисперсной системе [2], однако для более детального анализа структуры цепочек оптимальным является рассмотрение трехфракционной системы. Так, рассматриваемая модельная система состоит из большого количества очень мелких частиц с диаметром магнитного ядра  $x_1 \sim 5-7$  нм, небольшого числа средних частиц с диаметром магнитного ядра  $x_2 \sim 9-12$  нм и совсем незначительного числа очень крупных частиц с диаметром магнитного ядра  $x_3 \sim 18-20$  нм. Разработанный ранее алгоритм перебора различных типов цепочек из частиц двух классов [3] впервые позволил изучить вероятности их (агрегатов) возникновения в зависимости от топологической структуры. Основной физический вывод состоит в том, что в реальных ферроколлоидах наиболее вероятными являются короткие цепочки из крупных частиц, которые обязательно содержат по краям средние частицы.

Первоначальная задача заключается в получении непрерывного распределения частиц по размерам на базе экспериментальной кривой намагниченности. Параметры гамма-распределение (как основы для функции распределения частиц по размерам) определяются из магнито-гранулометрического анализа. Для перехода к модельной феррожидкости использовался следующий метод. Диаметр  $x_1$  первой фракции выбирается как максимум кривой распределения, а два других диаметра  $x_2$ ,  $x_3$  и молярные доли фракций  $v_i$  подбираются из условий совпадения кривых намагниченности модельной и реальной феррожидкостей. Таким образом были получены следующие параметры реальных феррожидкостей:

Таблица 1. Характеристики модельных трехфракционных феррожидкостей, полученные на базе реальных ферроколлоидов. Жидкость TTR630 (Румыния); APG513 (Феррофлоидикс, Германия), Жидкость ФЖ (Пермь).

Название	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$v_2$	$v_3$	$\varphi_m$	$e_{23}$	$e_{33}$
TTR630*	5.90	10.70	16.80	0.22	0.008	0.14	1.60	5.94
APG513*	5.56	11.02	18.90	0.22	0.003	0.073	1.30	6.98
ФЖ**	6.05	11.53	19.08	0.22	0.009	0.023	1.24	6.11

Следовательно, модельная трехфракционная феррожидкость представляет собой сферические частицы мелкодисперсной фракции 1, среди которых находится небольшое число средних частиц фракции 2 и совсем малое число крупных частиц – фракция 3. Диаметры магнитных ядер частиц соседних фракций различаются приблизительно в  $\sim 2$  раза, следовательно, объемы магнитных ядер различаются в  $\sim 8$  раз. Во столько же раз различаются энергии диполь - дипольного взаимодействия между частицами различных фракций. Так, основная фракция 1 составлена из частиц с пренебрежимо слабым межчастичным диполь-дипольным взаимодействием, в то время как взаимодействие между средними и крупными частицами является достаточно интенсивным для образования различных агрегатов. Необходимо отметить, что энергия взаимодействия сильно зависит от толщины немагнитного слоя  $l$ . Для жидкостей APG513 и TTR630B  $l=2$  нм, а для ФЖ  $l=3$ . В дальнейшем рассматривается только вторая и третья фракции, причем соответствующие концентрации приведены в Таблице 1.

Используя теорию гетерофазных флуктуаций Френкеля [4] и разработанный алгоритм перебора цепочек различных топологических структур, получаем следующее выражение для свободной энергии в бидисперсном ферроколлоиде:

\* Кривые намагниченности были получены группой др. С. Оденбаха (ZARM, г. Бремен Германия)

\*\* Кривая намагниченности получена Пшеничниковым А.Ф. (Пермь)

$$F = kT \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i,n,m) g(i,n,m) \left( \ln \left( \frac{g(i,n,m)}{e} \right) - \langle \mathbf{E}, \mathbf{S}_i \rangle \right) \quad (1)$$

$$\frac{\rho_3}{v_3} = \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i,n,m) g(i,n,m) n, \quad (2)$$

$$\frac{\rho_2}{v_2} = \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i,n,m) g(i,n,m) m$$

Коэффициент  $K(i,n,m)$  представляет собой комбинаторный множитель, численно равный количеству энтропийно различных структур цепочек из одного класса  $i$ , имеющих одинаковый вектор связей  $\mathbf{S}_i$ , где  $i$  меняется от 1 до  $I(n,m)$ . Значением функция  $g(i,n,m)$  является число цепочек из  $m$  средних и  $n$  больших частиц  $i$ -ой структуры.  $\mathbf{E} = (e_{22}, e_{23}, e_{33})$  – энергетический вектор, координаты которого численно равны значениям эффективных энергий связей между средней-средней, средней-большой и большой-большой частицами, соответственно. Аналогично монодисперсному случаю см [5], поиск распределения цепочек по размерам сводится к минимизации функционала (1) при наличии естественных балансовых ограничений на полное число частиц обеих фракций (2), где  $\rho_2$  и  $\rho_3$  есть объемные концентрации частиц средне- и крупнодисперсной фракций, соответственно;  $v_2$  и  $v_3$  есть объемы дисперсных частиц этих фракций. Использование метода Лагранжа минимизации функционалов приводит к следующему выражению для концентрации цепочек  $i$ -ой структуры из  $n + m$  частиц:

$$g(i, n, m) = \exp(\lambda_1 m + \lambda_2 n + \langle \mathbf{E}, \mathbf{S}_i \rangle) \quad (3)$$

где  $\lambda_1, \lambda_2$  – параметры Лагранжа, определяемые из условий массового баланса численно. Было получено, что среди различных структурных классов цепочек наиболее редко встречаются цепочки, содержащие средние частицы между крупным или две средние частицы рядом. В дальнейшем можно считать, что связь типа 2-2 не реализуется или приводит к разрыву цепочки, поскольку энергия  $e_{22}$  слишком мала для образования устойчивой связи. Опишем основные классы цепочек 1-3 из крупных частиц, содержащих также до двух средних обязательно на краях. Соответствующие концентрации приведены ниже (4):

$$\begin{aligned} g(I_1, n, 0) &= \exp(-e_{33}) p_2^n & K(I_1, n, 0) &= 1 & \text{OOO...OOO} \\ g(I_2, n, 1) &= \exp(-e_{33}) p_1 p_2^n & K(I_2, n, 1) &= 1 & \text{OOO...OOo} \\ g(I_3, n, 2) &= \exp(-e_{33}) p_1^2 p_2^n & K(I_3, n, 2) &= 1 & \text{oOO...OOo} \\ p_1 &= \exp(\lambda_1 + e_{23}) & p_2 &= \exp(\lambda_2 + e_{33}) \end{aligned} \quad (4)$$

Легко можно заметить общее рекуррентное свойство: для каждой цепочки параметры  $p_1, p_2$  появляются в степени имеющегося числа частиц соответствующих фракций. Так цепочки класса 1 состоят только из крупных ча-

стиц, цепочки класса 2 - из крупных частиц с одной средней на краю и цепочки класса 3 - из крупных частиц с двумя средними на обоих краях.

Анализ того, какая структура цепочки является наиболее вероятной, следует проводить, сравнивая цепочки из одинакового количества частиц  $n + m$ :

$$g(I_1, n, m) : g(I_2, n - 1, m) : g(I_3, n - 2, m) = 1 : p_1 / p_2 : (p_1 / p_2)^2 \quad (5)$$

Фактически, здесь представлено отношение вероятностей появления цепочек классов 1, 2 и 3, общая длина которых составляет  $n$  частиц. Эти вероятности определяются значениями параметров  $p_1$  и  $p_2$ . Если  $p_1 > p_2$ , то наиболее вероятной является структура 3, затем 2 и 1. В случае  $p_1 < p_2$  последовательность обратная. Заметим, что класс 2 всегда находится между структурами типов 1 и 3. При  $p_1 = p_2$  все указанные цепочки равновероятны и встречаются в одинаковом количестве. Заметим, что параметры  $p_1$  и  $p_2$ , представляют собой вероятности установления в системе связей типа 23 (средняя-большая частицы) и типа 33 (большая-большая частицы).

Причем из их определения следует, что эти вероятности зависят не только от соответствующих эффективных энергий связи  $e_{23}$  и  $e_{33}$ , но и от полного количества частиц обеих фракций в системе, поскольку параметры Лагранжа  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  представляют собой возрастающие функции соответствующих концентраций  $\rho_2$ ,  $\rho_3$ . Например, возрастание молярной доли крупных частиц сопровождается увеличением вероятности  $p_2$  установления связи типа 33. Следовательно, растет вероятность появления цепочек из крупных частиц типа 1. Очевидно, что условие  $p_1 = p_2$  имеет смысл фазовой кривой, разделяющей области физико-химических параметров системы на зоны с преобладанием цепочек классов 1 или 3. Такая фазовая

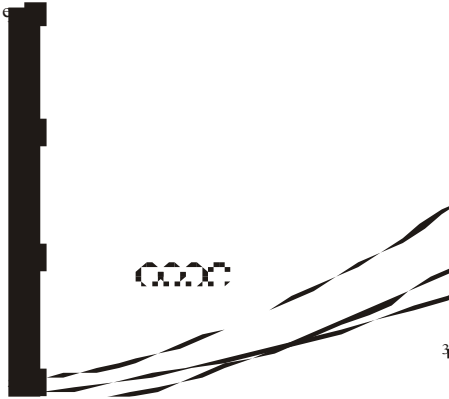


Рис.1 Фазовая диаграмма в плоскости эффективных энергий. Кривая 1 построена для TTR630, кривая 2 – для APG513 и кривая 3 для ФЖ на базе параметров, указанных в Таблице 1. Соответствующие точки показывают положение феррожидкостей на фазовой диаграмме.

диаграмма приведена на Рис.1 в плоскости эффективных энергий связи ( $e_{23}; e_{33}$ ) для различных концентраций частиц обеих фракций. Ясно, что в областях выше фазовых кривых преобладают цепочки только из крупных частиц класса 1, ниже фазовых кривых - цепочки класса 3, содержащие две средние частицы по краям. Физический смысл имеет только зона, лежащая выше прямой  $e_{23} = e_{33}$ . Кроме того, значения  $e_{23}$  не могут быть слишком маленькими, поскольку в этом случае связь 23 не может быть устойчивой. В магнитном поле эффективная энергия связи  $e_{33}$  заметно увеличивается, поэтому сдвигается

вверх точка в плоскости ( $e23; e33$ ), изображающая положение системы. Фазовая граница естественным образом перемещается при изменениях в объемных концентрациях фракций (Рис.1, см, например кривые 1 и 3). Принципиально важным представляется следующий факт: параметры всех трехфракционных систем, моделирующих реальные феррожидкости, попадают в зону, располагающуюся ниже фазовой границы, например, точки, соответствующие данным Таблицы 1 отмечены на рисунке. Это означает, что наиболее вероятными структурами являются цепочки типа 3 из крупных частиц с двумя средними по краям. Следом идут цепочки 2 с одной средней на краю, и только потом - цепочки класса 1 из одних крупных частиц. Следует отметить, что с большой вероятностью в системе существуют дублеты и триплеты из средних частиц, однако это есть комбинаторно-перестановочный эффект: средних частиц очень много, поэтому очень часто две-три частицы оказываются рядом, но устойчиво связанного цепочечного агрегата не возникает, потому что энергия  $e22$  мала. Отметим также сильную зависимость данных результатов от толщины немагнитного слоя, уменьшение которого несомненно стимулирует агрегирование.

Рассмотрение структуры цепочечных агрегатов в полидисперсных феррожидкостях при моделировании их трехфракционной системой (большое количество мелких частиц, небольшое число средних и малое количество крупных) позволяет сформулировать следующие основные выводы. Полидисперсность феррожидкостей принципиальным образом влияет на количество, размер и структуру цепочечных агрегатов. Это влияние связано с тем, что в реальных ферроколлоидах только частицы крупнодисперсной фракции, доля которых невелика, способны к формированию устойчивых агрегатов цепочечного типа за счет действия межчастичного диполь-дипольного взаимодействия. Присутствие мелких и средних частиц приводит к уменьшению средней длины цепочек из крупных частиц. Этот эффект оказывает существенное влияние за счет наличия в системе большого числа таких частиц, налипающих на края цепочек из крупных. Параметры реальных феррожидкостей соответствуют такому состоянию системы, что основным типом агрегатов являются короткие цепочки из одной-двух крупных частиц в центре и одной-двух средних частиц по краям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 00-02-17731а, 02-15-99308м, 01-02-16072а и 01-01-00058а), Министерства образования РФ (грант № Е00-3.2.210), а также в рамках проекта REC-005 Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (CRDF).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зубарев А.Ю. ЖЭТФ. 2001 Т.120. Вып 1(7) С.94;
2. Иванов А.О. Коллоидный журнал.1995. Т.57. №3 С.347; 1997. Т.59. №4 С.482;
3. Ivanov A.O., Kantorovich S.S. JMM (to be published)
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
5. Зубарев А.Ю., Исакова Л.Ю., ЖЭТФ. 1995 Т.107. Вып 5 С.1534.

#### ПОЛУЧЕНИЕ МАГНЕТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАДИИ

**Рой И.Д., Левитин Е.Я., Оноприенко Т.А.**

Национальная фармацевтическая академия Украины  
61002, г. Харьков, ул. Пушкинская, 53, тел./факс (0572) 47-01-64



Рой Ирина Дмитриевна окончила факультет технологии неорганических веществ Харьковского политехнического института в 1984 году. Работает в НФАУ с 1993 года. В 1992 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме: «Электроосаждение оловосодержащих сплавов со специальными свойствами». С 1997 года избрана доцентом кафедры неорганической химии НФАУ. Имеет 50 научных публикаций, в том числе 27 статей, 3 авторских свидетельства на изобретения, 3 статьи в иностранных журналах. В настоящее время является доцентом, кандидатом технических наук, доцентом кафедры неорганической химии.



Левитин Евгений Яковлевич окончил Харьковский фармацевтический институт в 1974 году. Работает в НФАУ с 1978 года. С 1975 по 1978 годы аспирант в ХФИ. В 1980 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук по теме: «Синтез, строение и биологическая активность 7-нитро- и 7-аминоакридинов». С 1980 года избран доцентом кафедры неорганической химии ХФИ. Имеет 114 научных публикаций, в том числе 50 статей, 16 авторских свидетельств на изобретения и патентов РФ и Украины. В настоящее время является заведующим кафедрой неорганической химии, кандидатом фармацевтических наук, доцентом.



Оноприенко Татьяна Алексеевна окончила химический факультет Харьковского государственного университета в 1966 г. С 1993 г. работает в НФАУ. В 1978 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме: «Исследование равновесий с участием ионных и молекулярных форм брома и хлора в минеральнокислых и хлоридных солевых растворах». Имеет 83 научных публикации, в том числе 57 статей, 4 авторских свидетельства на изобретения, 3 статьи в иностранных журналах. В настоящее время является доцентом кафедры неорганической химии, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником.

Принципиальное значение для практического использования магнитной жидкости имеют вопросы технологии получения устойчивых коллоидов с контролируемыми свойствами. Устойчивость, магнитные и электрические характеристики феррожидкостей зависят прежде всего от чистоты, формы, структуры и состава магнетита.

Для получения магнитной жидкости используют  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , осажденный из раствора солей  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При этом в процессе осаждения на поверхности магнетита адсорбируются ионы  $(\text{FeCl})^+$ ,  $(\text{FeCl})^{2+}$ ,  $(\text{FeClOH})^+$ , ухудшающие магнитные свойства [1].



Задачей настоящей работы является получение магнитной жидкости, содержащей магнетит высокой чистоты с улучшенными магнитными свойствами с целью использования в медицине. Для достижения этого из состава исходного раствора были исключены  $\text{Cl}^-$ -ионы, раствор приготовлен на основе сульфата железа(II), а затем проведено частичное окисление  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ .

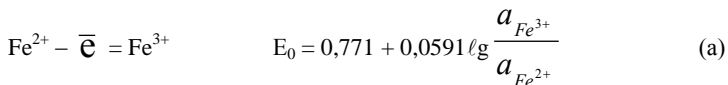
Процесс окисления возможен с помощью окислителей (нитрат-ионов, ионов галогеноксианions) [2]. Однако недостатком этого способа является загрязнение раствора продуктами восстановления окислителей, а также частичное разрушение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  вследствие окислительно-восстановительных процессов.

Окисление  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$  возможно также путем барботирования воздуха через раствор при нагревании [3]. Данный способ характеризуется сложностью управления процессом получения оптимального соотношения катионов  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ .

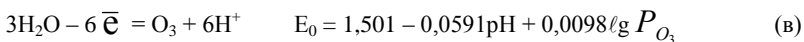
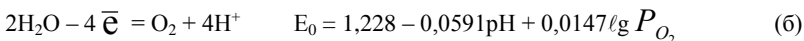
По нашему мнению, более эффективным является электрохимический способ окисления. Кинетика электрохимических процессов является функцией большего числа параметров, чем кинетика химических реакций, поэтому электрохимические реакции можно тоньше и полнее регулировать. В кинетике процессов электрохимического окисления и восстановления важную роль играет природа электрода. Материал электрода должен удовлетворять ряду требований: быть химически и электрохимически устойчивым, а также обладать селективной каталитической активностью, то есть обеспечивать протекание целевой электродной реакции с достаточной скоростью и максимальное торможение побочных реакций.

Применение платиновых анодов сопряжено с большими затратами как на стадии изготовления, так и при эксплуатации – вследствие потерь платины. Альтернативой платиновым являются металлоксидные электроды и в первую очередь диоксидсвинцовый титановый анод. Диоксид свинца имеет высокую электропроводность металлического характера. При анодной поляризации диоксид свинца обладает химической и коррозионной устойчивостью до  $\text{pH} > 2$ . Титановый токоподвод улучшает механические свойства и снижает омические потери напряжения в аноде.

В кислом растворе сульфата железа (II) анодный процесс перезарядки



сопровождается совмещенными реакциями:



при достижении соответствующих потенциалов.

Для изучения кинетики электрохимического окисления в данной системе и выбора оптимальных условий проведения электролиза получены поляризационные кривые – зависимости между смещением потенциала электрода и плотностью протекающего через электрод тока. Анализ поляризационных кривых позволил выбрать оптимальные условия проведения электролиза, при

которых процесс окисления Fe(II) хорошо управляем и протекает с достаточной скоростью.

В качестве катода использовали титановый стержень. Титан характеризуется невысоким перенапряжением выделения водорода. При соответствующих условиях электролиза (высокая плотность катодного тока, подкисление раствора) потерь железа за счет катодного разряда Fe(II) удается избежать, так как на катоде протекает преимущественно реакция восстановления катионов водорода. Железо, выделяясь в небольшом количестве в некомпактном мелкодисперсном состоянии, вновь растворяется в кислой среде.

В результате проведения электролиза получен раствор, содержащий катионы Fe(III) и Fe(II) в молярном соотношении 2:1, при подщелачивании которого образовался осадок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Размеры частиц составили 10-15 нм, магнитная восприимчивость 1,18.

На основе данного магнетита были синтезированы экспериментальные образцы магнитной жидкости. В качестве среды использовано косточковое масло, в качестве поверхностно-активного вещества – олеиновая кислота. Намагниченность насыщения магнитной жидкости составила 35 кА/м.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости. – Рига: Зинатне. – 1989. – 388с. – С. 347.
2. Заявка ФРГ № 2013617, кл. С 01 G 49/02. Способ получения смешанного окисла железа, долго сохраняющего магнитные свойства. Заявл. 20.09.79. Оpubл. 1980. Бюл. № 2.
3. Патент США № 4108787, кл. С 01 G 49/06. Способ получения ферромагнитной окиси железа. Заявл. 22.08.78. Оpubл. 1979. Бюл. № 5.

## ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕР ДЛЯ ИММУНОМАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ КЛЕТОК

**Романенко А.А., Лысенко Ю.Ю., Бандурко В.И., Хулуп Г.Я.**  
Белорусская медицинская академия последипломного образования,  
центральная научно-исследовательская лаборатория,  
Беларусь, Минский район, п. Лесной, д.35, т/ф 202-46-43,  
E-mail: [narielle@mail.ru](mailto:narielle@mail.ru)

Магнитная сепарация широко используется в биологии, биотехнологии лекарств, в научно-практической работе врачей-клиницистов и исследователей в различных областях медицины. Микросферы используют для диагностики иммунодефицитных состояний, изоляции клеток крови и костного мозга по поверхностным маркерам, для выделения ДНК, бактерий, антигенов. Возможность проведения иммунных реакций с использованием иммуноактивных веществ (антител, антигенов), иммобилизованных на магниточувствительных микроносителях, позволяет не только осуществить выделение требуемых субпопуляций клеток без использования сложного и дорогостоящего оборудования, но и позволяет разработать экспресс методы диагностики ряда заболеваний, предусматривающие возможности протекания иммунных реакций [1, 2].

Выделение стволовых клеток из костного мозга и крови при помощи композиционных магниточувствительных материалов – одна из важных задач современной медицины, так как решение этой проблемы может иметь приложение в современной онкологии и гематологии при трансплантации стволовых клеток. В лечебных целях иммуномагнитная сепарация клеток начала широко использоваться в клиниках для выделения CD34+ - позитивных клеток с целью последующего репопулирования костного мозга у больных различными видами лейкозов, раком молочной железы с метастазами, раком желудка, распространенным или ограниченным мелкоклеточным раком легких, круглоклеточной или недифференцированной саркомой, метастатической нейроblastомой, при аплазиях костного мозга и в случае тотального облучения [3, 4]. Источником стволовых клеток является периферическая кровь. Выделение их из крови имеет ряд преимуществ: процесс выделения менее инвазивен, не требует анестезии и стволовые клетки можно пересаживать при лейкозе абсолютно не леченному реципиенту с высокой вероятностью восстановления гемопоэза. Использование для трансплантации стволовых клеток, полученных из периферической крови, приводит к более быстрой приживляемости и сокращению сроков госпитализации по сравнению с ауто трансплантацией костного мозга.

Однако одной из первостепенных задач данного научного направления является разработка эффективного релизинг агента для разделения комплекса микросфера - стволовая клетка, так как, имея размеры 1-4 мкм в диаметре, магнитные микросферы в комплексе со стволовыми клетками могут образовывать тромбы при внутривенном введении.

Микросферы представляют собой дисперсный магнитный материал шарообразной формы, защищенный тонкой пленкой, которая упаковывает магнитный материал и обеспечивает определенную поверхностную зону для

абсорбции или связывания молекул. Однородность размера сфер и формы обеспечивает постоянные физические и химические свойства, что приводит к высококачественным воспроизводимым результатам. Оболочкой частиц служит либо природный биodeградируемый материал (целлюлоза, агароза, альбумин, желатина, декстран), либо синтетический (полистирол, сополимеры стирола и дивинилбензола, полиакролеина, полиакриламида, поливинилового спирта, винилпиридина).

Синтетические полимеры обладают рядом преимуществ: в частности наличием в структуре молекулы полимера различных функциональных групп (ОН, СООН, NH<sub>2</sub>, СНО, SO<sub>3</sub>H), которые способствуют образованию химических и физических связей с биосубстратами. Кроме того, на поверхность полимерной матрицы можно наносить лиганды (стрептоavidин, олиго (dT), протеин А и G, моноклональные или поликлональные антитела).

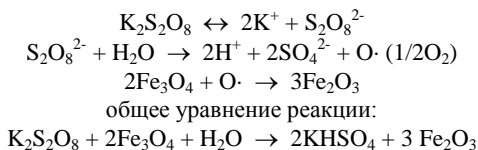
Синтез микросфер осуществляют методом эмульсионной полимеризации [5, 6]. Важное значение в эмульсионной полимеризации имеет процесс получения устойчивых эмульсий. На устойчивость эмульсий влияет главным образом концентрация мономера и эмульгатора. На стадии получения микроэмульсий в систему вводится магнитный материал. В качестве магнитного материала используется получивший широкое распространение, благодаря простоте его получения, смешанный оксид железа (II) и (III) – магнетит.

Магнетит получается по методике быстрого смешения насыщенных растворов солей железа (II) и (III) (сульфата железа и хлорида железа соответственно) с концентрированным раствором аммиака (25%) при комнатной температуре. Полученный коллоидный раствор промывается до нейтральной среды дистиллированной водой методом магнитной декантации. После промывки полученную взвесь магнетита в воде подвергают воздействию ультразвукового поля в течение 2-3 минут. Фазовый состав полученного магнетита, исследован методом рентгенофазового анализа. Согласно результатам анализа магнитный материал представляет собой смесь магнетита и маггемита. Рефлексы выражены не четко, что позволяет предположить, что частицы имеют малые размеры.

Полученный коллоидный раствор магнетита в воде вводится в реакционную смесь эмульсионной полимеризации, содержащую мономер и эмульгатор, дисперсионной средой является вода. Полученная реакционная смесь перемешивается в течение 30 минут при скорости вращения мешалки ~1500 оборотов в минуту. После этого добавляется инициатор радикальной полимеризации (персульфат калия, азо-бис-изобутиронитрил, перекись дикумила, перекись водорода). Реакция проводится при температуре 70°C в течение 24 часов, скорость вращения мешалки составляет ~1500 об/мин.

При мягком окислении магнетита может образовываться маггемит ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) обладающий магнитными свойствами [7]. В процессе радикальной полимеризации магнетит подвергается окислению, в результате чего переходит в маггемит. Это хорошо видно по изменению окраски реакционной смеси: от темно-серой, сразу после добавления магнетита, до коричневой, через 3-4 часа после введения инициатора радикальной полимеризации.

ции. Можно предположить следующий механизм окисления магнетита на примере пероксисоединений:



Продукт полимеризации представляет собой коллоидный раствор коричневого цвета устойчивый продолжительное время. Дисперсная фаза представляет собой полимерные шарики с включением в объеме магнитного материала. Микросферы хорошо осаждаются на постоянном магните, что очень удобно для использования в медицинских целях. Однако при полном высушивании некоторая часть магнитных микросфер слипается, образуя устойчивые агрегаты, не разрушающиеся при добавлении воды и встряхивании.

Полученные дисперсии микросфер планируется использовать для иммуномагнитной сепарации клеток с целью их фенотипирования, трансплантации и исследования механизмов клеточного и гуморального иммунитета.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Horák D. Příprava magnetických hydrogelových mikročastic disperzní polymerizací 2-hydroxyethyl-methakrylátu. // Konference "Magnetické separace v biověděch a iotechnologiích" Sborník 2. České Budějovice, 14.9 – 15.9.1999, str. 18-21.
2. Vardtal F, Kvalheim G., Lea T.E. etc. Depletion of T-lymphocytes from human bone marrow. Use of magnetic monosized polymers microspheres coated with T-lymphocyte-specific monoclonal antibodies. // Transplantation. - 1987. - # 3. – Vol. 43. - p. 366-371.
3. Krause D.S., Fackler M.J., Civin C.I., May W.S. CD34: Structure, biology, and clinical utility. // J. of Am. Soc. of hematology. – 1996-v. 87.-#1.- p.1-13.
4. To L.B., Haylock D.N., Simmons P.J. The biology and clinical uses of blood stem cells. // J. of Am. Soc. of hematology. – 1997-v. 89. -#7.- p.2233-2258.
5. Ugelstad J., Berge A., et al. Preparation and application of new monosized polymer particles. // Prog. Polym. Sci. – 1992. – # 17. – p. 87-161.
6. Tseng C.M., Lu Y.Y. et al. Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in alcohol. // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed. – 1986. – Vol. 24. – P. 2995-3007.
7. Jolivet J.-P., Tronc E., Barbe C., Livage J. // Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide silver ion reduction in aqueous medium. – 1990 – v. 138.- #2.- p.465-472.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОКОЛЛОИДОВ НА ОСНОВЕ ТОКСИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

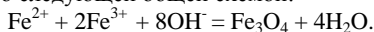
**И.Н. Захарова, С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин**

Ярославский государственный технический университет,  
150023, Ярославль, Московский проспект, 88, [Shipilin@polytech.yaroslavl.su](mailto:Shipilin@polytech.yaroslavl.su)

Поскольку ферроколлоиды, являющиеся уникальным классом материалов, сочетающих магнитные и жидкостные свойства, имеют широкий спектр применений, актуальными остаются технологические разработки новых по составу и свойствам магнитных жидкостей. Наряду с этим актуальными являются работы по модификации классических методов синтеза этих материалов, целью которых является удешевление получаемого ферроколлоида. Весьма перспективной представляется работа по адаптации методов получения ферритовых и прежде всего магнетитовых магнитных жидкостей к технологическим процессам утилизации вредных отходов, в частности, отходов гальванических производств (гальваношламов).

Названные отходы квалифицируются как вещества 2-3 класса опасности (токсичности) [1], подлежащие захоронению на специально оборудованных полигонах, и представляют собой суспензию или пасту, чей состав различается на разных производствах, но во всех случаях включает тот или иной набор гидроксидов тяжелых металлов, среди которых наибольшая доля приходится на гидроксиды железа (30–70 %) [2]. Строительство и эксплуатация спецполигонов для захоронения гальваношламов весьма дороги, и их количество в России существенно ниже необходимого, поскольку гальванические цехи или участки существуют на большинстве крупных предприятий машиностроительного, приборостроительного, радиотехнического профиля и ряде других. Накопление гальваношламов на территории предприятий крайне опасно для экологического состояния местности в связи с угрозой их попадания на почву, грунтовые воды и далее в реки. Опасность загрязнения природной среды ионами тяжелых металлов обусловлена не только их непосредственным токсическим действием на живые организмы, но и существующей для большинства из них тенденцией накапливания в пищевых цепочках, что усиливает угрозу здоровью людей, связанную с попаданием в человеческий организм тяжелых металлов [1]. Разработка технологий утилизации гальваношламов с получением в качестве конечного продукта магнитных материалов, в которых тяжелые металлы находились бы в максимально связанной форме, ведется в Ярославском государственном техническом университете более 10 лет. Нами получены магнитомягкие и магнитотвердые ферритовые материалы, пригодные для промышленного использования [3]. В рамках развития технологий переработки промышленных отходов нами в качестве конечного продукта их утилизации синтезирована также магнитная жидкость с магнетитом в качестве дисперсной фазы и керосином в качестве жидкости-носителя.

Как известно, образование магнетита в виде высокодисперсных частиц происходит при взаимодействии растворов солей двух- и трехвалентного железа в соответствии со следующей общей схемой:

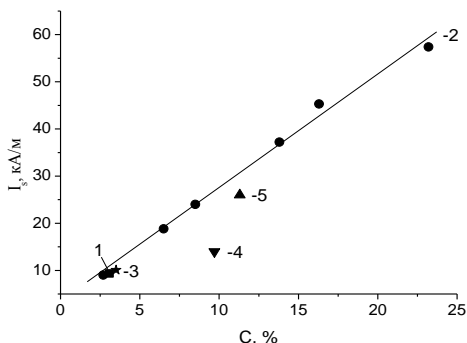


Как правило, для получения высокодисперсного магнетита, входящего в состав магнитной жидкости, используется реакция хлорного и хлористого железа (или сульфата железа). Результаты использования в этой реакции в качестве реагента, содержащего сульфат железа, широко распространенного промышленного отхода отражены в патенте Великобритании № 1439031, где приведено описание технологии получения магнетитового ферроколлоида с использованием травильного раствора. В этой технологии предусматривается использование в качестве второго реагента хлорного железа, которое как чистое химическое вещество является достаточно дорогим. В нашей работе при синтезе магнетитовой магнитной жидкости вместо обычно применяемого хлорного железа использовалась соль, полученная путем растворения гальваношламов, образующихся при электрокоагуляционной очистке сточных вод гальванических цехов и содержащих не менее 60 % железа (III) в пересчете на  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , источником железа (II) служил также промышленный отход, в частности, широко распространенный отход производства титановых белил, содержащий  $\text{FeSO}_4$ . Следует отметить, что для гальваношламов, получающихся при электрокоагуляционной очистке, характерна высокая монодисперсность и малый размер железосодержащих частиц (размер таких кристаллитов по данным нашего рентгеноструктурного анализа составляет от 5 до 13 нм для различных гальваношламов).

В качестве источника железа (III) нами были использованы различные гальваношламы, в частности, гальваношлам Ярославского завода дизельной аппаратуры, где станция нейтрализации гальваностокков реализует электрокоагуляционный метод. Источником железа (II) при синтезе этого образца служил отработанный травильный раствор того же завода.

Гальваношлам без подогрева растворялся в концентрированной соляной кислоте. Затем растворы железа (III) и железа (II) смешивались в требуемом соотношении ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 3 : 2$ ). Получение суспензии магнитных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  коллоидного размера достигалось пептизацией смеси растворов добавлением 28%-ного гидроксида аммония. В качестве стабилизирующего вещества для осаждённых частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  использовалась олеиновая кислота, образующая в избытке гидроксида аммония после подогрева реакционной смеси до  $95^\circ\text{C}$  олеат аммония. Одновременно с олеиновой кислотой добавлялась дисперсионная среда магнитной жидкости – керосин (в соотношении керосин – олеиновая кислота 10 : 1). При дальнейшем нагревании аммонийная соль разлагается с превращением в нерастворимую в воде форму, в результате чего водная фаза выделяется и удаляется вместе с образовавшимся хлоридом аммония. Подогрев продолжается до тех пор, пока не испарится вся вода из органической дисперсионной среды, и температура реакционной массы не возрастет до  $130^\circ\text{C}$ .

Для проведения испытаний образцы готовились при следующем соотношении компонентов: 0,09 моля  $\text{Fe}^{3+}$  на 0,06 моля  $\text{Fe}^{2+}$  с 50 мл 28 %-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 50 мл керосина и 5 мл олеиновой кислоты.



На рисунке приведены полученные нами данные о намагниченности насыщения  $I_s$  ряда магнетитовых ферроколлоидов с керосином в качестве жидкости-носителя ( $C$  – объемная концентрация магнетита). Наряду с намагниченностью магнитной жидкости, полученной описанным выше способом (1), приводится намагниченность «чистых» образцов, полученных в лаборатории Ю.П. Грабовского в Краснодарском ВНИИГПИ (2), а также образца, описанного в вышеназванном патенте Великобритании (3). Помимо этого на нем приведены данные о намагниченности еще двух образцов, синтезированных нами тем же способом при использовании гальваношлама Ярославского судостроительного завода (4) и железосодержащего отхода металлургического производства (5). Как следует из рис., ферроколлоиды, полученные на основе железосодержащих отходов, обладают намагниченностью насыщения, близкой по величине аналогичному показателю магнитных жидкостей, изготовленных с использованием чистых компонентов.

Заметим, что ферроколлоиды, полученные этим способом, отличаются высокой стабильностью (эффектов старения не наблюдалось в течение 12 лет). Такая устойчивость может объясняться высокой монодисперсностью магнитной фазы, поскольку именно отсутствие крупных частиц определяет агрегативную устойчивость ферроколлоида.

Полученные на основе отходов производства магнитные жидкости использовались на Ярославском шинном заводе для экспресс-определения плотности резин, что основано на способности МЖ при взаимодействии с магнитным полем увеличивать свою «эффективную плотность».

Таким образом, предложена методика получения пригодного для промышленного использования ферроколлоида, полученного как продукта утилизации токсичных отходов гальванических производств. Важно отметить, что предложенная методика получения магнитных жидкостей способствует решению серьезной экологической проблемы, поскольку как в отечественном, так и в мировом производстве электрохимические методы обработки изделий распространены очень широко. Получаемый указанным методом ферроколлоид экономически выгоден, причем экономический эффект резко увеличивается при учете экологических затрат.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бек Р.Ю. Воздействие гальванотехнических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: Аналит. обзор, АН СССР, Сиб. отделение. ГПНТБ. – Новосибирск, Изд-во ГПНТБ СО АН СССР, 1991, 88 с.
2. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки. – Кишинев, Из-во Тица, 1986, 133 с.
3. Петрухно Л.А., Макаров В.М., Захарова И.Н., Шипилин А.М. Метод дефектоскопии поверхности. – Заводская лаборатория, № 11, 1988, с. 27-29.

## **ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

## РЕЗОНАНСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ КОНТУРЕ С ЯЧЕЙКОЙ ЗАПОЛНЕННОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

**Данилов М. И.**

Северо-Кавказский государственный технический университет  
355029, г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, Факс: (8652)95-68-08;

E-mail: owm@stv.runnet.ru

**Чуенкова И. Ю.**

Северо-Кавказский государственный технический университет  
355029, г. Ставрополь, проспект Кулакова 2,

**Кожевников В. М.**

Северо-Кавказский государственный технический университет  
355029, г. Ставрополь, проспект Кулакова, 2.



Данилов Максим Иванович студент 4 курса Сев-КавГТУ по специальности 190500. Имеет 1 научную публикацию.



Чуенкова Ирина Юрьевна окончила Ставропольский политехнический институт в 1975 году. С 1980 по 1988 год работала младшим научным сотрудником в педагогическом институте. С 1988 по настоящее время работает в Сев-КавГТУ, сначала в должности ассистента, а с 1994 года должности доцента кафедры ТОЭ. В 1990 году защитила кандидатскую диссертацию на соискания ученой степени кандидата технических наук по теме: "Разработка и применение эмульсий магнитных жидкостей". Имеет 48 научных публикаций, в том числе 5 статей, 3 авторских свидетельства на изобретение.



Кожевников Владимир Михайлович окончил Николаевский кораблестроительный институт. Защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата технических наук в 1986 году. Работает в СевКавГТУ с 1987 года. С 1997 года заведующий кафедрой ТОЭ СевКавГТУ. В 1999 году защитил диссертацию на соискание учёной степени доктора технических наук, в 2000 году присвоено учёное звание профессор. В настоящее время заведующий кафедры ТОЭ, д.т.н., профессор в СевКавГТУ. Автор более 100 научных работ. Область научных интересов – магнитные жидкости.

Известно, что резонансные явления могут возникать в последовательном, либо в параллельном колебательных контурах при условии совпадения по фазе входного напряжения и тока[1].

В работе использовался последовательный колебательный контур, состоящей из резистора  $R=30$  КОм, катушки индуктивности  $L=0.2$  Гн и конденсатора, представляющего собой две плоскопараллельные стеклянные пластины с односторонним проводящим покрытием  $\text{SnO}_2$ . Межэлектродное расстояние составляло 100 мкм, и было заполнено магнитной жидкостью. Параметры магнитной жидкости: концентрация твердой фазы (магнитит) 14%, плотность  $1,4$  г/см<sup>3</sup>, намагниченность насыщения  $M_s=34$  кА/м, несущая среда - керосин. Явление резонанса напряжений достигали путем изменения частоты входного сигнала. Амплитуда напряжения на входе, поддерживалась постоянной и равной 2,10 В. Ячейка с МЖ представляла собой нелинейный элемент, однако, рабочая точка находилась в линейной области вольт-амперной характеристики, снятой на резонансной частоте (рис. 1).

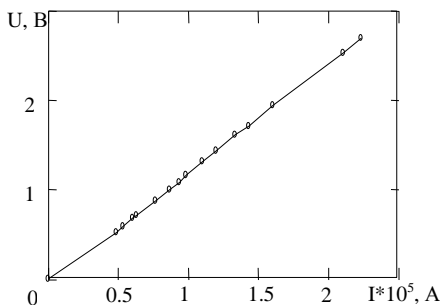


Рисунок 1. ВАХ Ячейки с МЖ на резонансной

В контуре контролировались: ток, напряжение на входе, частота. Режим резонанса напряжений определялся по максимальной величине тока, протекающего в контуре, и наступал при частоте  $f=26,853$  кГц. Затем на ячейку дополнительно подавалось постоянное поляризирующее напряжение и оценивалось его влияние на работу резонансного контура. Были сняты резонансные кривые (рис. 2) при отсутствии поляризирующего напряжения (рис. 2, кривая 1), а также при его воздействии (рис. 2, кривые 2, 3, 4, 5).

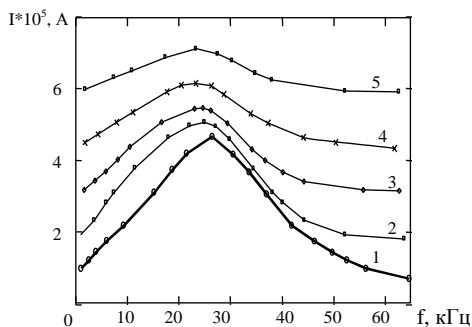


Рисунок 2. Резонансные кривые для: 1 -  $U_p=0$  В, 2 -  $U_p=5$  В, 3 -  $U_p=10$  В, 4 -  $U_p=15$  В, 5 -  $U_p=20$  В

Установлено, что действие дополнительного поляризующего напряжения сдвигало резонанс в область более низких частот (рис. 3), а также увеличивало полосу пропускания контура (рис. 4) и уменьшало его добротность (рис. 5).

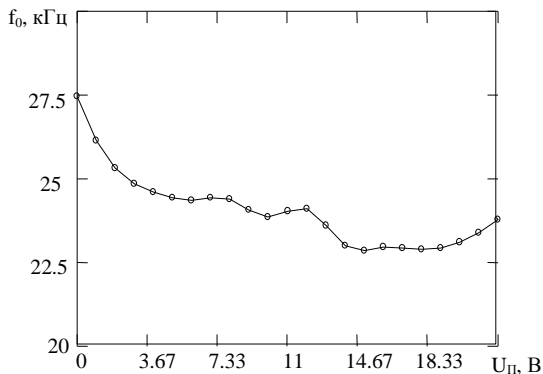


Рисунок 3. Изменение резонансной частоты от поляризующего напряжения

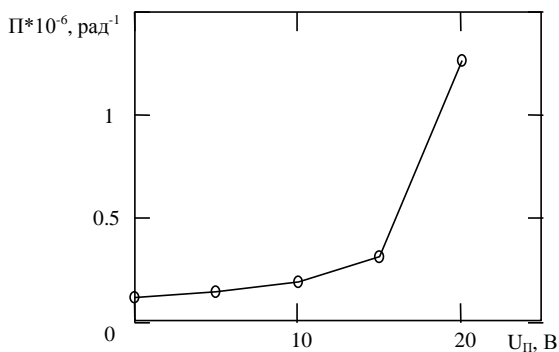


Рисунок 4. Изменение полосы пропускания от поляризующего напряжения

Полоса пропускания  $\Pi = \omega_B - \omega_H$  оценивалась как разность частот, при которых отношение тока к току в резонансе составляло:  $\frac{I_p}{I} = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Добротность контура определялась как отношение резонансной частоты к полосе пропускания  $Q = \frac{\omega_0}{\omega_B - \omega_H}$  и изменялась от  $Q=0.227$  до  $Q=0.019$ ;

характеристическое сопротивление, определяемое как  $\rho = \sqrt{\frac{L}{C}}$  в данных условиях оно изменялось от  $\rho=13,25$  кОм до  $\rho=11,611$  кОм.

Из условия равенства реактивных сопротивлений при резонансе была определена емкость ячейки, которая оказалась равной 1,3 нФ, и изменялась в зависимости от величины поляризующего напряжения (рис. 5).

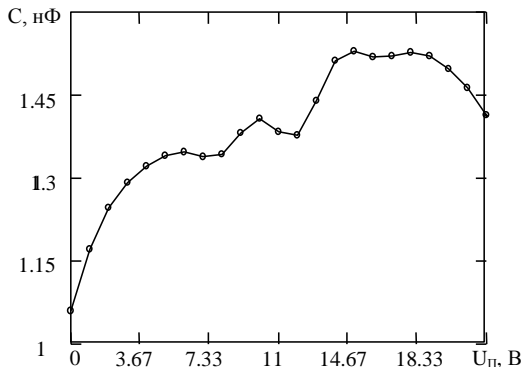


Рисунок 5. Изменение емкости ячейки с МЖ от поляризующего напряжения

Следует отметить, что характерная зависимость  $C=f(U_{п})$  совпадает с ранее полученной в работе [2]. Наблюдаемые два пика емкости (рис. 5) можно объяснить формированием приэлектродных структур в МЖ под воздействием поляризующего напряжения.

В отсутствии поляризующего напряжения емкость ячейки была изменена непосредственно с помощью прибора Е 7-8, который позволяет сделать это на частоте 1 кГц, и получена емкость  $C=1,048$  нФ, что удовлетворительно согласуется с полученными из эксперимента результатами.

Дополнительное воздействие магнитного поля напряженностью до 6 кА/м не изменяло режим резонанса указанного контура.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили получить управляемый резонансный колебательный контур с ячейкой, заполненной МЖ.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бессонов Л. А. Теоретические основы электротехники. М., Высшая школа, 1984. 539с.
2. Кожевников В. М., Морозова Т. Ф. Электрофизические параметры тонких слоев магнитной жидкости и ее компонентов. Сев-КавГТУ, сб. научн. тр. Секция Физико-химическая, вып. 3, , Ставрополь 1999, С. 60-66.

## МОДУЛЯЦИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИМПУЛЬСА НАМАГНИЧЕННОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

**Карелин А.В., Полунин В.М., Чернышова А.А.**

Курский государственный технический университет  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября 94. E-mail: [Alekworking@mail.ru](mailto:Alekworking@mail.ru)



Карелин Александр Валентинович окончил физико-математический факультет Курского государственного педагогического университета в 1999г. по специальности «физика и информатика». С 1999г. аспирант КГТУ. Имеет 3 научные публикации по акустическим свойствам магнитных жидкостей.



Чернышова Александра Александровна окончила физический факультет Ростовского государственного педагогического института в 1976 г., аспирантуру при ВоронежскомГТУ в 1986г. В 1994г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме «Ультразвуковая диагностика магнитожидкостных конструктивных элементов динамических устройств». Имеет 35 научных публикаций.

Изучение особенностей распространения ультразвуковых волн через намагниченную магнитную жидкость (МЖ) представляет значительный интерес, поскольку акустические исследования позволяют получить информацию о структурных изменениях в магнитном коллоиде, при этом не требуется оптическая прозрачность исследуемой среды [1-5].

В настоящей работе исследовались амплитуда и форма ультразвукового импульса, прошедшего через акустическую ячейку, заполненную МЖ, при длительном воздействии магнитного поля. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

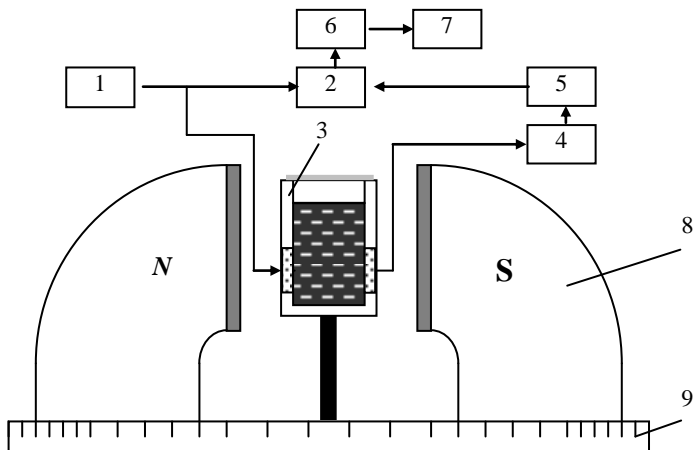


Рис. 1

С генератора 1 радиоимпульсы с частотой заполнения 6 МГц и частотой следования 4 кГц поступают на излучающий пьезоэлемент. Ультразвуковой импульс проходит через МЖ, заполняющую акустическую кювету 3, и преобразуется приемным пьезоэлементом в радиоимпульс. Далее радиоимпульс через аттенуатор 4 поступает на вход приемника супергетеродинного типа 5 и детектируется в нем. Полученные видеоимпульсы подаются на вход осциллографа 2. Осциллограммы снимаются цифровой видеокамерой 6 для последующей обработки на компьютере 7. Источником магнитного поля служит постоянный магнит 8, установленный на вращающейся платформе 9.

Исследуемые образцы представляют собой магнитные коллоиды, приготовленные на основе керосина. Дисперсной фазой в них является магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , стабилизатором служит олеиновая кислота. В таблице 1 приведены основные физические параметры образцов МЖ, использованных в эксперименте.

Таблица 1

Образец	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\varphi, \%$	$M_s, \text{кА/м}$
МЖ-1	1350	12,8	$64 \pm 1$
МЖ-2	1300	11,7	$50 \pm 1$

Где :  $\rho$  – плотность магнитного коллоида,  $\varphi$  – объемная концентрация твердой фазы,  $M_s$  – намагниченность насыщения,

Эксперимент проводился при температуре  $290 \pm 1$  К. Напряженность магнитного поля составляет 122 кА/м, начальный угол между вектором напряженности магнитного поля  $\vec{H}$  и волновым вектором  $\vec{k}$   $\mathcal{G} = 90^\circ$ .

В ходе эксперимента обнаружилось значительное уменьшение амплитуды ультразвукового импульса за время  $t \approx 30\text{-}35$  час. для МЖ-1, а для МЖ-2



это время составило 80-85 час., и немонотонный характер угловой зависимости  $\Delta\alpha$ , что в общих чертах согласуется с полученными данными в работе [4].

Дополнительное поглощение ультразвука связано с изменением структуры МЖ. Под влиянием магнитного поля образуются цепочечные агрегаты из феррочастиц. Звуковая волна при прохождении через дисперсную систему частично поглощается и рассеивается на агрегатах. Тот факт, что  $\Delta\alpha$  приближается к равновесному значению в течение нескольких суток, свидетельствует об относительно малой скорости процесса структурообразования.

Спустя  $t \approx 50$  час. (МЖ-1) и  $t \approx 150$  час. (МЖ-2) с момента начала эксперимента при дополнительном усилении сигнала в приемнике, обеспечиваемом регулировкой входного аттенюатора 4 (рис.1) для определенных углов  $\vartheta$  отчетливо наблюдается изменение формы видеоимпульса.

На рис.2 представлены осциллограммы прошедшего через МЖ-1 ультразвукового импульса (цена деления по Y 0,5 В/дел, по X - 5 мкс/дел). Для МЖ-2 осциллограммы имеют сходный характер.

В процессе вращения магнитного поля изменяется форма видеоимпульса, т.е. происходит управляемая модуляция ультразвукового импульса. На углах  $130^\circ$ - $155^\circ$  в средней части видеоимпульса появляется «провал», который вновь наблюдается на углах  $200^\circ$ - $230^\circ$ , однако, в первом случае «провал» перемещается справа – налево, а во втором в обратном направлении.

Следует отметить несколько особенностей обнаруженного эффекта: с уменьшением амплитуды зондирующего импульса в несколько раз, амплитуда принятого видеоимпульса так же уменьшается, сохраняя свою форму; при удалении кюветы из магнитного поля видеоимпульс принимает первоначальную форму, а амплитуда сигнала возрастает, хотя и не достигает первоначального уровня; многократное вращение магнитного поля приводит к восстановлению первоначальной формы и некоторому возрастанию амплитуды видеоимпульса, а спустя несколько суток «провал» появляется снова; восстановление первоначальной формы и амплитуды ультразвукового импульса достигается путем тщательного механического перемешивания МЖ.

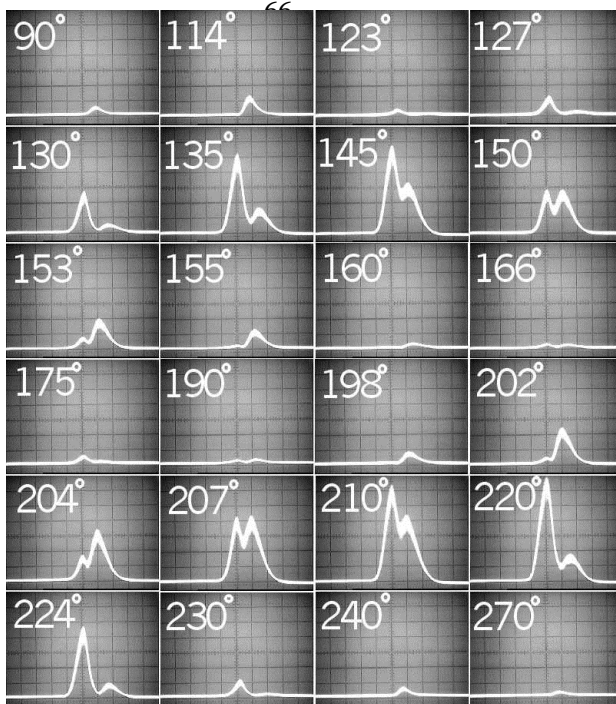


Рис. 2

Приведенные выше факты позволяют исключить «аппаратурное» происхождение модуляции наблюдаемого сигнала.

В одной из первых работ по данной теме [1] отмечался эффект появления «быстрого» импульса в намагниченной МЖ, происхождение которого, возможно, имеет ту же физическую природу.

### Выводы

1. Модуляция ультразвукового импульса, прошедшего через магнитную жидкость, длительное время находящуюся в однородном магнитном поле, по-видимому, связана с образованием специфической структуры из частиц феррофазы.
2. Эта структура наделена свойствами фильтра с изменяющейся в зависимости от угла между направлениями волнового вектора и напряженности магнитного поля частотной характеристикой.
3. Модуляция прошедшего импульса не позволяет описать полученные результаты на основе стандартной методики, применяемой при измерении коэффициента поглощения ультразвука.

4. Многократное вращение магнитного поля вокруг кюветы с магнитной жидкостью приводит, по-видимому, к постепенному разрушению образовавшейся структуры.
5. Восстановление первоначальной амплитуды ультразвукового импульса достигается при тщательном механическом перемешивании жидкости.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полунин В.М. Акустические эффекты в неэлектропроводных магнитных жидкостях: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. ЛЛГУ, 1989.
2. Полунин В.М., Чернышова А.А. Об объемной вязкости магнитной жидкости // Магнитная гидродинамика, 1983 №1. С. 29-32.
3. Аксенова Т.И. Ультразвуковое зондирование структуры концентрированной магнитной жидкости: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Курск, КГТУ, 1998.
4. Соколов В.В. Ультразвук и динамические свойства магнитных жидкостей: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. М. МПУ, 1997.
5. Надворецкий В.В. Поглощение ультразвука в магнитных жидкостях: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М. МГАПИ, 1999.

## ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ В МАГНИТОЖИДКОСТНОМ ИНЕРТНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

**Полунин В.М., Пауков В.М., Карпова Г.В., Зубарев Е.К.**

Курский государственный технический университет

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, E-mail: pro\_sci@kstu.kursk.ru



Полунин Вячеслав Михайлович окончил физический факультет ЛГУ в 1964г. С 1964 по 1967 г.г. – зав. лабораторией “физика моря” в ДВГУ, с 1967 по 1970 г.г. аспирант ЛГУ. С 1974 г. по настоящее время работает в КГТУ, с 1981 г. зав. кафедрой физики. В 1990 г. в Уч. Совете ЛГУ защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. В 1991 г. присвоено уч. звание профессор кафедры физики. Автор более 160 научных публикаций, под его руководством защитили кандидатские диссертации 6 аспирантов. Является зам. Председателя диссертационного совета, Председатель регионального отделения РАО.



Пауков Владимир Митрофанович окончил физико-математический факультет Курского государственного педагогического института в 1989 г. С 1991 по 1995 гг. аспирант КГТУ. В настоящее время работает зав. лабораторией кафедры физики КГТУ. Занимается исследованием физических свойств источников упругих колебаний на основе магнитных жидкостей. Является соавтором 18 научных публикаций



Карпова Галина Вячеславовна окончила физико-математический факультет Курского педагогического университета в 1996 г. В настоящее время обучается в аспирантуре КГТУ по тематике, посвященной магнитоупругим свойствам магнитных жидкостей, является соавтором 12 научных публикаций, участницей международных Плеских конференций по магнитным жидкостям.



Зубарев Евгений Кузьмич, окончил Курский государственный педагогический институт в 1966 году по специальности английский язык и начал работать ассистентом кафедры иностранных языков в Курском политехническом институте. В настоящее время работает старшим преподавателем Курского государственного университета (КГТУ). За время работы много уделял внимания подготовке студентов и аспирантов к защите дипломных и аспирантских работ на английском языке. Является соавтором 6 научных публикаций.

Магнитная жидкость (МЖ) в большинстве устройств, в которых она является активным элементом, частично или полностью заполняет какую-либо полость, находящуюся в магнитном поле. При этом используется не только сильные магнитные свойства МЖ, но и ее высокая текучесть. Так, капля МЖ может совершать колебания вдоль оси цилиндрического канала или в кольце-

вом зазоре, как, например, в магнитожидкостных герметезаторах. Поэтому актуальным является вопрос о диссипации механической энергии при колебательном движении намагниченной МЖ[1].

Экспериментальные исследования колебательной системы, в которой магнитожидкостный инертный элемент подпружинен газовой полостью и упругостью пондеромоторного типа, проводились на установке, схематически изображенной на рис. 1.

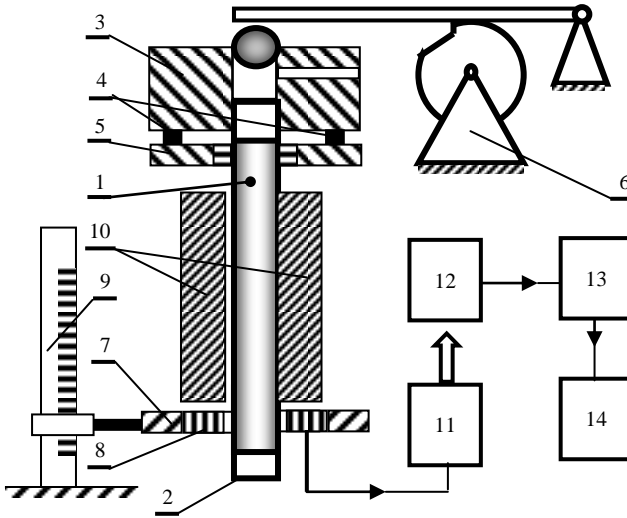


Рис.1

МЖ 1 частично заполняет стеклянную трубку с запаянным дном 2 (диаметр трубки – 1,36 см) и при этом перекрывает газовую полость у основания трубки. Трубка зафиксирована в держателе 3, опирающемся при помощи резиновых амортизаторов 4 на платформу 5. Ударный механизм 6 выводит столбик МЖ из положения равновесия. Кольцевой магнит 7 стабилизирует нижнюю поверхность столбика жидкости. Внутри кольцевого магнита вмонтирована катушка индуктивности 8, на которой при колебаниях МЖ наводится переменная ЭДС. Система магнит – катушка индуктивности жестко связана с кинематическим блоком катетометра 9. Для намагничивания жидкости в направлении, перпендикулярном к оси трубки применяются магнитные пластинки 10. Длина пластинки 8,5 см, напряженность поля в зазоре 52 кА/м. С катушки индуктивности электромагнитный импульс поступает на вход осциллографа 11. Изображение осциллограммы снимается телевизионной камерой 12 и через TV-тюнер 13 поступает в компьютер 14 для последующей обработки и анализа.

В эксперименте использовалась МЖ, приготовленная по стандартной методике на основе магнетита и керосина. Физические параметры исследуемых магнитных коллоидов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Образец	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\eta$ , Па·с
МЖ-1	1630	$11,6 \cdot 10^{-3}$
МЖ-2	1440	$8,3 \cdot 10^{-3}$

На экран компьютера выводится осциллограмма затухающего колебания, по которой при помощи программы Corel DRAW, определяются частота и амплитуда колебаний  $A$ . На рис. 2 представлены результаты измерений относительной амплитуды  $A_0/A$  в зависимости от числа периодов колебаний  $n$  (МЖ-2). По наклону полученной прямой рассчитывается  $\beta$ . Погрешность измерения  $\nu$  и  $\beta$  указанным методом составляет соответственно 3 и 10 %.

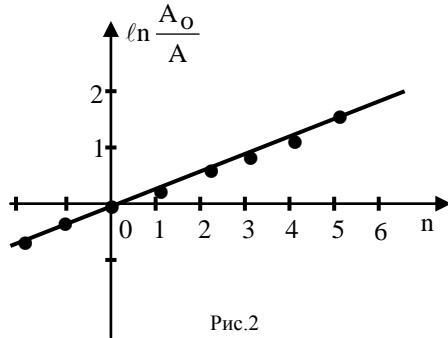


Рис.2

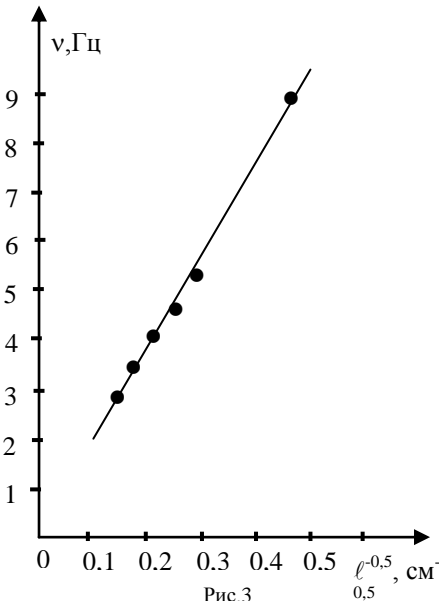


Рис.3

Зависимость  $\nu$  от  $1/\sqrt{\ell}$

( $\ell$  — длина столбика жидкости), полученная для МЖ-1, показана на рис.3. Экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямую, что согласуется с моделью колебательной системы, инертным элементом которой является МЖ [1].

Возвратно-поступательное перемещение вязкой капли внутри трубки может быть описано двумя известными моделями — Пуазейля и Гельм-гольца [2].

Модель Пуазейля применима при условии

$$2\lambda' > \pi \cdot d,$$

где  $\lambda' = 2\sqrt{\pi\eta/\nu\rho}$  — длина вязкой волны. Для коэффици-

ента затухания эта модель даёт выражение, в котором отсутствует зависимость от частоты:

$$\beta_p = \frac{16\eta}{\rho \cdot d^2}$$

В нашем же случае предпочтение следует отдать модели Гельмгольца, поскольку выполнено требование малости длины вязкой волны:  $\pi d / 2\lambda' > 10$ . Согласно этой модели коэффициент затухания рассчитывается по формуле:

$$\beta_T = \frac{2}{d} \sqrt{\frac{\pi v \eta}{\rho}}$$

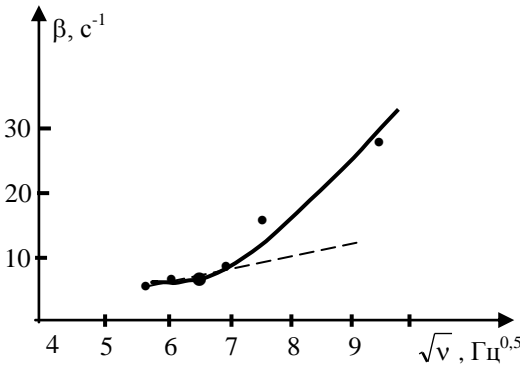


Рис.4

нитожидкостная пробка, герметично запирающая газонаполненный сосуд, подпружинена газовой полостью и упругостью пондеромоторного типа

Опытные данные для  $\beta$  на два порядка превосходят  $\beta'$  и на порядок -  $\beta_T$ .

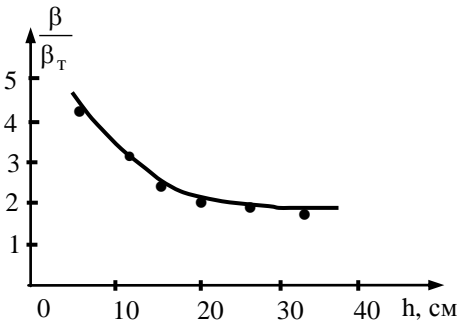


Рис.5

На рис.4 приводится экспериментальная зависимость  $\beta$  от  $\sqrt{\nu}$  для МЖ-2, которая только в нижней части исследуемого диапазона частот аппроксимируется прямой (пунктир).

В таблице 2 приведены результаты измерения коэффициента затухания  $\beta$  колебаний системы, в которой массивная маг-

нитожидаемости измерений наблюдается возрастание коэффициента затухания с частотой, хотя пропорциональность  $\beta \sim \sqrt{\nu}$  в условиях опыта не подтверждается. Как видно из рис. 5, на котором представлены данные для МЖ-2 стабилизация отношения  $\beta/\beta_T$  наблюдается при высоте столбика МЖ, превышающей  $\approx 20$  см.

Таблица 2.

$\nu, \Gamma\text{ц}$	28	29	35	37	40	49	63	190	310
$\beta, \text{с}^{-1}$	10	10	20	22	26	28	45	70	100
$\beta/\sqrt{\nu}, \text{с}^{-1/2}$	1,9	1,9	3,4	3,6	4,1	4	5,7	5	6
$\beta_{\text{т}}, \text{с}^{-1}$	2,7	3,8	3,0	3,1	3,3	3,6	4,1	7,9	10

Таким образом, модель Гельмгольца можно рассматривать в качестве исходной для создания более адекватной теоретической модели формирования диссипативных свойств исследуемой колебательной системы.

Все описанные выше опыты проводились в отсутствии магнитного поля. На рис. 6 показана зависимость коэффициента затухания  $\beta$  от времени  $t$  нахождения жидкости (МЖ-2) в магнитном поле. Эта зависимость свидетельствует о наличии “медленных” процессов перестройки структуры магнитного коллоида под влиянием магнитного поля.

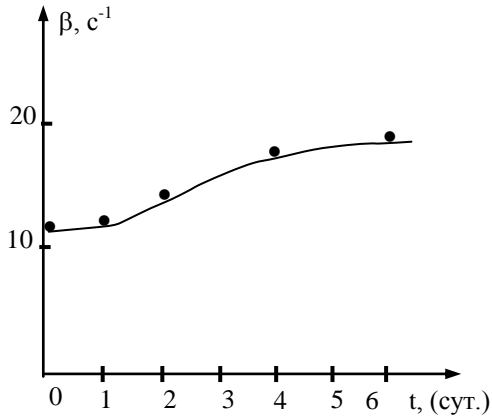


Рис.6

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карпова Г.В. и др. Экспериментальное исследование воздушно - магнитожидкостно-го резонатора// Акуст. журн. 2002. Т.48, №3, с 364 – 367.
2. Ржевкин С.Н. Курс лекций по теории звука. М. : Изд – во МГУ, 1960. 336 с.



## ПРИМЕНЕНИЕ СКРЕЩЕННЫХ ПОЛЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**Пшеничников А.Ф.**

Институт механики сплошных сред УрО РАН,  
614013, Пермь, ул. Королева, 1, [pshenichnikov@icmm.ru](mailto:pshenichnikov@icmm.ru)

**Пирожков Б.И.**

Пермский государственный университет,  
614990, Пермь, ул. Букирева, 15, [pirozhkov@psu.ru](mailto:pirozhkov@psu.ru)

**Федоренко А.А.**

Пермский государственный университет,  
614990, Пермь, ул. Букирева, 15, [fedorenko@psu.ru](mailto:fedorenko@psu.ru)

Поведение магнитной жидкости в скрещенных постоянном и переменном магнитных полях исследовалось в работах [1-4]. Измерительная катушка наматывается на цилиндрический образец, ось которого совпадает с направлением постоянного поля  $H_0$ . Слабое переменное поле  $h=h_0 \cos \omega t$  перпендикулярно  $H_0$ . В катушке возникает ЭДС с удвоенной частотой. Характерной особенностью эксперимента является немонотонное изменение сигнала с увеличением напряженности подмагничивающего поля (эффект Прокопиу). Из опытов можно получить информацию о дисперсном составе коллоидных частиц, интенсивности межчастичных взаимодействий и кинетике агрегирования. Ниже излагается подход, позволяющий применить метод скрещенных полей к концентрированным полидисперсным жидкостям, в квазистационарном приближении ( $\omega \tau \ll 1$ ,  $\tau$  – время релаксации намагниченности), и приводятся новые экспериментальные данные для ферроколлоидов.

При включении постоянного и переменного магнитных полей вектор суммарного поля  $H$  совершает колебания в вертикальной плоскости (рис. 1). Такие же колебания совершает и вектор намагниченности  $M$ , совпадающий по направлению с  $H$  на низких частотах. Хотя проекция поля на ось  $z$  постоянна и равна  $H_0$ , соответствующая проекция намагниченности  $M_z$  колеблется со временем на удвоенной частоте вследствие нелинейной зависимости  $M=M(H)$ . Эти колебания и индуцируют ЭДС  $E$  в измерительной катушке:

$$E = \mu_0 N S \frac{\partial M_z}{\partial t},$$
 где  $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$  Гн/м,  $S$  – площадь поперечного сечения образца,  $N$  – количество витков измерительной катушки. Как видно из рис. 1,

$$M_z = M(H) \frac{H_0}{H}, \quad H = \sqrt{H_0^2 + h_1^2 \cos^2 \omega t}, \quad \frac{\partial M_z}{\partial t} = \frac{\omega H_0 h_1^2}{2H^2} \left( \frac{M}{H} - \frac{\partial M}{\partial H} \right) \sin 2\omega t, \quad (1)$$

где  $h_1$  – амплитуда переменной составляющей поля внутри образца. Прямое измерение  $h_1$  практически невозможно, необходимо перейти к измеряемой величине – амплитуде внешнего поля  $h_0$ , связанной с  $h_1$  через размагничивающий фактор  $\kappa_2$ :

$$h_1 = h_0 - \kappa_2 M_{\perp} = \frac{h_0 H}{H + \kappa_2 M}, \quad (2)$$

где  $M_{\perp}$  – ортогональная оси  $z$  составляющая намагниченности. С учетом уравнений (1), (2) и известного значения размагничивающего фактора для круглого цилиндрического образца  $k_2=0.5$  получаем следующее уравнение для ЭДС в измерительной катушке:

$$E = \frac{2\mu_0 N S \omega h_0^2 H}{(2H + M)^2} \left( \frac{M}{H} - \frac{\partial M}{\partial H} \right) \sin 2\omega t. \quad (3)$$

Для описания квазиравновесной намагниченности  $M(H)$  вполне подходит модифицированная модель эффективного поля [5, 6]. В рамках этого приближения эффективное поле, действующее на коллоидную частицу, полагается линейно зависящим от концентрации частиц, т.е. от ланжевеновской намагниченности  $M_L(H)$ . По сравнению со среднесферической моделью [7, 8] это приближение обеспечивает примерно такую же точность аппроксимации экспериментальных кривых намагничивания, но существенно упрощает расчет. По сравнению с теорией возмущений [9, 10] используемое нами приближение обеспечивает более высокую точность. Следуя [5, 6], запишем:

$$M(H) = n \int_0^{\infty} m(x) L(\xi_e) f(x) dx, \quad (4)$$

$$M_L(H) = n \int_0^{\infty} m(x) L(\xi) f(x) dx, \quad (5)$$

$\xi_e = \mu_0 m(3H + M_L) / 3kT$ ,  $\xi = \mu_0 mH / kT$ . Здесь  $x$  – диаметр магнитного ядра коллоидной частицы,  $m$  – ее магнитный момент,  $n$  – числовая плотность частиц,  $f(x)$  – плотность распределения частиц по размерам,  $L(\xi) = \text{cth} \xi - 1/\xi$  – функция Ланжевена. Формулы (4),(5) хорошо описывают равновесную намагниченность реальных ферроколлоидов в широком диапазоне температур и концентраций магнитной фазы. В качестве функции распределения частиц по размерам мы применили логарифмически нормальное распределение:

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(x/x_0)}{2\sigma^2}\right], \quad (6)$$

где  $x_0$ ,  $\sigma$  – параметры, подлежащие определению из экспериментальных данных. Выражение для моментов  $x$  произвольного порядка  $q$  следует

непосредственно из (6):  $\langle x^q \rangle = x_0^q \exp\left[\frac{q^2 \sigma^2}{2}\right]$ .

На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость ЭДС сигнала, от напряженности постоянного поля при малых переменных полях. Рассматривался

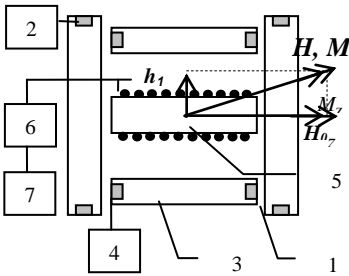


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1, 2 – корпуса и обмотки катушек Гельмгольца постоянного поля, 3, 4 – то же для катушек переменного поля, 5 – измерительная катушка, 6 – селективный усилитель, 7 – вольтметр

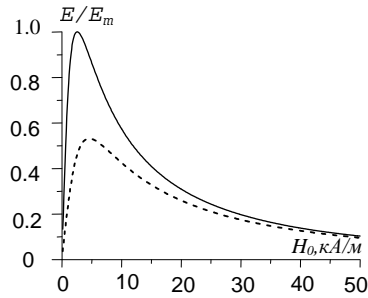


Рис. 2. Нормированный сигнал в измерительной катушке в зависимости от постоянной составляющей поля.

Сплошная линия соответствует формулам (3) – (6) при  $M_{\infty} = 50$  кА/м, пунктир – разбавленным растворам

модельный концентрированный ферроколлоид с намагниченностью насыщения 50 кА/м и шириной распределения  $\Delta=0.3$ . (Под шириной распределения будем понимать квадратный корень из дисперсии, отнесенный к среднему диаметру частиц.) Для логнормального распределения  $\Delta=\exp(\sigma^2)-1$ . Выбранные значения параметров типичны для магнетитовых коллоидов. Величина ЭДС отнесена к ее максимуму значению, чтобы исключить из рассмотрения все факторы, кроме концентрации магнитной фазы и дисперсного состава частиц. Расхождение между сплошной и пунктирной линиями отражает влияние межчастичных взаимодействий и размагничивающего фактора. Межчастичные магнитодипольные взаимодействия увеличивают кривизну линии  $M(H)$  и величину сигнала. Действие размагничивающего фактора обратное, т.к. он уменьшает амплитуду зондирующего поля согласно формуле (2). В целом же в слабых ( $\xi \ll 1$ ) и умеренных ( $\xi \sim 1$ ) полях сигнал увеличивается примерно в два раза.

Разбавленные растворы позволяют наглядно продемонстрировать влияние полидисперсности частиц на величину сигнала. Для таких растворов  $\chi \ll 1$  и межчастичными взаимодействиями можно пренебречь. Размагничивающие поля также незначительны, поэтому  $h_1 \approx h_0$ . Раскладывая функцию Ланжевена в ряд по аргументу, слабых полей получим из (1) и (5):

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = \frac{n \omega h_0^2 H_0}{45} \left( \frac{\mu_0}{kT} \right)^3 \langle m^4 \rangle \sin 2\omega t. \quad (7)$$

В слабых полях ЭДС в измерительной катушке растет линейно с увеличением подмагничивающего поля и квадратично - с ростом зондирующего поля. Особого внимания заслуживает очень сильная зависимость сигнала от размера частиц. Форма коллоидной частицы близка к сферической, ее магнитный момент  $m = \pi M_s \bar{x}^3/6$ , где  $M_s$  – намагниченность насыщения материала частицы. Как видно

из (7), вклад отдельных фракций в результирующий сигнал пропорционален четвертой степени магнитного момента или двенадцатой (!) степени диаметра, основной вклад в сигнал вносят крупнодисперсные фракции.

В предшествующих работах характерные размеры коллоидных частиц определялись по положению максимума на кривой  $E=f(H_0)$ . В концентрированных растворах этот максимум хорошо виден, и его положение определяется достаточно точно (см. например, рис. 2). Как было показано в [2], в случае монодисперсного коллоида максимуму всегда соответствует одно и то же значение параметра Ланжевена  $\xi^*=1.93$ . Однако реальные ферроколлоиды полидисперсны, и величина  $\xi^*$  оказывается зависящей от ширины распределения частиц по размерам. Сказанное иллюстрируется графиком на рис. 3, где приведена зависимость значения  $\xi^*$  от относительной ширины распределения  $\Delta$ . Параметр Ланжевена определен через среднее значение магнитного момента. График получен прямым расчетом ЭДС по уравнениям (3)–(6) для разбавленных растворов. Как видно из рисунка, при ширине распределения  $\Delta \approx 0.3\text{--}0.4$ , характерной для реальных ферроколлоидов, величина  $\xi^*$  уменьшается примерно на порядок по сравнению с гипотетическим монодисперсным раствором. Игнорирование этого обстоятельства может привести к завышенному на порядок значению магнитного момента частиц и ошибочному выводу о существовании в растворе многочастичных агрегатов.

Схема измерительной ячейки изображена на рис. 1 и мало отличается от схемы, использовавшейся в [2–4]. Постоянное и переменное магнитные поля создавались двумя парами скрещенных катушек Гельмгольца. Круглая плексигласовая ампула с магнитной жидкостью имела внутренний диаметр 8.8 мм и длину 67 мм. При такой геометрии образца продольный размагничивающий фактор был достаточно мал ( $\kappa_1 = 0.0086$ ), и его влияние на постоянную составляющую поля внутри образца можно было не учитывать. Поверх плексигласовой ампулы 1 наматывалась измерительная катушка, содержащая  $N=4000$  витков медного провода. опыты проводились на фиксированной частоте 30 Гц. Так как характерное время релаксации  $\tau$  магнитных моментов в ферроколлоидах имеет порядок  $10^{-5}\text{--}10^{-6}$  с, условие квазиравновесности ( $\omega \tau \ll 1$ ) выполнялось с большим запасом. Наводимая в катушке ЭДС подавалась на вход селективного усилителя, а затем на вольтметр переменного тока типа В7-38.

В качестве рабочей жидкости использовались коллоидные растворы магнетита в декане. Все образцы имели одинаковую намагниченность насыщения (20 кА/м) и отличались только дисперсным составом частиц. Параметры логнормального распределения  $x_0$  и  $\sigma$  определялись из экспериментальной кривой намагничивания с введением поправок на магнитодипольные взаимодействия по методике, описанной в [5]. Межчастичные взаимодействия учитывались в рамках модифицированной модели эффективного поля. Для измерения намагниченности образцов использовался пермеаметр на инфранизких частотах. Начальная восприимчивость измерялась мостом взаимной индуктивности. Начальная восприимчивость  $\chi$  (в единицах СИ), средний магнитный момент  $\langle m \rangle$ , средний диаметр магнитного ядра частиц  $\langle x \rangle$  и относительная ширина распределения  $\Delta$  использовавшихся образцов приведены в таблице.

Физические параметры образцов

No	$\chi$	$\langle m \rangle, 10^{-19} \text{ A м}^2$	$\langle x \rangle, \text{ нм}$	$\Delta$
1	1.73	1.88	7.6	0.45
2	2.90	3.61	9.7	0.41
3	1.20	2.65	9.5	0.27
4	0.64	1.12	6.8	0.36

Результаты квазистатических измерений представлены на рис. 4 (точки). Сплошными линиями изображены результаты расчета по формулам (3)–(6). Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов в таблице. Наблюдается вполне удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными сигналами на начальном и конечном участках кривых. Это согласие, однако, было достигнуто ценой введения еще одного параметра – максимального размера частиц, присутствующих в образцах и определяющего верхний предел интегрирования в формулах (4), (5). Введение  $x_m$  кажется нам вполне разумным, так как самые крупные частицы должны выпадать в осадок. Фактически эта процедура означает замену обычного логнормального распределения усеченным. Заметим, что такая же процедура использовалась в [8] при анализе экспериментальных результатов по двойному лучепреломлению (ДЛП) в магнитных жидкостях. Оба эти эффекта (ДЛП и эффект Прокопиу) имеют общую особенность: они формируются самой крупнодисперсной фракцией, достоверная информация о которой не может быть получена ни гранулометрическим анализом, ни электронным микроскопом. Предположение об отсутствии в ферроколлоидах частиц с диаметрами магнитных ядер  $x > 20\text{--}30$  нм приводит к количественному согласию экспериментальных и расчетных данных в области слабых и сильных полей. Образование агрегатов с некомпенсированными магнитными моментами может эффективно изменить распределение частиц по размерам и существенно повлиять на величину сигнала,

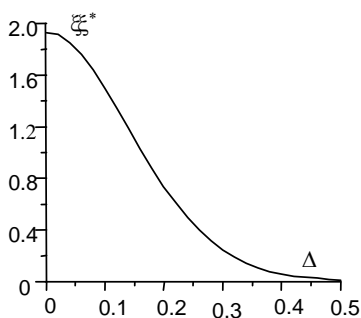


Рис. 3. Положение максимума на кривой  $E=f(x)$  в зависимости от ширины логнормального распределения

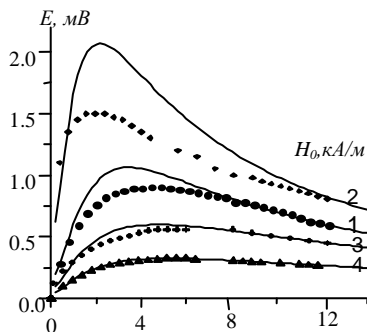


Рис. 4. ЭДС в измерительной катушке в зависимости от постоянной составляющей магнитного поля для образцов № 1-4. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет по формулам (3) – (6)

что может служить причиной рассогласования экспериментальных и теоретических результатов в области сильных полей.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 02-03-33003) и при частичной финансовой поддержке из средств Гранта PE-009-0 Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (АФГИР).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Luca E., Cotaе C., Calugari G.H.* Rev. Roum. Phys. 23, 1173 (1978).
2. *Пирожков Б.И., Шлюмис М.И.* IV Всесоюзная конференция по магнитным жидкостям: Тез. докл. Иваново, 2, 35 (1985).
3. *Пирожков Б.И.* Изв. АН СССР. Сер. Физ. 51, 1088 (1987).
4. *Пирожков Б.И., Афанасьев С.А.* Вестн. Перм. ун-та. Физика. Вып.4, 113 (1998).
5. *Pshenichnikov A. F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V.* J. Magn. Magn. Mater. 161, 94 (1996).
6. *Pshenichnikov A. F., Mekhonoshin V.V.* J. Magn. Magn. Mater. 213, 357 (2000).
7. *Пиеничников А.Ф., Силаев В.А., Авдеева Л.А.* В кн.: Приборы и методы измерения физических параметров ферроколлоидов. Свердловск. УрО РАН. 3 (1991).
8. *Бузмаков В.М., Пиеничников А.Ф.* Коллоид. журн. 63, 3 (2001).
9. *Buevich Yu. A., Ivanov A.O.* Physica A. 190, N3-4, 276 (1992).
10. *Иванов А.О.* Магнитная гидродинамика. №4, 39 (1992).

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРИЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ КАК ЭЛЕКТРОАКТИВНОЙ СРЕДЫ

### **Чеканов В.В.**

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;

E-mail: [fmf@stavs.ru](mailto:fmf@stavs.ru)

### **Кандаурова Н.В.**

Ставропольский кооперативный институт Белгородского университета  
потребительской кооперации

355012, г. Ставрополь, ул. Голенева, 36. Факс: (8652)266220.

### **Бондаренко Е.А.**

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;

E-mail: [fmf@stavs.ru](mailto:fmf@stavs.ru)



Чеканов Владимир Васильевич в 1986 г. защитил докторскую диссертацию «Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в магнитных коллоидах». В настоящее время является профессором кафедры общей физики, научным руководителем научной школы «Физика магнитных жидкостей» в СГУ. Имеет более 200 научных публикаций, 30 авторских свидетельств на изобретения и 1 патент. Руководитель гранта по программе «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» (№ УР.01.01.069.) Является членом двух докторских Диссертационных Советов.



Кандаурова Наталья Владимировна в 2000 г. защитила докторскую диссертацию «Приповерхностные и межфазные явления в магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях и их техническое применение». Заведующая кафедрой ИСИТ СКИ БУПК. Имеет 3 авторских свидетельства на изобретения, 2 патента и 60 публикаций. Исполнитель гранта № УР.01.01.069.



Бондаренко Елена Александровна окончила СГПИ в 1990 году. В 2001 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на тему: «Формирование многослойной структуры магнитной жидкости в приэлектродной области». В настоящее время работает доцентом кафедры общей физики СГУ. Автор 24 научных работ, имеет 2 патента на изобретение. Исполнитель гранта № УР.01.01.069.

Более детальное, чем аксиоматическое, описание автоволновых процессов основано на динамических моделях активных сред в виде дифференциальных уравнений в частных производных параболического типа.

Многие явления описываются теорией самоорганизации в рамках единых моделей, математически выражающихся нелинейными кинетическими уравнениями диффузионного типа:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D\Delta u, \quad (1)$$

здесь  $u$  – набор физических переменных, определяющих нелинейную кинетику автоволн в отсутствие диффузии,  $D$  – матрица коэффициентов диффузии [1].

В настоящей работе обсуждается возможный механизм автоволнового процесса, наблюдающегося в плоскопараллельной ячейке с магнитной жидкостью в электрическом поле.

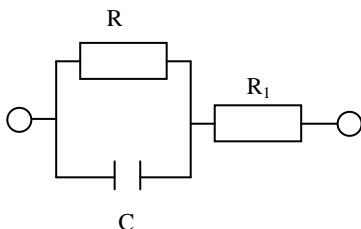


Рис. 1

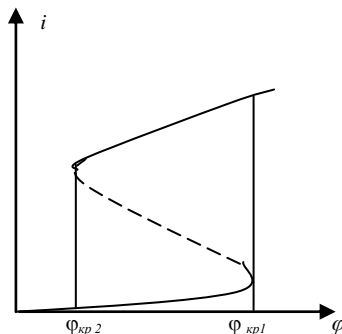


Рис. 2. Вид вольт-амперной характеристики

Эквивалентная схема приповерхностного слоя имеет вид представленный на рисунке 1. С учётом того, что при определённой напряжённости сопротивление слоя, прилегающего к электроду, резко изменяется, представим упрощённую вольт-амперную характеристику слоя 1 в виде (рис. 2):

Тогда схема ячейки с учётом распределённой ёмкости и сопротивления может быть изображена – рис. 3:

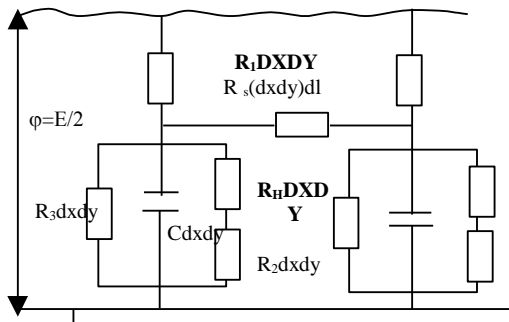


Рис. 3. Эквивалентная схема приэлектродного слоя



$2R_1$  – сопротивление магнитной жидкости в объеме ячейки между приповерхностными слоями у электродов, отнесенное к единице площади электродов:  $R_H=0$  при  $\varphi_{кр1}$ ,  $R_H=\infty$  при  $\varphi=\varphi_{кр2}$ , где  $R_H$  играет роль ключа, который замыкается при достижении потенциала в середине ячейки  $\varphi_{кр1}$  и размыкается, когда напряжение (потенциал) в середине ячейки уменьшается до  $\varphi_{кр2}$ .

Т.е. конденсатор С (его емкость отнесена к единице площади электродов, как и у сопротивлений  $R_3$  и  $R_2$ ) заряжается при разомкнутом ( $R_H=\infty$ ) и разряжается при замкнутом ( $R_H=0$ ) ключе. Решение соответственных уравнений Кирхгофа дает зависимость плотности тока смещения на «пластине» С:

$$j_{зар} = \frac{R_1 + R_3}{R_1 R_3} \left( \frac{ER_1}{2(R_1 + R_3)} - \varphi_{кр2} \right) e^{-\frac{t}{\theta_1}} \quad (2)$$

для  $0 < t < \tau_1$  заряд конденсатора

$$j_{разр} = -\varphi_{кр1} \frac{R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_2 R_3}{R_1 R_2 R_3} e^{-\frac{t - \tau_1}{\theta_2}}, \quad (3)$$

для  $\tau_1 < t < \tau_2$  разряд конденсатора,

$\tau_1$  – время заряда конденсатора от  $\varphi_{кр2}$  до  $\varphi_{кр1}$  ( $R_H$  – разомкнут)

$\tau_2$  – время разряда конденсатора от  $\varphi_{кр1}$  до  $\varphi_{кр2}$  ( $R_H$  замкнут).

В соотношениях (2,3)  $E$  – е.д.с. источника,

$$\theta_1 = \frac{R_1 R_3}{R_1 + R_3} C, \quad \theta_2 = \frac{R_1 R_2 R_3}{R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_2 R_3} C,$$

В линейном приближении для  $\varphi_{кр1} \ll E/2$

$$\tau_1 = \theta_1 \ln \frac{\varphi_{кр2}}{\varphi_{кр1}}; \quad \tau_2 = \theta_2 \ln \frac{\varphi_{кр2}}{\varphi_{кр1}}. \quad (4)$$

В автоволновых процессах принято называть  $\tau_1$  – временем рефрактерности,  $\tau_2$  – временем возбуждения, период автоволнового процесса  $\tau = \tau_1 + \tau_2$ .

Естественно предположить, что автоколебания в элементарных ячейках происходят в первый период времени не синхронно. Заряд конденсатора и потенциал «пластин» конденсатора соседних ячеек неодинаковы, поэтому возможно возникновение тока вдоль пластины – назовем его «поверхностным током» через сопротивление  $R_S$  ( $dx dy$ ), а заряд единицы поверхности – плотностью поверхностного заряда –  $\rho_S$ .

Запишем уравнение закона сохранения поверхностного заряда:

$$-\frac{\partial q_S}{\partial t} = \int_S \frac{\partial \rho_S}{\partial t} dS = \int_S \bar{j}_1 d\bar{S} + \int_S \bar{j}_2 d\bar{S} + \int_l \bar{j}_{xl} d\bar{l} \quad (5)$$

$\bar{j}_1$  – плотность тока проводимости, направленного перпендикулярно к электродам ;  
 $\bar{j}_2$  – плотность тока, связанная с накоплением объемного заряда вблизи электрода,

$\bar{j}_{xl}$  – плотность поверхностного тока вдоль пластин конденсатора.

В дифференциальной форме (5) может быть записано следующим образом:

$$-\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = j_1 + j_2 + \operatorname{div}_s j_s,$$

где  $\operatorname{div}_s j_s = \frac{\partial j_{sx}}{\partial x} + \frac{\partial j_{sy}}{\partial y}$  – поверхностная дивергенция плотности тока  $j_s$  – параллельно электродам.

Используя для одномерного случая закон Ома  $j_s = \sigma_s E_x$ ,  $E_x = -\frac{\partial \varphi_c}{\partial x}$ ,  $C = \frac{\partial \rho_s}{\partial \varphi_c}$  и, учитывая плотность поверхностного тока, связанного с градиентом концентрации  $n_i$  ионов  $i$ -го типа, несущего заряд  $q_i$  имеем:

$$-\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = j_1 + j_2 - \frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma_s(x) \frac{\partial \rho_s}{C(x) \partial x} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x} D_i(x) \frac{\partial n_i q}{\partial x} \right) \quad (6)$$

В общем случае проводимость и коэффициенты диффузии в неоднородной по этим параметрам вдоль осей  $OX$  и  $OY$  среде, например в магнитном поле, являются тензорными величинами. Допустим, что магнитное поле направлено вдоль оси  $OX$ . Тогда уравнение (6) примет вид:

$$-\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = j_1 + j_2 - \frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma_{sxx}(x, y) \frac{\partial \rho_s}{C(x, y) \partial x} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x} D_{iyy}(x, y) \frac{\partial n_i q}{\partial x} \right) -$$

$$-\frac{\partial}{\partial y} \left( \sigma_{syy}(x, y) \frac{\partial \rho_s}{C(x, y) \partial y} + \sum_i \frac{\partial}{\partial y} D_{iyy}(x, y) \frac{\partial n_i q}{\partial y} \right)$$

$\sigma_{sxx}(x, y)$  и  $\sigma_{syy}(x, y)$  – компоненты тензора проводимости,

$D_{ixx}(x, y)$  и  $D_{iyy}(x, y)$  – компоненты тензора коэффициентов диффузии заряженных частиц  $i$ -го типа.

В частном случае считаем  $C(x)$ ,  $\sigma_s(x)$  - функциями координаты  $x$ ;  $D_i(x)$  – коэффициенты диффузии заряженных частиц  $i$ -го типа.

Если диффузионный ток, связанный с градиентом концентрации в (6) гораздо меньше тока, обусловленного разностью потенциалов на  $R_s$ , и  $C$  и  $\sigma_s$  не зависят от координат, то для двумерной системы

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -(j_1 + j_2) + D \left( \frac{\partial^2 \rho_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho_s}{\partial y^2} \right) \quad (7)$$

где  $D = \frac{\sigma_s}{C}$ .

То есть получено известное уравнение, описывающее автоволны в разных средах, аналогичное (1). Объёмный заряд однозначно связан с концен-

трацией в приповерхностном слое, поэтому (7) описывает концентрационные автоволны, наблюдаемые в эксперименте.

В связи с аналогией уравнений (1) и (7), ячейка с магнитной жидкостью может служить физической моделью процессов, наблюдающихся в различных активных средах: нервном аксоне, для двумерного случая – в мышце сердца, в распределенном диоде с туннельным переходом (диод Есаки), диоде с джозефсовским переходом. С ее помощью можно моделировать процессы в упомянутых системах: переходные процессы, дифракцию волн на неоднородностях, фибрилляцию сердечной мышцы и другие.

Работа выполнена при поддержке программы «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» (грант № УР.01.01.069.)

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рабинович М.И., Трубецков Д.И. Введение в теорию колебаний и волн: Учебное пособие. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 432 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЖ В ПРИЭЛЕКТРОДНОЙ ОБЛАСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

**Чеканов В.В., Кандаурова Н.В., Мараховский А.С.**

Ставропольский кооперативный институт  
Белгородского университета потребительской кооперации  
355012, г.Ставрополь, ул.Голенева 36, факс (8652)270520



Мараховский Александр Сергеевич окончил в 1995г. Северо-Кавказский государственный технический университет, поступил в аспирантуру по специальности «Приборы и методы измерения электрических и магнитных величин» 1996-2000г. Является ассистентом, кафедры Естественнонаучных дисциплин Ставропольского кооперативного института. Имеет 25 публикаций.

За последнее время начали появляться работы [1-4], свидетельствующие о формировании в приэлектродной области МЖ (магнетит в керосине) под действием электрического поля структуры, состоящей из слоев с различной концентрацией магнетита. Фиксируемая толщина слоев данной структуры варьируется от нескольких нанометров до микрометра в зависимости от чувствительности применяемого метода измерения, параметров МЖ и величины напряженности внешнего электрического поля.

В данной работе представлены результаты, свидетельствующие о формировании слоистой структуры в приэлектродной области МЖ под действием электрического поля. Результаты получены путем анализа отражательной способности электрофорезного индикатора [5], на электродах которого создавалась разность потенциалов.

Для измерений отражательной способности была сконструирована электрофоретическая ячейка, представляющая собой кювету (рис.1), состоящую из стекла с напыленным на него прозрачным проводящим покрытием (электродом) и противоэлектрода. Между электродами находилась МЖ. Расстояние между электродами можно было изменять в зависимости от условий эксперимента. Для устранения засветки от поверхности ячейки были применены призмы, разделенные непрозрачной перегородкой. Оптический контакт призм со стеклом осуществлялся с помощью глицерина.

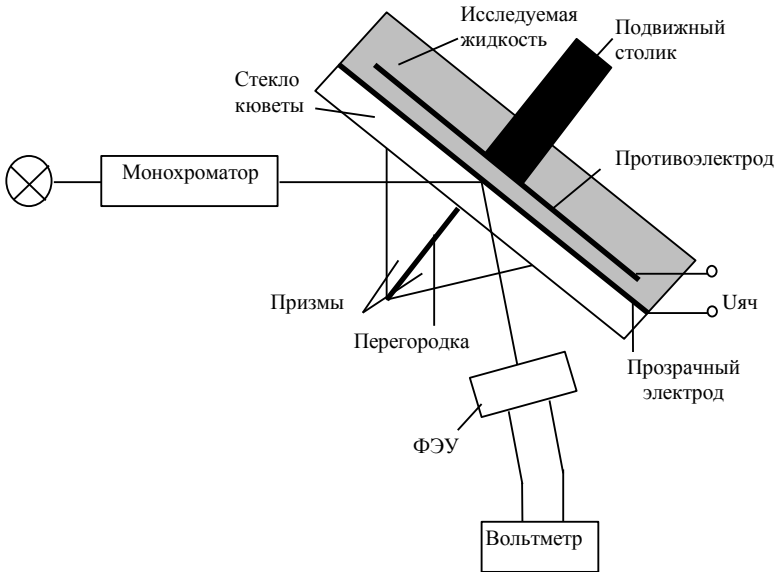


Рис.1. Схема экспериментальной установки по измерению отражательной способности.

Свет, прошедший через призму и стекло, интерферировал от прозрачного электрода. Интерференционная картина зависела от показателя преломления стекла ячейки, оптических характеристик прозрачного электрода и МЖ, а также длины волны и угла падения излучения.

Угол падения излучения определялся геометрическими размерами призм. В экспериментах луч направлялся перпендикулярно внешней поверхности призмы, причем нормальность падения луча на грань призмы можно было контролировать по отраженному от этой грани свету, что способствовало быстрой и надежной установке луча на один и тот же угол падения в различных экспериментах.

Отражательная способность  $R$  является результатом косвенного эксперимента и рассчитывалась по формуле

$$R = I/I_0$$

где  $I$  - интенсивность светового потока отраженного от границы стекло-жидкость,  $I_0$  - интенсивность светового потока отраженного от границы стекло-воздух при условии, что свет падает под углом при котором происходит полное внутреннее отражение.

Экспериментальные данные отражательной способности ячейки с различными концентрациями МЖ при расстоянии между электродами 5.00мм, показаны на рисунках 2.а,б,в,г.

Для всех концентраций МЖ участвующих в эксперименте с увеличением напряжения наблюдается уменьшение правого максимума  $R(\lambda)$  и рост лево-

го до наступления конвективной неустойчивости. Особенностью такой динамики по сравнению с изменением  $R(\lambda)$  для различных концентраций МЖ является смещение правого максимума в сторону больших длин волн. Данная картина хорошо наблюдается для малых концентраций МЖ в электрическом поле (0,3%, 2%, 12%). Этот факт свидетельствует о том, что изменение отражательной способности электрофоретической ячейки с МЖ в электрическом поле не всегда можно описать простым изменением концентрации магнетита.

Смещение правого максимума  $R(\lambda)$  в сторону больших длин волн при малых напряжениях говорит о том, что происходит дополнительная интерференция на слое в приэлектродной области. Оптические параметры этого слоя можно оценить путем математического анализа отражательной способности ячейки в зависимости от показателя преломления образовавшейся структуры.

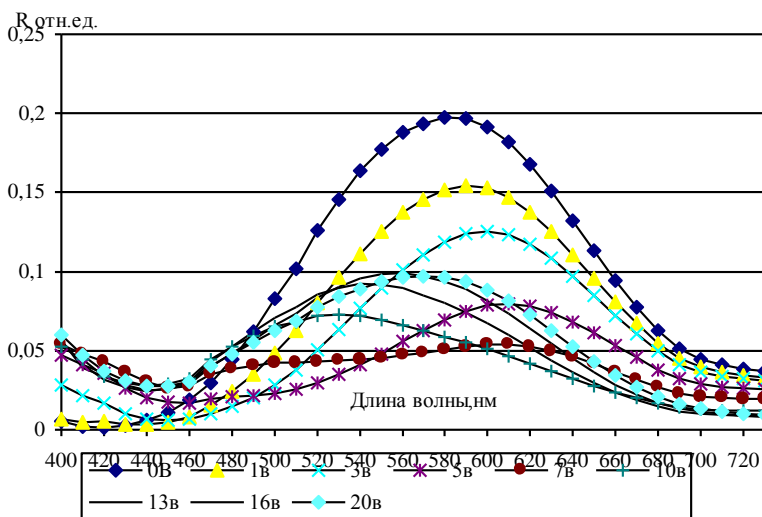


Рис.2. а. Отражательная способность ячейки с прозрачным электродом и МЖ0,3% для различных напряжений Уяч.

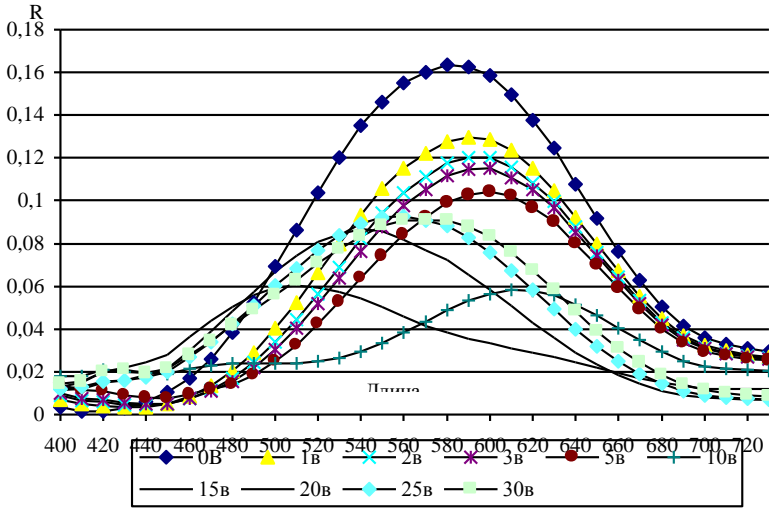


Рис.2. б. Отражательная способность ячейки с прозрачным электродом и МЖ2% для различных напряжений Уяч.

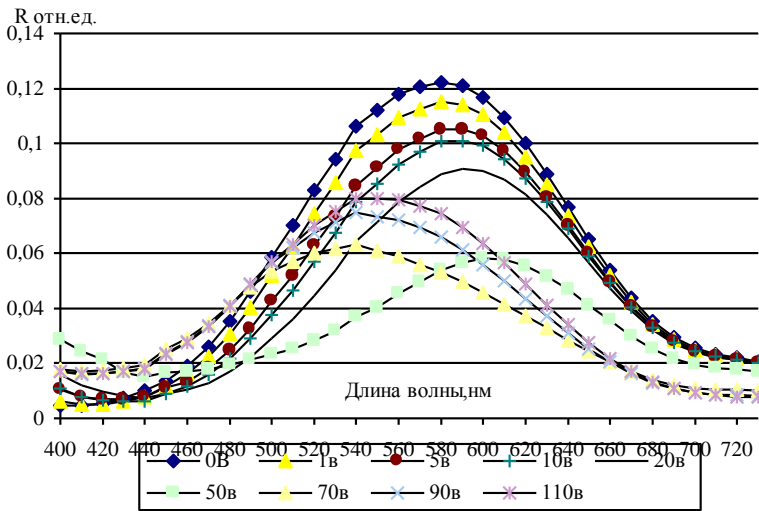


Рис.2. в. Отражательная способность ячейки с прозрачным электродом и МЖ12% для различных напряжений Уяч.

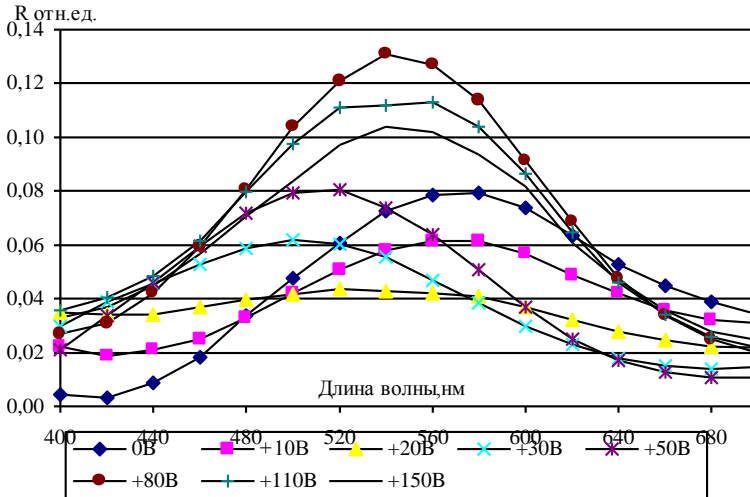


Рис.2. г. Отражательная способность ячейки с прозрачным электродом и МЖ25% для различных напряжений Uяч.

Математическое моделирование процесса образования слоя показало, что в приэлектродной области ячейки образуется слой частиц, действительная часть показателя преломления которых больше, чем у среды в объеме. Именно такая ситуация вызывает сдвиг максимума  $R(\lambda)$  в сторону больших длин волн. Следовательно, с уверенностью можно предположить, что под влиянием электрического поля частицы начинают перемещаться к электроду и там образуют некий слой, который изменяет интерференционную картину.

Несколько иначе ведет себя отражательная способность ячейки с 25%-ой МЖ в электрическом поле. Практически не наблюдается сдвига правого максимума в сторону больших длин волн, тогда как левый максимум в своем стремлении ввысь опережает спектр  $R(\lambda)$  без напряжения, чего не наблюдается с менее концентрированными МЖ. Отсутствие сдвига правого максимума в сторону больших длин волн можно объяснить большим рассеянием образующегося слоя в приэлектродной области, оно не дает проинтерферировать излучению от двух границ слоя. С помощью моделирования было установлено, что увеличение отражательной способности, наблюдаемое на рис.2.г. под действием электрического поля можно обеспечить двумя способами - это увеличением значения показателя преломления МЖ, а также появлением слоя низкоконцентрированной МЖ в приэлектродной области.

Оба предположения имеют право на существование, хотя экспериментально измеренный максимум спектра  $R(\lambda)$  для пасты находится на уровне 0,08, а в электрическом поле максимум 25%-ой МЖ достигает значения 0,13 (рис.2.г). Поэтому первое предположение кажется менее правдоподобным, т.к. с трудом



допускается ситуация с появлением высококонцентрированного слоя магнетита у поверхности электрода, концентрация которого выше, чем у пасты.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чеканов В.В., Бутенко А.А., Ларионов Ю.Л., Никитин Л.В., Тулинов А.А. Исследование поверхностных и объёмных свойств магнитной жидкости. // Известия АН СССР. Серия Физическая. – т.55.- №6, 1991. – С.1141-1148.
2. Чеканов В.В., Мараховский А.С., Ерин К.В. Концентрационная зависимость оптических параметров магнитной жидкости// Сб.науч.трудов. Серия «Физико-химическая».Северо-Кавказский гос.тех.ун-т.Ставрополь.-1999.-Вып.3.-с.83-90.
3. Мараховский А.С., Халуповский М.Д. Вывод рекуррентной формулы для отражательной способности многослойной структуры с поглощающими слоями для ТЕ и ТМ-волны, падающей под углом к нормали // Вестник СГУ. Вып.20. Ставрополь, 1999.
4. Чеканов В.В., Кандаурова Н.В., Мараховский А.С. Накопление и анализ данных отражательной способности электрофорезного индикатора с использованием автоматизированной установки под управлением ЭВМ//. III Всероссийский симпозиум. Математическое моделирование и компьютерные технологии. Том 3. Кисловодск. 1999г.
5. Чеканов В.В. Электрофорезный индикатор, А.С.СССР, №1591065, 1990.

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЛИПСА ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ОТРАЖЕНИИ СВЕТА ОТ МНОГОСЛОЙНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ С МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

### Чеканов В.В.

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;  
E-mail: [fmf@stavsru](mailto:fmf@stavsru)

### Падалка В.В.

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;  
E-mail: [fmf@stavsru](mailto:fmf@stavsru)

### Бондаренко Е.А.

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;  
E-mail: [fmf@stavsru](mailto:fmf@stavsru)



Чеканов Владимир Васильевич в 1986 г. защитил докторскую диссертацию «Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в магнитных коллоидах». В настоящее время является профессором кафедры общей физики, научным руководителем научной школы «Физика магнитных жидкостей» в СГУ. Имеет более 200 научных публикаций, 30 авторских свидетельств на изобретения и 1 патент. Руководитель гранта по программе «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» (№ УР.01.01.069.) Является членом двух докторских Диссертационных Советов.



Падалка Виталий Васильевич окончил СГПИ в 1970 году. Работает в СГПИ, а затем СГУ, с 1971 г. В 1976-1979 гг. аспирант кафедры теоретической физики МГПИ им. В.И. Ленина. В 1988 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме «Ориентационные и кинетические процессы в магнитных коллоидах при воздействии внешних полей». С 1990 г. избран доцентом кафедры общей физики СГУ. С 1993 г. является деканом физико-математического факультета СГУ. Автор более 60 научных работ.



Бондаренко Елена Александровна окончила СГПИ в 1990 году. В 2001 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на тему: «Формирование многослойной структуры магнитной жидкости в приэлектродном слое». В настоящее время работает доцентом кафедры общей физики СГУ. Автор 24 научных работ, имеет 2 патента на изобретение. Исполнитель гранта № УР.01.01.069.

При изучении оптических свойств магнитных жидкостей (МЖ) обнаружен ряд интересных эффектов: двойное лучепреломление в магнитном и электрическом полях, а также эффект взаимной компенсации двойного лучепреломления в скрещенных электрическом и магнитном полях; дифракционное, анизотропное и квазиупругое рассеяние света; изменение отражения света в тонких слоях, находящихся между двумя прозрачными проводящими покрытиями и т.д.

Эллипсометрические методы широко применяются для проведения измерений на тонких пленках. Целью данной работы является изучение влияния электрического и магнитного полей на поляризацию света, отраженного от многослойной структуры, содержащей тонкий слой МЖ (~30 мкм) с объемной концентрацией  $\varphi \sim 0,1$ , находящейся между двумя стеклами с прозрачными проводящими электродами.

Схема экспериментальной установки для определения эллипсометрических параметров отраженного света аналогична описанной в работе [1]. Отличие состоит в возможности приложения постоянного, синусоидального и импульсного напряжений на электроды ячейки, а также наложения внешнего магнитного поля на ячейку. При приложении напряжения порядка 5-15 В на электроды ячейки происходит изменение эллипса поляризации отраженного света, что фиксируется поворотом компенсатора (пластинка в  $\lambda/4$ ) на угол порядка 2-3°. С точностью до  $\pm 0,1^\circ$  угол поворота поляризатора остается постоянным. На эллипсометрические характеристики поляризованного излучения существенным образом влияют параметры многослойной структуры с МЖ в приэлектродном слое, образующаяся при наложении внешнего электрического или магнитного полей, зафиксированное изменение может быть объяснено образованием вблизи поверхности электрода слоистой структуры магнитной жидкости. Структурообразование подтверждается также экспериментами по электроотражению от границы раздела прозрачный электрод – слой магнитной жидкости. Импульсное включение напряжения на ячейку позволило определить время релаксационных процессов структурообразования в тонком слое МЖ, которое для указанных напряжений имеет порядок 0,1-0,2 с. Подача синусоидального напряжения с частотой 0,1-15 Гц и уменьшение интенсивности прошедшего на ФЭУ света практически до нуля при частотах 10-15 Гц свидетельствует о правильности определения времени релаксационных процессов при подаче прямоугольных однополярных импульсов. Полученные времена находятся в согласии с результатами, полученными при определении времен образования слоистой структуры магнитной жидкости методом электроотражения. При помещении ячейки в однородное постоянное магнитное поле с напряженностью порядка 500 Э также зафиксирован поворот эллипса поляризации на угол порядка 3°.

На основе проведенного комплексного изучения оптических свойств приповерхностной с электродом области ячейки с магнитной жидкостью можно заключить, что в электрическом поле концентрация магнетита вблизи электродов порядка 25 – 30 %; зависимость времени образования слоя от величины обратной значению равновесной концентрации дисперсной фазы для напряжений из рассматриваемого диапазона, для концентраций порядка

$10^{-5} - 10^{-3}$  аппроксимируется линейной функцией. Для концентраций порядка  $10^{-2} - 10^{-1}$  – полиномом 2 степени с ошибкой не более 10 %.

Будем считать, что изменение показателя преломления магнитной жидкости в приэлектродной области под действием электрического поля происходит вследствие изменения концентрации магнетита в этой области от равновесного значения до  $\varphi \approx 30$  об. %. Причиной этого могут быть различные процессы, такие как, электрофорез, диполофорез, диффузия частиц, в слабых электрических полях – химическая реакция жидкости с электродом, в сильных полях – электроконвекция и другие нелинейные эффекты.

Процесс движения частицы дисперсной фазы магнитной жидкости является марковским и может быть описан с помощью уравнения Фоккера – Планка. Для монодисперсных систем уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial A(x,t) \cdot n}{\partial x} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 B(x,t) \cdot n}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Введем понятие потока частиц  $S = \frac{\partial n}{\partial t} \cdot \partial x$ . Он складывается из систематического потока  $An$ , где  $A$  – скорость систематического движения в точке  $x$  и в момент  $t$ , и из диффузионного потока -  $\frac{1}{2} \frac{\partial Bn}{\partial x}$ , где  $B/2$  – коэффициент

диффузии  $D$ . Считая, что  $A$  и  $D$  не зависят от  $x$  и  $t$ ,  $S = -A \cdot n + \frac{D \cdot \partial n}{\partial x}$ . Для марковских систем скорость систематического движения определяется отношением систематической силы к силе трения

$$\bar{A} = \frac{\bar{F}_s}{3 \cdot \pi \cdot d \cdot \eta}, \quad \bar{F}_s = \bar{F}_T + \bar{F}_A + \bar{F}_h + \bar{F}_q + \bar{F}_{df}, \quad (2)$$

здесь  $F_T$  – сила тяжести,  $F_A$  – сила Архимеда,  $F_h$  – сила электрогидростатического выталкивания,  $F_q$  – сила Кулона, действующая на заряженную частицу в однородном электрическом поле,  $F_{df}$  – сила, действующая на индуцированный дипольный момент частицы в неоднородном электрическом поле.

Для магнитной жидкости на основе керосина с частицами магнетита размером порядка  $\approx 10$  нм оценки показывают, что неоднородностью концентрации по высоте в нашем случае можно пренебречь.

Сила  $F_h$ , представляя собой аналог архимедовой выталкивающей силы. Она обусловлена полем гидростатических давлений, имеющих в электризованной жидкости, и направлена от электрода.  $F_h$  равна по величине силе, действующей со стороны локального электрического поля на заряд объема жидкости, вытесненного частицей. Если заряд частицы  $q_p$  больше, чем заряд этого объема жидкости  $q_L$ ,  $F_q/F_h = q_p/q_L > 1$ , то движение частицы происходит в сторону действия силы Кулона, то есть к электроду. В остальных случаях частица движется от электрода или покоится. Заряд частицы по [2] может быть определен по формуле:

$$q_p = 12 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{\sqrt{c^+} - \sqrt{c^-}}{\sqrt{c^+} + \sqrt{c^-}} \cdot E, \quad (3)$$

где  $c^+$ ,  $c^-$  - концентрации положительных и отрицательных ионов жидкости – носителя. Заряд жидкости в объеме частицы будет определяться –

$$q_L = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3 \cdot F \cdot c_0^\pm, \quad (4)$$

где  $c_0^\pm$  - равновесная концентрация ионов. И тогда отношение  $F_q/F_h$  для частиц радиуса порядка  $10^{-7}$  м и жидкостей с проводимостями  $10^{-14}$  (Ом·м)<sup>-1</sup> составляет величину около  $10^4$  при полях порядка  $10^5$  В/м. Таким образом, электрогидростатическая сила пренебрежимо мала по сравнению с кулоновской и поэтому частица будет двигаться под действием электрического поля в прикатодной половине ячейки к катоду, в прианодной – к аноду.

Сила  $F_{df} = (d \cdot \nabla) \cdot E$ , действует на индуцированный дипольный момент частицы  $d$  в неоднородном поле вблизи электродов.

Оценки величины индуцированного дипольного момента для жидкостей с концентрацией магнетита  $10^{-3} - 10^1$  об. %,  $\varepsilon \cong 2$ , напряженности внешнего поля порядка  $10^5$  В/м дают величину порядка  $10^{-27}$  Кл·м. Максимальное значение градиента напряженности –  $10^9 \div 10^{10}$  В/м<sup>2</sup>. Максимальное значение силы  $F_{df} \approx 10^{-17} - 10^{-18}$  Н. Игнорирование действия этой силы обуславливается малым вкладом диполофореза по сравнению с «двойным электрофорезом»

$$\frac{3 \cdot E^2 \cdot a^2}{a^3 \cdot \text{grad} E^2} \gg 1. \quad (5)$$

Таким образом, пренебрегая действием сил  $F_w$ ,  $F_m$ ,  $F_{hw}$ ,  $F_{df}$  для скорости систематического потока получаем выражение:

$$A = \frac{q \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a}. \quad (6)$$

Подставив в это выражение значение  $q = 10^{-20} \div 10^{-19}$  Кл, оцененное по формуле (3) для максимального значения отношения концентраций носителей заряда, равного 1, получаем  $A = 4,25 \cdot 10^{-6}$  м/с.

Функцию  $\frac{\partial n}{\partial x}$  определяем, решая задачу изменения концентрации, при условии поддержания постоянной концентрации на границе  $n_{rp} = 0$  [3].

$$\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{n_p}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)}{\sqrt{Dt}}, \quad (7)$$

где  $n_p$  – значение равновесной концентрации в начальный момент времени. С другой стороны поток будет равен скорости образования вблизи электрода слоя толщиной  $\Delta x$  с концентрацией  $n_0 \cong 0,3$ . Считая диффузионный поток одинаковым для различных полярностей электрода и подставляя  $A$  в уравнение потока получили значение  $D \frac{\partial n}{\partial x} = 1,33 \cdot 10^{-6}$  м/с, это соответствует градиенту концентрации порядка  $10^5$ . Выравнивание концентрации за счет диффузии при таких условиях будет происходить в течении  $t \cong 10^{-3}$  с. Экспериментально же мы наблюдаем изменение концентрации за 0,1-0,2 секунды. Следовательно, диффузионное движение частиц не объясняет описанное явление.

Однако, квадратичная зависимость времени образования многослойной структуры от концентрации, может быть объяснена диффузионным механизмом движения частиц в электрическом поле. Это указывает на то, что нельзя пренебрегать диффузионным членом в уравнении Фоккера – Планка при расчете потока частиц.

Таким образом, можно утверждать следующее. Если в момент включения поля, частиц находящихся в приэлектродной области недостаточно ( $\varphi_0 \cong 10^{-3} - 10^{-2}$  об. %) для образования слоя концентрации 0,3, то происходит «подкачка» поляризованных внешним полем частиц из объема жидкости за счет диффузии. В объемном заряде, локализованном в приэлектродной области, частицы заряжаются и движутся к электроду вследствие электрофореза. Для МЖ концентрацией порядка 0,02 – 0,13 основную роль в образовании слоистой структуры играет электрофорез.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чеканов В.В., Мараховский А.С., Ерин К.В. Концентрационная зависимость оптических параметров магнитной жидкости. //Сб. науч. трудов. Серия «Физико-химическая». Северо-Кавказский гос. тех. ун-т. Ставрополь. – 1999. – Вып. 3. С. 83-90
2. Духин С. С., Эстрела-Льопис В. Р., Жолковский Э. К. –Электроповерхностные явления и электрокоагуляция. Киев: Наукова думка, 1985. – 288 с. 122
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика - М.: Наука, 1982. - 740 с.

## СИНХРОНИЗАЦИЯ АВТОВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

### Чеканов В.В.

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;  
E-mail: [fmf@stavs.ru](mailto:fmf@stavs.ru)

### Кандаурова Н.В.

Ставропольский кооперативный институт Белгородского университета  
потребительской кооперации  
355012, г. Ставрополь, ул. Голенева, 36. Факс: (8652)266220.

### Бондаренко Е.А.

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;  
E-mail: [fmf@stavs.ru](mailto:fmf@stavs.ru)



Чеканов Владимир Васильевич в 1986 г. защитил докторскую диссертацию «Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в магнитных коллоидах». В настоящее время является профессором кафедры общей физики, научным руководителем научной школы «Физика магнитных жидкостей» в СГУ. Имеет более 200 научных публикаций, 30 авторских свидетельств на изобретения и 1 патент. Руководитель гранта по программе «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» (№ УР.01.01.069). Является членом двух докторских Диссертационных Советов.



Кандаурова Наталья Владимировна в 2000 г. защитила докторскую диссертацию «Приповерхностные и межфазные явления в магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях и их техническое применение». Заведующая кафедры информатики СКИ БУПК. Имеет 3 авторских свидетельства на изобретения, 2 патента и 60 публикаций. Исполнитель гранта № УР.01.01.069.



Бондаренко Елена Александровна окончила СГУ в 1990 году. В 2001 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на тему: «Формирование многослойной структуры магнитной жидкости в приэлектродной области». В настоящее время работает доцентом кафедры общей физики СГУ. Автор 24 научных работ, имеет 2 патента на изобретение. Исполнитель гранта № УР.01.01.069.

В последние годы широкое внимание привлекли эксперименты по исследованию самоорганизующихся систем и в частности автоволновых явлений в активных (возбудимых) средах.

Объекты, в которых наблюдаются явления самоорганизации, объединяют характерные черты: 1) наличие активной нелинейной среды, волновой процесс в которой сохраняет свои характеристики постоянными за счёт распределённого в среде источника энергии; 2) основные характеристики процесса – период, длина волны, скорость распространения, амплитуда и форма – в установившемся режиме не зависят от начальных и граничных условий.

Уникальным объектом для изучения самоорганизации являются автоволны в магнитной жидкости, обнаруженные в плоско параллельной ячейке с прозрачными электродами, заполненной магнитной жидкостью типа «магнетит в керосине». Толщина слоя магнитной жидкости – порядка 100 мкм, концентрация дисперсной фазы – порядка 10 об. %.

При подаче управляющего напряжения  $1 \div 10$  В, между электродами электрофоретической ячейки, в которую помещена коллоидная система, оптические свойства лицевой панели и прозрачного электрода остаются неизменными, а показатели преломления и поглощения коллоидной суспензии на границе с прозрачным электродом изменяются из-за электрофореза частиц дисперсной фазы комплексный показатель преломления которых отличен от комплексного показателя преломления дисперсионной среды. Это ведёт к изменению отражательной способности для данной длины волны, а при освещении светом с широким спектром длин волн – к изменению спектра отражённого света [1].

Существует два типа математического описания автоволновых процессов. Одно из них максимально простое, но позволяющее легко проследить «грубые» свойства автоволновых вихрей, волновых картин и т.д. Такое описание основано на аксиоматических моделях активных сред и впервые было предложено Н. Винером [2]. С помощью аксиоматической модели было предсказано образование спирали при огибании волной препятствия, существование ревербератора.

Образующийся приэлектродный слой представляет собой высококонцентрированный слой малой проводимости. При напряжении  $U \cong 10 - 15$  В и внешнем сопротивлении  $R_1$  порядка 1-30 МОм этот слой становится неустойчивым, возникают периодические возмущения. С течением времени наблюдается внутренняя синхронизация и в ячейке возникают автоколебания тока, сопровождающиеся автоколебаниями оптического отклика от границы раздела слой магнитной жидкости – проводящий электрод. При включении поля, наблюдается всплеск интенсивности отраженного света и резкое увеличение тока через ячейку, которое затем уменьшается по кривой, близкой к экспоненте, синхронно с уменьшением отражательной способности. Время установления автоколебательного режима порядка 2 секунд. На рисунке 1 представлены осциллограммы автоколебаний тока и отраженного от ячейки света в установившемся режиме. Как видно из рисунка, автоколебания тока и оптического отклика происходят синфазно. Амплитуда колебаний оптического сигнала составляет порядка 30 % от постоянной составляющей при наложении внешнего



поля. Период автоколебаний состоит из времени рефрактерности  $\tau_1 = t_3 - t_2$  и времени возбуждения  $\tau_2 = t_2 - t_1$  и составляет величину порядка 0,7 с. Экспериментально получено: увеличение внешнего напряжения при неизменном внешнем по отношению к ячейке сопротивлении  $R_1$  приводит к уменьшению периода автоколебаний на 10 % за счет уменьшения времени рефрактерности. Увеличение сопротивления  $R_1$  в 10 раз при постоянном напряжении на ячейке приводит к уменьшению амплитуды колебаний тока от 20 % до 2 % от постоянной составляющей. Период колебаний, тем не менее, остается прежним. Из этого можно заключить, что параметры автоколебаний в предложенной схеме зависят только от свойств ячейки с магнитной жидкостью. А приэлектродный слой магнитной жидкости является электроактивной средой.

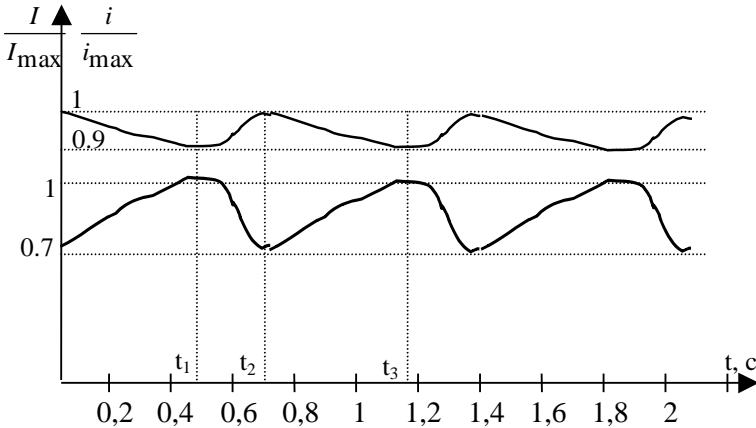


Рис. 1. Схематическое изображение осциллограммы автоколебаний тока (—) и интенсивности отраженного света (—)

При напряжении  $\cong 10 - 15 B$  (без внешнего сопротивления), слой также становится неустойчивым, на поверхности электрод-жидкость возникают периодические возмущения с характерными действующими центрами (рис. 2а), которые через 30-50 секунд синхронизируются и на поверхности наблюдаются автоволны (рис. 2б). Область, элементы которой работают в автоколебательном режиме, может служить источником периодически расходящихся концентрических волн возбуждения, т.е. пейсмекером (рис. 3). В отраженном свете волны ярко окрашены в разные (от зеленого до красного) цвета. На рисунках красному цвету соответствует черный цвет, зеленому – белый. На неоднородностях, в частности на щели в экране, наблюдается возбуждение сферических волн (рис. 4). На рисунке 5 приведен пример образования спирали при огибании препятствия.



а



б

Рис. 2. Возникновение автоволн



Рис. 3. Ревербератор



Рис. 4. Возбуждение сферических волн на щели

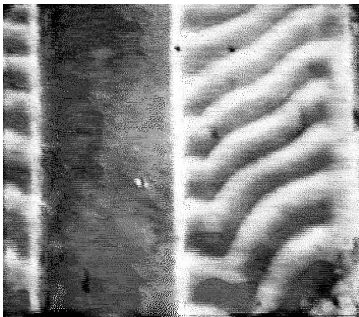


Рис. 5. Огибание препятствия

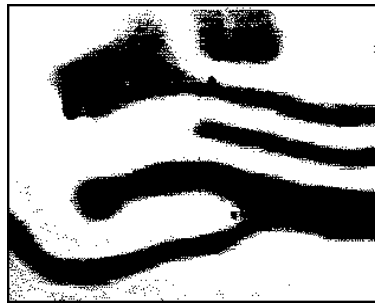


Рис. 6. Лабиринтные структуры

Возможна также синхронизация внешним воздействием. При периодическом воздействии импульсами напряжения, одновременно с

воздействием на ячейку постоянного поля, с периодом следования равным периоду собственных автоколебаний или  $1/2$  его значения вся поверхность ячейки колеблется в одной фазе. Зондирование поверхности лучом лазера, диаметром  $d \approx 0,1$  мм, что гораздо меньше длины автоволны, показало практически полное совпадение колебаний отраженного от поверхности ячейки света с колебаниями, происходящими при внутренней синхронизации (рис. 1).

Для значений частоты внешнего импульса меньших удвоенной частоты собственных колебаний и больших собственной частоты наблюдаются стационарные лабиринтные структуры. Пример таких структур приведен на рисунке 6, светлые и темные участки ячейки колеблются в противофазе. Так как времена возбуждения и рефрактерности распределены по поверхности ячейки случайным образом, подстройка разных участков ячейки под внешнее воздействие происходит по-разному, то возможна хаотизация автоволн в ячейке.

Обнаруженные в ячейке эффекты, описываются аксиоматической моделью, поэтому являются достаточно общими и должны иметь значение для любых активных сред физической, химической и даже биологической природы.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чеканов В.В. Интерференция света в тонкой пленке на границе с магнитной жидкостью // Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям: Тез. докл. 17 – 20 мая 1988 г. – г. Плес, 1988. – С. 128 – 129.
2. Кринский В.И., Медвинский А.Б., Панфилов А.В. Эволюция автоволновых вихрей// М: Знание, 1986. – 48 с.

## **О МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ С ДИСПЕРСИЕЙ НЕМАГНИТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ**

**Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Суздаев В.Н., Смерек Ю.Л.**

Ставропольский государственный университет

355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. E-mail: genphys@pm.stavsu.ru

Диканский Ю.И. окончил Ставропольский государственный педагогический институт в 1973г. В 1984г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1999 – докторскую диссертацию. Имеет около 90 научных работ. В настоящее время является профессором кафедры общей физики СГУ.

Вегера Ж.Г. окончила СГУ в 2001г. В настоящее время является аспиранткой кафедры общей физики СГУ.

Суздаев В.Н. окончил СГУ в 1997г. Является ассистентом кафедры общей физики СГУ. Имеет около 10 научных работ.

Смерек Ю.Л. окончила СГУ в 1999г. Является аспиранткой кафедры общей физики СГУ. Имеет 5 научных работ.

В работе приведены результаты исследования магнитных жидкостей (МЖ) при наличии в них немагнитных включений - частиц микронных размеров различной формы.

При воздействии на такую магнитную жидкость магнитного поля немагнитные включения могут рассматриваться как «диамагнитные частицы», имеющие магнитные моменты, направленные противоположно полю [1]. При этом взаимодействие и ориентация немагнитных частиц должны приводить к возникновению анизотропии ряда свойств (оптических, электрических, реологических) таких сред, что открывает новые возможности применения МЖ.

Для изучения процессов структурообразования, наблюдающихся в результате воздействия на исследуемые среды магнитного поля, использовалось явление дифракционного рассеяния света их тонкими слоями (30–40 мкм). В качестве источника света использовался луч гелий-неонового лазера, направленный перпендикулярно плоскости слоя образца. Регистрацию рассеянного света осуществляли с помощью фотосопротивления, а соответствующий электрический сигнал, пропорциональный интенсивности падающего на фотосопротивление света, измеряли с помощью цифрового прибора, или записывали с помощью двухкоординатного самописца. Визуальное наблюдение процессов структурообразования немагнитных частиц и их поведение в магнитном поле осуществлялось с помощью оптического микроскопа.

### **1. Магнитные жидкости с дисперсией немагнитных частиц сферической формы**

Для получения таких сред в МЖ на основе керосина с магнетитовыми ультрадисперсными частицами были введены латексовые сферы одинакового диаметра (2,5 мкм) [2]. При этом концентрация магнетита в

исходной МЖ составляла 10%, а объемное содержание немагнитного наполнителя достигало 10 - 20%.

Вследствие взаимодействия немагнитных частиц, помещенных в МЖ, происходит их объединение в цепочечные структуры, при этом, в случае направления поля вдоль слоя, энергия взаимодействия частиц в цепочке, согласно [3], может быть представлена в виде:  $W = -2 \frac{nm^2}{d^3} \sum_1^n \frac{n-i}{i^3}$ , где  $m$  - модуль магнитного момента сферы,  $d$  - диаметр сферической частицы,  $n$  - количество частиц в цепочке.

Если вектор напряженности магнитного поля направлен вдоль нормали к поверхности слоя, то длина образующихся цепочек ограничивается толщиной слоя. В этом случае, энергия взаимодействия двух цепочек может быть определена как суммарная энергия попарного взаимодействия частиц, принадлежащих разным цепям при учете всех комбинаций пар (рис. 1).

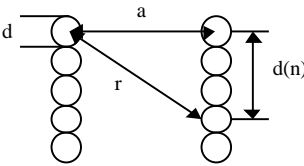


Рис. 1.



Рис. 2

Для энергии взаимодействия любой пары частиц, принадлежащих разным цепям, с учетом одинакового направления их моментов и равенства их по величине, справедливо выражение:

$$W = -\frac{m^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

Как можно видеть из рис. 2,

$$r = (a^2 + (i-j)^2 d^2)^{\frac{1}{2}}, \quad \cos^2 \theta = \frac{(i-j)^2 d^2}{a^2 + (i-j)^2 d^2},$$

где  $i$  - номер частицы первой цепи,  $j$  - номер частицы второй цепи (отсчет сверху вниз),  $a$  - расстояние между цепями,  $d$  - диаметр частицы.

Тогда энергия взаимодействия двух цепочек, содержащих по  $n$  частиц, может быть представлена в виде:

$$W = m^2 \sum_{i,j}^n \frac{a^2 - 2(i-j)^2 d^2}{(a^2 + d^2(i-j)^2)^{\frac{5}{2}}}.$$

Полученное выражение стремится к минимуму при увеличении расстояния между цепочками, что дает основание прийти к заключению, что взаимодействие цепочек, содержащих одинаковое число частиц, в конечном итоге носит характер отталкивания. В связи с этим, можно сделать вывод, что, наиболее вероятным является такое расположение параллельных цепей, при котором их концы располагаются у границ слоя в узлах гексагональной решетки. Упорядоченное пространственное расположение структурных образований немагнитных сферических включений приводит к возникновению анизотропного рассеяния света, некоторые особенности которого приведены в [4], а также, в последствии, исследовались нами в [2]. Оказалось, что при направлении магнитного поля перпендикулярно слою исследуемой МЖ (вдоль лазерного луча) дифракционная картина представляет собой светлое кольцо, диаметр которого остается постоянным при увеличении поля и зависит лишь от концентрации немагнитных сферических включений. В этом случае, в поле зрения микроскопа наблюдается гексагональная структурная решетка, предположительно образованная торцами цепочечных структур. Более сложная дифракционная картина, наблюдается при направлении напряженности магнитного поля вдоль плоскости слоя МЖ с немагнитными сферическими частицами (рис.2). В этом случае, при невысокой объемной концентрации наполнителя (2-5%), они объединяются в линейные цепи, при этом число частиц в разных цепочках может быть различным. Расстояния между параллельно расположенными цепями также могут быть разными, т.е. такая структурная решетка не является регулярной. Наблюдаемая дифракционная картина, вероятно, обусловлена дифракцией света как на сферических частицах, так и на отдельных цепочечных структурах, в которых между сферами существует некоторый зазор. Рассмотрение цепочки сфер с одинаковыми расстояниями между ними как своеобразной дифракционной решетки позволило определить ее период. Его значение оказалось близким к диаметру сфер ( $d = 2,5$  мкм).

## 2.Магнитные жидкости с дисперсией немагнитных частиц цилиндрической формы

Такие магнитные среды были созданы путем добавления в МЖ на основе керосина стеклянных цилиндрических частиц длиной несколько микрометров, полученных путем измельчения стекловолокна. Воздействие магнитного поля ориентирует цилиндрические частицы вдоль направления поля. Если вектор напряженности вращается вокруг перпендикулярной слою оси, то частицы также приходят во вращение с той же частотой, что и поле, но так, что ось цилиндра и направление напряженности поля образуют некоторый угол, который в дальнейшем будем называть углом запаздывания.

В этом случае уравнение движения частицы имеет вид:  $K_m = K_t$ , где  $K_m$  и  $K_t$  – механические моменты магнитных и вязких сил соответственно. Для механического момента вязких сил справедливо выражение [3]  $K_t = A\omega$  ( $\omega$  – угловая скорость вращения частицы,  $A$  – коэффициент определяемый отношением полусей частицы и вязкостью несущей среды). Модуль механического момента магнитных сил  $\vec{K}_m = \mu_0[\vec{m}\vec{H}]$  может быть найден аналогично опреде-

лению механического момента, действующего на диэлектрический эллипсоид в электрическом поле, рассмотренного в [5]. В случае, когда большая полуось частицы много больше малой, такой подход дает:  $K_m = \frac{\chi^2 V H^2 \sin(2\alpha)}{2(1 + \chi)(2 + \chi)}$ , где  $H$

- модуль напряженности магнитного поля,  $\alpha$ - угол между вектором напряженности поля и осью цилиндра.

Отметим, что поведение частиц разной длины во вращающемся магнитном поле, вследствие различного момента вязких сил, действующих на них, несколько отличается. Угол запаздывания для более длинных частиц с увеличением частоты вращения увеличивается быстрее, и при достижении его значения  $45^\circ$  градусов, вращательное движение частицы преобразуется в колебательное.

Все эти процессы оказывают существенное влияние на оптические свойства тонких слоев таких сред. Так, действие магнитного поля, направленного вдоль слоя с такой МЖ приводит к появлению анизотропного светорассеяния. В результате этого на экране появляется светлая полоса, обусловленная выстраиванием вдоль поля цилиндрических частиц. При вращении поля, вследствие распределения частиц по размерам больших полуосей, полоса расщепляется на несколько полос разной интенсивности.

Измерение интенсивности этих полос позволяет определить распределение цилиндрических частиц по длине. Замечено, что некоторые полосы имеют прерывистый характер. Это возникает в результате дифракции света на тонком волокне. Дифракция происходит на всех волокнах, но заметной становится только для тех групп частиц одной длины, которые одинаковы и по толщине. Расчет толщины отдельных групп волокон при использовании полученной дифракционной картины дал величины от 0.1 до 0.2 мкм, что хорошо согласуется с данными измерения толщины волокна с помощью оптического микроскопа.

### 3. Магнитные жидкости с дисперсией немагнитных частиц с высокой электропроводностью

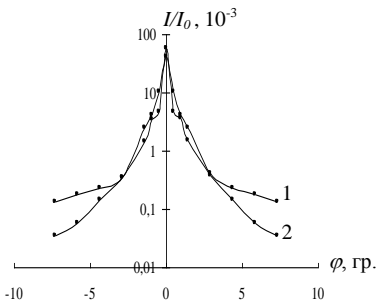


Рис. 3.

В дальнейших исследованиях в качестве дисперсного наполнителя использовались проводящие частицы (графитовая пыль) размером от 1 до 6 мкм. При воздействии на такую среду магнитного поля происходит объединение графитовых частиц в цепочечные образования, о чем свидетельствует появление анизотропного рассеяния света. В качестве примера на рис.3 приведены индикатрисы рассеяния, полученные при напряженности маг-

нитного поля 1,8 и 5,4 кА/м. Возникновение структурной анизотропии при воздействии магнитного поля на синтезированные композиционные среды должно приводить к возникновению анизотропии их физических свойств, в частности, их электрической проводимости. С целью проверки этого предположения были проведены исследования сопротивления слоя МЖ с дисперсным проводящим наполнителем.

Как и следовало ожидать, электрическая проводимость МЖ с проводящим дисперсным наполнителем оказалась зависимой от величины и направления (по отношению к направлению линий тока) магнитного поля. Как видно из рис. 4, сопротивление слоя исследованной МЖ увеличивается при повышении напряженности магнитного поля в случае его ориентации перпендикулярно линиям тока и уменьшается, когда направления магнитного поля и тока совпадают (кривые 1 и 2 соответственно). При этом, разность между значениями сопротивления в случае, когда электрическое и магнитное поля перпендикулярны и сонаправлены, определяется величиной объемного содержания немагнитных проводящих включений и может достигать 20%. Заметим, что графитовые частицы, будучи проводящими, в электрическом поле приобретают электрический момент, величина которого зависит от размерных параметров частицы [5].

В случае формирования цепочечных агрегатов вдоль электрического поля их электрические моменты увеличиваются за счет уменьшения деполяризующего фактора, что приводит к увеличению электрического момента всего слоя композиционной МЖ. В результате этого, емкость плоского конденсатора, заполненного исследуемой средой также увеличивается (рис.5, кривая 1). Напротив, действие магнитного поля направленного перпендикулярно электрическому полю (вдоль плоскостей конденсатора) приводит к уменьшению его емкости при увеличении напряженности магнитного поля.

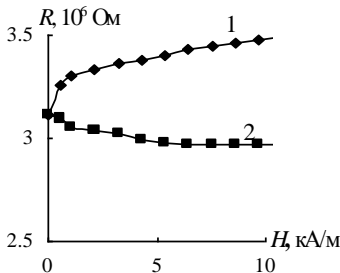


Рис. 4

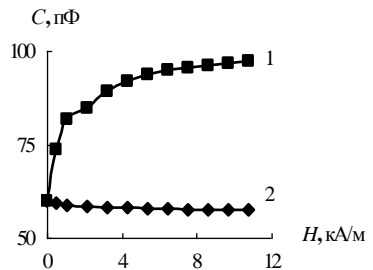


Рис. 5.

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать о возможности управления оптическими и электрическими свойствами магнитных жидкостей с мелкодисперсным наполнителем с помощью магнитного поля, что может найти применение в приборостроении и технике.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A.T.Skjeltorp//The American Physical Society - Phys. Review letters – vol .51, N. 25 -19 Dec. 1983.-pp.2306-2307.
2. Диканский Ю.И. и др. Дифракционное светорассеяние тонким слоем магнитной жидкости с немагнитным наполнителем// 8-Всероссийская конференция по магнитным жидкостям. Плес, 1998.
3. Ивановский В.И., Черникова Л.А. Физика магнитных явлений. М.: МГУ, 1981. – 288 с.
4. Такетоми С., Тикадзуми С., Магнитные жидкости. – М.: Мир, 1993. – 272 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 620 с.

## МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**Соломатин А. С., Балдохин Ю. В., Макаров Е. Ф.**

Институт химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН.

Москва, 117977, ул. Косыгина, дом 4. E – mail: [kochetov@chph.ras.ru](mailto:kochetov@chph.ras.ru)

**Байбуртский Ф. С., Сенатская И. И.**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.

Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9. E – mail: [Bayburt@mail.ru](mailto:Bayburt@mail.ru)

**Брусенцов Н. А., Разумовский В. А.**

Онкологический научный центр имени Н. Н. Блохина РАМН.

Москва, 115478, Каширское шоссе, дом 24. E – mail: [pol@dialup.ptt.ru](mailto:pol@dialup.ptt.ru)

В настоящей работе были получены магнитные жидкости на водной основе с различным составом дисперсных частиц и системой стабилизации. Было проведено комплексное мёссбауэровское исследование данных дисперсных систем. Было показано влияние природы дисперсных частиц и слоёв поверхностно-активных веществ и полимеров на характер мёссбауэровских спектров. По результатам исследований были определены магнитные характеристики и размер частиц в магнитных жидкостях.

### Введение

Мёссбауэровское исследование магнитных жидкостей (МЖ) является методом неразрушающей диагностики и имеет ряд известных преимуществ по сравнению с другими методами (рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии). Применение мёссбауэровской спектроскопии (МС) для исследования МЖ позволяет получить информацию о физико-химических свойствах самих частиц. Проведённые мёссбауэровские исследования МЖ, содержащих магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гамма-оксид железа ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), позволили определить средний размер частиц и оценить степень влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на состояние поверхностного слоя частиц.

### 1. Получение дисперсных систем

Магнитные жидкости получали по классической схеме: химическая конденсация солей железа с образованием ферритов (магнетита и гамма-оксида железа), стабилизация поверхностно-активными веществами или полимерами и пептизация их в водной среде [1-4]. Были синтезированы три магнитные жидкости на основе магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и одна на основе гамма-оксида железа ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Магнетит получали соосаждением солей железа Fe (III) и Fe (II) из их 10 % растворов, взятых в соотношении 2:1 в водном растворе аммиака (25 %).

При получении магнитных жидкостей на основе магнетита в качестве поверхностно-активного вещества, образующего первый хемосорбционный слой на поверхности частиц, использовали олеиновую кислоту (1,7 г на 10 г полученного магнетита), а в качестве поверхностно-активного вещества (3,6 г на 10 г полученного магнетита), образующего второй, физически адсорбированный слой, соответственно: натриевую соль олеиновой кислоты, сульфолон

(натриевая соль додецилбензилсульфоновой кислоты), катамин АБ (хлорид додецилдиметилбензиламмония).

При синтезе магнитной жидкости на основе гамма-оксида железа проводили операцию предварительного окисления полученного магнетита разбавленной хлороводородной кислотой (5 – 8 % HCl) до получения активированной формы феррита с последующей реакцией присоединения молекул полисахарида декстрана (20 г декстрана на 10 г полученного феррита) и получением комплексного магнитоуправляемого соединения декстранферрита.

Магнитные жидкости центрифугировали при 6000 оборотах в минуту в течение одного часа для отделения крупных частиц. Полученные магнитные жидкости имели чёрную и тёмно-коричневую окраску и были устойчивы в гравитационном поле в течение пяти лет.

## 2. Исследование дисперсных систем

Мёссбауэровские спектры измерялись на спектрометре с постоянным ускорением, работающим в режиме двусторонней пилы с последующей сверткой информации для устранения геометрического фона (провал фона при движении мессбауэровского источника от изменения расстояния между детектором и источником излучения). Был использован мёссбауэровский источник  $^{57}\text{Co}(\text{Ro})$  с активностью 20 мКи. Изомерные химические сдвиги были даны относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Измерения были проведены в режиме пропускания (поглощения) гамма-излучения при  $T \sim 298$  К. Набор информации был проведён в 400 каналах анализатора-накопителя. В зависимости от величины эффекта (интенсивности линий подспектров) набор информации был осуществлён в диапазоне от 2 до 80 миллионов импульсов на канал (точку) спектра. Величины эффекта изменяли по образцам в пределах от 0,1% до 10%. Расчёт спектров сначала проводили по программе Normos Dist, то есть определяли вероятность распределения  $P(H)$  сверхтонких магнитных полей Нэфф (в килоэрстедах или Тесла). Затем из этого распределения были определены значения Нэфф, вносящие наибольшие вклады. Эти значения Нэфф были заданы в программе Normos Site, по которой были рассчитаны, с учетом физических и литературных данных, отдельные параметры мессбауэровских подспектров: число фаз-подспектров (синглетов, дублетов, секстетов), полуширины линии (ширины на половине высоты) « $G/2$ », изомерные химические сдвиги « $\delta$ », величины на квадрупольного электрического взаимодействия « $\Delta$ » (все в мм/сек), сверхтонкое магнитное поле Нэфф в килоэрстедах или тесла, величины интенсивности линий, соотношения интенсивности линий  $I_{13}$ ,  $I_{23}$ , (поляризация спектров), процентное содержание фаз « $S$ » в %, точность обсчета спектров « $\chi^2$ ». В зависимости от формы спектров, величины набора, интенсивности линии,  $\chi^2$  изменялась в пределах от 0,8 до 10.  $G/2$  была изменена в пределах 0,35-0,8 мм/сек. Вместо теоретических значений отношений интенсивности линий  $A_{13}=3$  и  $A_{23}=2$  величины  $A_{13}$ ,  $A_{23}$  реально были изменены в пределах  $A_{23}=0,8-4$ ,  $A_{13}=1,5-2,81$ . Величины  $\Delta=0,01-0,035$  были изменены незначительно, поэтому в дальнейшем их не указываем.

Обычно мессбауэровские измерения МЖ проводили с помощью температурных изменений (вплоть до 4,2К). Однако при наличии МЖ, частицы, в которых

были стабилизированы различными ПАВами или полимерами, могли иметь место магнитные фазовые переходы. Поэтому мы выбрали методы лиофильной сушки МЖ и пропускания МЖ через фильтр и последующим выдерживанием образцов (высушиванием в эксикаторе с добавлением стружки Zr) в течение месяца. После этого измерения проводили при  $T \sim 298\text{K}$ . Для способа сушки в эксикаторе были получены спектры с очень малой величиной эффекта  $\sim 0,1\%$ . Они имели широкие линии сверхтонкого расщепления и провал в центре от суперпарамагнитных частиц. Данные спектров показывали, что частицы находились не в агрегированном состоянии, а были изолированы слоями из ПАВ (или полимера). Ранее было замечено [4 – 8] такое же примерно явление при испарении частиц сплавов  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe-Ni}$ ,  $\text{Fe-Mn}$ . Увеличения эффекта мы достигали механохимическим воздействием – перетиранием высушенных образцов в агатовой ступке.

### 3. Обсуждение результатов

В проведённой работе были выявлены особенности, обусловленные как размерными эффектами, так и условиями приготовления высокодисперсных порошков. Применяя метод газового испарения (быстрой закалки аэрозольных частиц, возникающих при конденсации пара вещества в атмосфере инертного газа) стало возможным заморозить и исследовать при  $T \sim 298\text{K}$  высокотемпературные состояния. Используя этот метод, нам удалось непосредственно подтвердить гипотезу Вейсса о существовании двух спиновых состояний для ферро- и антиферромагнитной структуры как чистого железа, так и сплавов  $\text{Fe-Ni}$ ,  $\text{Fe-Mn}$  инварного состава. В этих работах было отмечено, что вероятность эффекта Мёссбауэра (величина интенсивности линий) сильно возрастала после растирания порошков в агатовой ступке. При этом не изменялись (по данным рентгенограмм) фазовые соотношения и параметры решетки порошков.

После растирания высушенной МЖ и магнитной сепарации мы получили величины эффектов до 4% для МЖ на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и до 8% для МЖ на основе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , то есть получили значительное увеличение величины эффекта для ансамбля уже взаимодействующих между собой частиц.

В работе [9] был проанализирован вклад в мессбауэровские спектры ультрамалых  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  частиц поверхностных ионов. Были исследованы зависимости Нэфф от размеров частиц, температуры. Было установлено, что для частиц меньше  $70\text{\AA}$  время релаксации ионных спинов становится меньше, градиент электрического поля на ядрах увеличивается, температурная зависимость безотдачной фракции резко изменяется по сравнению с более массивным ( $500\text{\AA}$ ) веществом. Более того, угол между осью градиента электрического поля и направлением легкого намагничивания становится случайно распределенным для поверхностных атомов этих образцов ( $<70\text{\AA}$ ). Наверное такие же примерно зависимости наблюдаются и для частиц  $<70\text{\AA}$  других материалов ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кобальтового феррита  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Поэтому в работах [10, 11] по мессбауэровскому исследованию с диаметром частиц 3,3 нм  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в МЖ было необходимым усложнять эксперимент. Температурные измерения были проведены до 4,2 К (или до 10 К, но при внешних магнитных полях до 6 Тесла).

В работе было установлено, что при повышении температуры происходит переход из магнитоупорядоченного состояния к суперпарамагнитному при  $T \sim 80$

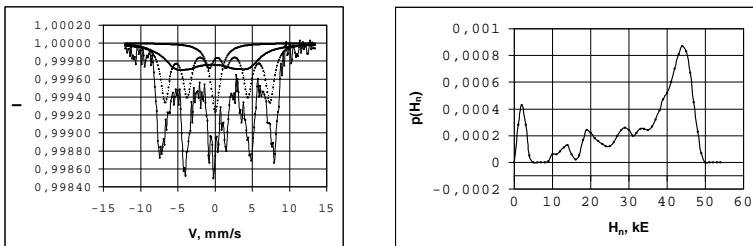
К, то есть при температуре выше 80 К (тем более при  $T \sim 298$  К) мессбауэровские спектры показывают суперпарамагнитный дублет без магнитного расщепления.

В исследуемых образцах при  $T \sim 298$  К происходит поляризация МЖ даже при единицах эрстед внешнего поля (по элементу Холла).

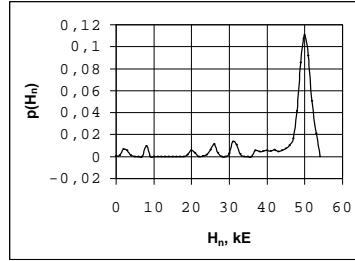
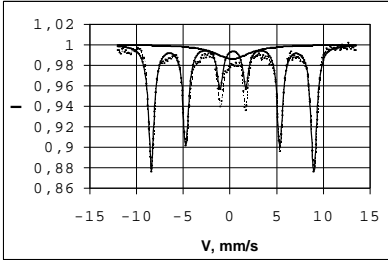
Мессбауэровские спектры образцов (порошков), полученных из магнитной жидкости, представлены на рисунке 1. Слева спектры, рассчитанные по программе Normos Site. Справа расчет вероятности распределения сверхтонких полей  $P(H)$ , полученных по программе Normos Dist. На рисунке 1А приведен спектр порошка из жидкости на основе  $Fe_3O_4$ , пропущенной через бумажный фильтр и высушенной в эксикаторе в течение месяца. На рисунке 1В дан спектр порошка из жидкости на основе  $\gamma-Fe_2O_3$ , из эксикатора с дополнительным истиранием в агатовой ступке. На рисунке 1С приведен спектр порошка из жидкости на основе  $Fe_3O_4$ , перетертого в агатовой ступке и прошедшего магнитную сепарацию. На рисунке 2 приведены мессбауэровские спектры, полученные методом лиофильной сушки (2А из МЖ на основе  $Fe_3O_4$ , 2В из МЖ на основе  $\gamma-Fe_2O_3$ ).

Следует отметить, что величина эффекта в спектрах образца на рисунке 1А слева, составляет  $\sim 0,1\%$ , а после размол в ступке этого же образца (на основе  $Fe_3O_4$ ) в ступке величина эффекта возрастает до  $\sim 3 - 4\%$ , то есть увеличивается примерно в 40 раз, при этом структура образца остается примерно одинаковой. Это можно объяснить изменением среднеквадратичного смещения колебания ядер  $^{57}Fe$ . Если предположить, что размер частиц (магнитной доменной структуры ультрамалых частиц) не меняется (по литературным данным [12 – 14] диаметр частиц 300-500Å), то может проявляться эффект осаждения частиц в порах бумажного фильтра (эффект  $\sim 0,1\%$ , неагрегированное состояние, не взаимодействующие между собой частицы как одно твердое тело). Применение механохимии переводит частицы в более конденсированное состояние, эффект увеличивается. Для образцов после лиофильной сушки интенсивность пиков составляет  $\sim 1\%$ , то есть условия сушки (охлаждение-сжатие, нагрев-расширение) отвечают условиям перетирания, конденсации, спекания частиц, удаления кристаллической воды.

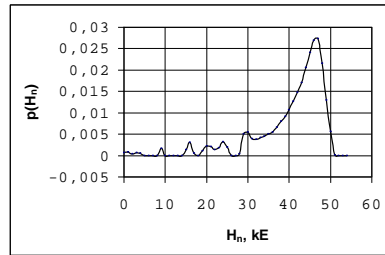
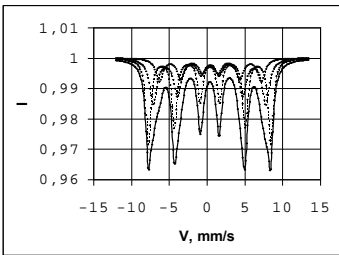
Рисунок 1. Мессбауэровские спектры образцов, полученных из магнитных жидкостей



А) порошок из МЖ на основе  $Fe_3O_4$ , пропущенной через бумажный фильтр и высушенный в эксикаторе в течение 1 месяца.

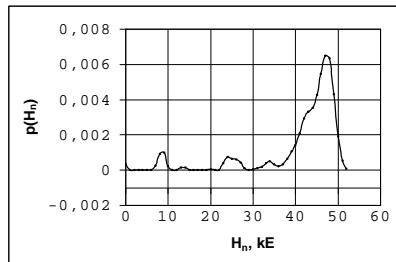
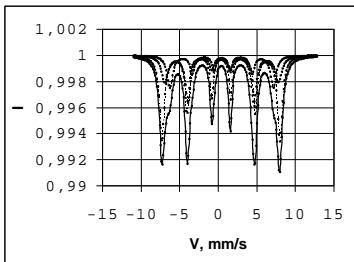


В) порошки из МЖ на основе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , из эксикатора с дополнительным истиранием в агатовой ступке.

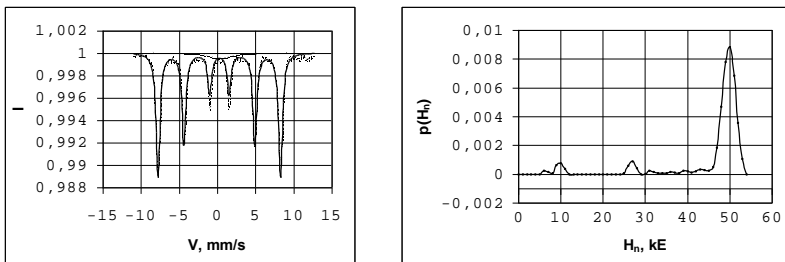


С) порошки из МЖ на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  из эксикатора с перетиранием в агатовой ступке.

Рисунок 2. Мёссбаэровские спектры образцов, полученных лиофильной сушкой МЖ.



А) на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В) на основе  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

По результатам анализа данных, основные поля Нэфф отвечали  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Для  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имели набор полей Нэфф, в зависимости от способа получения, в диапазоне от 488 до 520 кЭ, то есть перекрытие полей  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  распределения полей также не отвечают стехиометрическому  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и имели значения от 304 до 488 кЭ. Во всех спектрах из распределения  $P(H)$  было отмечено небольшое количество ещё меньших значений полей, отвечающих соединениям с ПАВ или полимером.

### Выводы

По результатам исследований было показано, что мёссбауэровская спектроскопия позволяет получить информацию о физико-химической структуре магнитных частиц в МЖ. Было установлено влияние слоёв ПАВ или полимеров на характер мёссбауэровских спектров для различных магнитных частиц, а также подготовки магнитного препарата для подобного исследований. По результатам исследований можно рассчитать магнитные характеристики дисперсных систем и оценить размер частиц в МЖ.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

1. Brusentsov N. A., Bayburtskiy F. S. and all. J. Magn. and Magn. Mater. 194 (1999): 83-89.
2. Bayburtskiy F. S. and Brusentsov N. A. Pharmaceutical Chemistry Journal. 33, 2 (1999): 57-61.
3. Lunina M. A., Kiselyov M. R., Senatskaya I. I., Bayburtskiy F. S. The 9-th International Plyos Conference on Magnetic Fluids, Plyos, Russia, Book of Abstracts, (2000): 7-11.
4. Bayburtskiy F. S., Senatskaya I. I., Tarasov V. V., Nikitin L. V., Brusentsov N. A., Razumovskiy V. A. (2001) The 9-th International Conference on Magnetic Fluids, Bremen, Germany, Book of Abstracts.
5. Балдохин Ю. В., Петров Ю. Н. Докл. Акад. Наук, 327, 1 (1992): 89-91.
6. Балдохин Ю. В., Колотыркин П. Я., Морозов Н. И. Докл. Акад. Наук, 330, 3 (1993): 311-314.
7. Baldokhin Yu. V., Kolotyркиn P. Ya., Petrov Yu. I., Shafranovskiy E. A. Phys. lett. A189 (1994):137-139.
8. Baldokhin Yu. V., Kolotyркиn P. Ya. and all. J. Appl. Phys. 76, 10 (1994): 6496-6498.
9. Балдохин Ю. В., Колотыркин П. Я. И др. Докл. Акад. Наук, 344, 4 (1995): 465-468.
10. A. N. Van der Kraan Phys. Stat. Sol. (a),18, 215 (1973): 215-226.

11. Slawska-Waniewska A, Didukh P. and all. *J. Magn. and Magn. Mater.*, 215-216 (2000): 227-230.
12. Didukh P., Slawska-Waniewska A. and all. *Acta Physica, Polonica A*, 197, 3 (2000): 587-590.
13. Goldanski V.I., Herber R.H., "Chemical applications of Mossbauer spectroscopy", AP London, (1968).
14. A.N. Van der Kraan "Mossbauer effect studies of superparamagnetic" Ph. D. (1972).



## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОФИЛЬНОГО МАГНИТНОГО НОСИТЕЛЯ

**Ведерникова И.А., Левитин Е.Я., Оноприенко Т.А.**

Национальная фармацевтическая академия Украины  
61002, г. Харьков, ул. Пушкинская, 53, тел./факс (0572) 47-01-64



Ведерникова Ирина Алексеевна окончила ХПИ в 1992 году. Работает в НФАУ с 2000 года. С 2001 года соискатель кандидатской степени. Имеет 5 научных публикаций, в том числе одну статью, один патент Украины. В настоящее время является ассистентом кафедры неорганической химии НФАУ.



Оноприенко Татьяна Алексеевна окончила химический факультет Харьковского государственного университета в 1966 г. С 1993 г. работает в НФАУ. В 1978 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме: «Исследование равновесий с участием ионных и молекулярных форм брома и хлора в минеральнокислых и хлоридных солевых растворах». Имеет 83 научных публикаций, в том числе 57 статей, 4 авторских свидетельства на изобретения, 3 статьи в иностранных журналах. В настоящее время является доцентом, кандидатом химических наук, старший научный сотрудник на кафедре неорганической химии НФАУ.



Левитин Евгений Яковлевич окончил Харьковский фармацевтический институт в 1974 году. Работает в НФАУ с 1978 года. С 1975 по 1978 годы аспирант в ХФИ. В 1980 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук по теме: «Синтез, строение и биологическая активность 7-нитро- и 7-аминоакридинов». С 1980 года избран доцентом кафедры неорганической химии ХФИ. Имеет 114 научных публикаций, в том числе 50 статей, 16 авторских свидетельств на изобретения и патентов РФ и Украины. В настоящее время является заведующим кафедрой неорганической химии, кандидатом фармацевтических наук, доцент.

Одним из перспективных направлений развития фармацевтической науки является поиск носителей, обеспечивающих доставку лекарственных средств к месту заболевания с контролируемым терапевтическим эффектом в необходимом месте в определенное время [1]. В этой связи работу по созданию гидрофильного носителя с магнитными свойствами, способного выполнять роль основы магнитоуправляемой мази можно рассматривать как один из наиболее удачных вариантов решения поставленной задачи.

Цель нашей работы состояла в изучении основных физических параметров полученного гидрофильного магнитного носителя (ГМН) – реологических характеристик.

В последнее время для лечения гнойно-восполительных процессов с успехом используются мази многонаправленного действия на гидрофильной основе [2]. По этой причине нами в качестве дисперсионной среды была выбрана такая основа (сплав полиэтиленоксидов с молярной массой 400 и 1500).

В качестве магнитного наполнителя ГМН нами был выбран магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Этот материал имеет высокое значение намагниченности насыщения, доступен и дешев. Особенно важно, что магнетит имеет низкую токсичность, обладает бактериостатическими свойствами, может иметь эндогенное происхождение. Биогенный магнетит обнаружен у самых разных представителей животного мира, включая человека [3].

Нами были изучены реологические характеристики двух образцов, один из которых содержал поверхностно-активное вещество – олеиновую кислоту (образец № 1), другой – нет (образец № 2).

Образец №1, по аналогии с классическими магнитными жидкостями, содержал три компонента: дисперсную среду, ПАВ и наполнитель. Однако, учитывая довольно густую консистенцию полиэтиленоксидов, выполняющих роль среды, возникла идея создания стабильной композиции без ПАВ.

Для измерения реологических характеристик ГМН использовали ротационный вискозиметр “Реотест – 2”. Исследовались следующие параметры: структурная вязкость, напряжение сдвига и скорость сдвига. Измерения проводились при различных температурах – при комнатной температуре (20°C) и при температуре кожного покрова человека (34°C).

По полученным данным были построены графики зависимости скорости деформации ГМН от напряжения сдвига при увеличении скорости сдвига.

Анализ данных свидетельствует о том, что по способности намазывать образцы отличаются друг от друга. Причем, только образец №2 при температуре 20°C дает наилучшие результаты, т.к. построенная для него “кривая гистерезиса” полностью укладывается в реологический оптимум.

Реограмма текучести ГМН свидетельствует о том, что для разрушения его структуры необходимы значительные усилия. Также можно отметить, что происходит равномерное увеличение скорости деформации при увеличении напряжения сдвига. За период, когда напряжение уменьшается, вязкость исследованного носителя восстанавливается. Это говорит о наличии пластично – вязких и тиксотропных свойств у ГМН. Образование на реограмме “петель гистерезиса” так же свидетельствует о тиксотропности системы.

Важно, что образец №2, не содержит нежелательный компонент – олеиновую кислоту, способную вызывать аллергические реакции.

Таким образом, образец №2 может быть рекомендован как ГМН для создания магнитоуправляемой мази, т.к. он полностью отвечает реологическим требованиям основы мази – эластичность, пластичность, вязкость, период релаксации – от которых в значительной мере зависит степень фармакодинамики мази.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тихонов О.І., Ярних Т.Г. Аптечна технологія ліків // Харків РВП “Оригінал”.– 1995.–704с.
2. Теорія та практика місцевого лікування гнойних ран /Безугла О.П., Белов С.Г., Гунько В.Г. та ін. – К.: Здоров’я .– 1995. – 384с.
3. Биогенный магнетит и магниторецепция / Под. ред. Дж. Киршвина, Д. Джонсона, Б. Мак – Фаддена. Пер. с англ. – М., 1989. – с.352.

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЯХ

**Зубарев А.Ю.**

Уральский государственный университет им.А.М.Горького  
620083, г.Екатеринбург, пр.Ленина, 51, e-mail: [Andrey.Zubarev@usu.ru](mailto:Andrey.Zubarev@usu.ru)

**Искакова Л.Ю.**

Уральский государственный университет им.А.М.Горького  
620083, г.Екатеринбург, пр.Ленина, 51, e-mail: [Larisa.Iskakova@usu.ru](mailto:Larisa.Iskakova@usu.ru)

**Романчук А.П.**

Уральский государственный университет им.А.М.Горького620083,  
г.Екатеринбург, пр.Ленина, 51, e-mail: [Alexr@ask.ru](mailto:Alexr@ask.ru)



Зубарев Андрей Юрьевич, в 1979 году окончил Уральский гос. университет (УрГУ). В 1993 году защитил диссертацию д.ф.-м.н. по теме «Структурно-фазовые переходы в обыкновенных и дипольных коллоидах». Профессор кафедры математической физики УрГУ. Научные интересы – физика сложных и анизотропных жидкостей. . Исследования в области магнитных жидкостей поддерживались грантами РФФИ, Президента РФ, грантом научной программы НАТО, фондами Академии Наук и Министерства Образования Германии, Министерства Науки и Образования Испании.



Искакова Лариса Юрьевна. В 1987 году окончила математико-механический факультет УрГУ. В 1991 году защитила диссертацию к.ф.-м.н. по теме «Предельные режимы направленной кристаллизации бинарных рас-плавов». Доцент математико-механического факультета УрГУ. Основные научные интересы – физика полярных жидкостей. Исследования в области магнито- и электрореологических суспензиях поддержаны грантом РФФИ.



Романчук Алексей Петрович. Аспирант математико-механического факультета УрГУ.

Работа посвящена теоретическому исследованию структурно-фазовых переходов в магнитореологических суспензиях (МРС) – взвесьх многодоменных (парамагнитных) частиц в немагнитной жидкой среде. В

последние одно-два десятилетия эти системы находят все более активное использование в современных высоких технологиях и привлекают растущий интерес исследователей, благодаря богатому набору уникальных физических свойств. Многочисленные эксперименты показывают, что под действием внешнего магнитного поля частицы МРС объединяются в плотные капле- или колонноподобные агрегаты. Образование таких агрегатов ведет к резкому, вплоть до нескольких десятичных порядков, увеличению реологических и других характеристик МРС.

Первые попытки описания эффекта конденсации частиц МРС в плотные структуры были предприняты в [1,2], где этот эффект трактовалась как переход «газ-жидкость» в ансамбле одиночных поляризованных частиц. Однако лабораторные и компьютерные эксперименты (например, [3-5]) демонстрируют, что линейные цепочечные кластеры возникают в МРС до их расслоения на объемные фазы с разной плотностью частиц. Появление цепочек резко изменяет свойства МРС, меняет кинетику конденсационных процессов и условия равновесного сосуществования разбавленной и плотной фаз. В данной работе предложена модель равновесного фазового перехода «газ-жидкость» в ансамбле парамагнитных частиц с учетом образования линейных цепочечных кластеров.

Рассматриваем ансамбль одинаковых сферических частиц объемом  $v$  и магнитной проницаемостью  $\mu_p$ , помещенных в жидкость с проницаемостью  $\mu_f$ . Для простоты и определенности предполагаем, что суспензия заполняет бесконечный объем. В соответствии с экспериментами считаем, что под действием поля в МРС появляются линейные цепочки, вытянутые вдоль силовых линий поля. Обозначим  $g_n$  – число  $n$ -частичных цепочек в единице объема. Свободная энергия единицы объема может быть представлена в виде:

$$F = kT \sum_{n=1}^{\infty} \left[ g_n \ln \frac{g_n v}{e} + g_n u_{n,m1} + g_n u_{n,m2} [g_k] + g_n u_{n,st} [g_k] \right] \quad (1)$$

Первое слагаемое в скобках (1) – энтропия газа цепочек, связанная с их перемещением в пространстве,  $u_{n,m1}$  – безразмерная энергия одиночной частицы во внешнем магнитном поле,  $u_{n,m2}$  и  $u_{n,st}$  – безразмерные энергии магнитного и стерического взаимодействия цепочек. Равновесная функция распределения  $g_n$  сообщает минимум функционалу  $F$ . Поскольку  $u_{n,m2}$  и  $u_{n,st}$  зависят от

этой функции, уравнение  $\delta F / \delta g_n = 0$  является нелинейным уравнением интегрального типа и не имеет аналитического решения.

Несложные оценки показывают, что энергия взаимодействия частиц внутри одной цепочки, задающая  $u_{n,m1}$ , должна быть больше, чем энергия взаимодействия цепей. В противном случае цепочки объединились бы в плотный объемный или единый линейный агрегат. Значит, мы можем рассматривать  $u_{n,m2} + u_{n,st}$  как возмущение по отношению к  $u_{n,m1}$  и, в первом приближении, определять  $g_n$ , пренебрегая взаимодействием между цепочками.

Стандартные вычисления дают:

$$g_n = \exp(-u_{n,m1} + \lambda n) \quad (2)$$

где  $\lambda$  - неопределенный множитель Лагранжа. Для его вычисления нужно подставить (2) в условие сохранения частиц.

$$\sum_n n g_n = c = \frac{\varphi}{v} \quad (3)$$

где  $c$  и  $\varphi$  - числовая и объемные концентрации частиц. Как известно, для определения  $u_{n,m1}$  нужно знать деполяризующий фактор цепочки  $\kappa(n)$ . Для цепочек сферических частиц аналитическое выражение для  $\kappa(n)$  неизвестно. Чтобы получить оценки, разумные по порядку величины, мы моделируем  $n$ -частичную цепочку эллипсоидом вращения с большой полуосью равной  $na$  и малой  $a$ . Важно, что объем такого эллипсоида равен суммарному объему  $n$  частиц. Деполяризующий фактор  $\kappa(n)$  вытянутого эллипсоида хорошо известен [6]. Используя классические результаты электродинамики сплошных сред [6], определяем  $u_{n,m1}$  как функцию от  $n$ ,  $\mu_p$ ,  $\mu_f$  и поля  $H$ . Подставляя  $u_{n,m1}$  в (2) и, далее, в (3), приходим к трансцендентному уравнению относительно  $\lambda$ , решение которого позволяет определить  $\lambda$ ,  $a$ , значит, и  $g_n$ , как функцию от  $n$  и безразмерных параметров  $\varphi$ ,  $x = \mu_p / \mu_f$ ,  $\alpha = \mu_f H^2 v / kT$ . Расчеты показывают, что

если  $\alpha$  меньше некоторой критической величины  $\alpha_1(x, \varphi)$ , то  $ng_n$  монотонно уменьшается с  $n$ . Если же  $\alpha > \alpha_1$ , на графике  $ng_n$  как функции от  $n$  появляются максимумы, растущие и сдвигающиеся вправо с ростом  $\alpha$ . Появление таких максимумов свидетельствует о возникновении длинных цепочечных агрегатов, наблюдающихся в экспериментах с МРС.

Перейдем теперь к учету взаимодействия цепочек и к их конденсации в плотные фазы. Используя метод теории возмущений полагаем, что цепочки формируются в результате взаимодействия частиц внутри них и пренебрегаем влиянием взаимодействия частиц на  $g_n$ . Кроме того, для упрощения вычислений считаем, что все цепочки одинаковы и содержат  $N$  частиц, равное среднему числу  $N = c / \sum_n g_n$  частиц в цепочке. Для определения магнитной энергии

$u_{n,m1} + u_{n,m2}$  суспензии, мы используем результаты электродинамики сплошных сред, выражая эту энергию через магнитное поле и эффективную магнитную проницаемость суспензии. Эффективную проницаемость оцениваем, используя известное обобщение классической формулы Максвелла-Вагнера на систему одинаковых параллельных эллипсоидов. Для оценки  $u_{n,st}$  используем идеи модели Парсона [7], успешно примененной в теории жидких кристаллов. Опуская подробности, приведем результат:

$$F = \frac{kT}{v} \left[ \frac{\varphi}{N} \ln \frac{\varphi}{eN} - \frac{\alpha}{8\pi} \frac{\varphi(x-1)}{1+(x-1)(1-\varphi)\kappa(N)} + \varphi^2 \frac{6-4.5\varphi}{(1-\varphi)^2} \frac{N-1/3}{N^2} \right] \quad (4)$$

Используя (4), а также стандартные термодинамические соотношения, вычисляем химический потенциал  $\nu$  и осмотическое давление  $p$  частиц. Расчеты показывают, что если  $\alpha$  меньше некоторого критического значения  $\alpha_c$ , функция  $p(\phi)$  монотонно возрастает. Если  $\alpha > \alpha_c$ , на графиках  $p(\phi)$  и  $\nu(\phi)$  появляются петли Ван-дер-Ваальса, указывающие на возможность расслоения суспензии на две фазы с разной плотностью частиц. На рис. 1 показаны результаты расчетов бинадали фазового расслоения, построенные для  $x = 3$  и  $5$  в предлагаемой модели, учитывающей возникновение цепочек и в модели, где частицы с самого начала предполагаются индивидуальными ( $g_n = c\delta_{1n}$ ). В модели с цепочками фазовый переход наступает при  $\alpha$  значительно меньших, чем в модели индивидуальных частиц. Это означает, что, в соответствии со всеми известными экспериментами, при повышении поля в МРС вначале образуются цепочечные кластеры, которые затем конденсируются в плотные фазы.

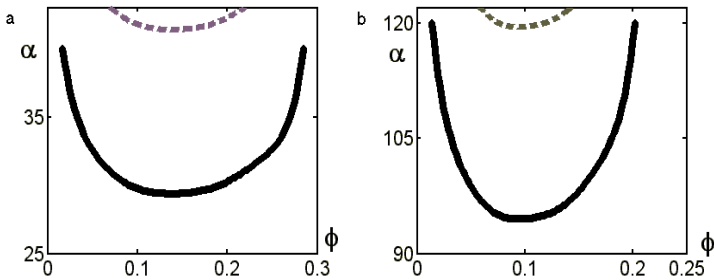


Рис. 1. Бинадаль фазового расслоения суспензии,

а)  $x = 5$  б)  $x = 3$ . Сплошная линия – модель с цепочками, штриховая – модель отдельных частиц

На рис. 2 изображена зависимость среднего числа частиц  $N$  в цепочке, рассчитанная вдоль бинадали, изображенной на рис. 1, для  $x = 5$ . Рисунок иллюстрирует, что, по завершению фазового расслоения, в разбавленной, «газовой» фазе, в основном, находятся одиночные частицы и короткие цепочки, в то время как плотная «жидкая» фаза содержит довольно длинные цепочки.

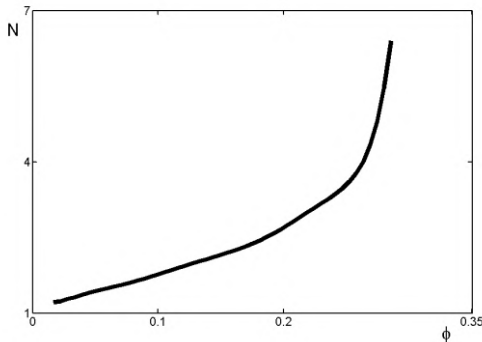


Рис. 2. Зависимость среднего числа частиц в цепочке вдоль бинадали для  $x = 5$

В заключение укажем, что в работе предложен новый сценарий конденсационного фазового перехода в MPC под действием внешнего поля. В рамках этого сценария, в отличие от традиционных, основанных на классической теории ван-дер-Ваальса, появление линейных цепочек предшествует образованию плотных фаз. Возникновение плотной фазы происходит как конденсация цепочечных кластеров. Анализ показывает существование двух критических значений безразмерного магнитного поля  $\alpha$ . Первое,  $\alpha_1$  соответствует образованию длинных цепочек, второе  $\alpha_2 > \alpha_1$  – конденсации цепочек в объемные фазы. В принципиальном отношении выводы и результаты работы соответствуют всем известным лабораторным и компьютерным экспериментам.

Работа поддержана грантами РФФИ NN 002-02-17731, 02-01-6072, 01-01-00058 и грантом CRDF, проект REC-005.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зубарев А.Ю., Исакова Л.Ю., Коллоидный журнал, 1993, Т.56, с. 509
2. A.A. Akrivos, B.M.Krushid, Phys.Rev.E., 1999, V.60, p.3015
3. J.E.Martin, J.Odinek, Phys.Rev.E., 1998, V.57, p.756
4. M.Ivey, J.Liu, Y.Zhu, S.Cuitillas, Phys.Rev.E, 2000, V.63, P.011403
5. J.H.E.Promyslov, A.P.Gast, J.Chem.Phys.,1995,V.102,P.5492
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Наука, 1982
7. J.D. Parsons, Phys.Rev.A, 1979, V.19, P.1225.



## ИНДУЦИРОВАННЫЙ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ПЕРЕХОД ФЕРРОХОЛЕСТЕРИК – ФЕРРОНЕМАТИК В ЯЧЕЙКЕ С МЯГКИМ ГОМЕОТРОПНЫМ СЦЕПЛЕНИЕМ

**Захлевных А. Н.**

Пермский государственный университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; E-mail: [anz@psu.ru](mailto:anz@psu.ru)



Захлевных Александр Николаевич, доктор физ.-мат. наук, профессор. Работает в Пермском госуниверситете с 1976 года после окончания физического факультета Пермского госуниверситета. В 1984 году защитил кандидатскую, в 1999 году – докторскую диссертацию. Декан физического факультета Пермского госуниверситета с 1988 года. Имеет 116 научных публикаций. Научно-исследовательская работа поощрялась 14 грантами Минобразования РФ и РФФИ. Соросовский доцент. Почетный работник высшего профессионального образования РФ.

В работе изучен фазовый переход феррохолестерик (ФХ) - ферронемастик (ФН), происходящий в слое, на границах которого созданы «мягкие» гомеотропные условия сцепления. Условия сцепления магнитных частиц с жидкокристаллической матрицей также считаются «мягкими» и гомеотропными. Определены критические параметры системы, при которых происходит переход между ФН и ФХ состояниями. Показано, что данный переход может быть переходом как первого, так и второго рода. Установлено, что изменение величины поверхностного взаимодействия молекул холестерика с обкладками слоя может вызывать переход ФХ - ФХ, а также смену характера этого перехода. При изучении фазового перехода ФХ - ФН учитывался так называемый сегрегационный эффект - концентрационное перераспределение магнитной примеси по объему образца под действием внешнего магнитного поля.

### Введение

Феррохолестерики (ФХ) представляют собой магнитные суспензии на основе холестерического жидкого кристалла (ХЖК). Твердая фаза ФХ состоит из однодомных стержнеобразных ферромагнитных частиц с отношением длины  $l$  к диаметру  $d$  порядка 10. Магнитный момент  $\mu = M_s v m$  частицы направлен вдоль ее главной оси  $m$ , где  $M_s$  - намагниченность насыщения материала частицы,  $v$  - ее объем,  $m = \mu/\mu$  - единичный вектор вдоль главной оси частицы. Предполагается, что магнитные частицы внедрены в жидкий кристалл таким образом, что их главные оси направлены перпендикулярно локальному директору  $n$  ХЖК-матрицы, а на поверхности частиц создано мягкое сцепление молекул ХЖК (гомеотропные условия). Объемная доля магнитной примеси  $f = N v / V$  (где  $N$  - число частиц,  $V$  - объем образца) выбирается таким образом, чтобы реализовывалось так называемое «коллективное» поведение [1]. В этом случае искажение, вносимое ансамблем частиц, «размазывается» по объему образца так, что ло-

кальные направления директора и осей частиц плавно меняются от точки к точке и повороты частиц влекут за собой переориентацию всей ХЖК-матрицы. Объемная доля частиц остается малой ( $f \sim 10^{-4} \div 10^{-2}\%$  по объему ФХ), поэтому твердую фазу ФХ можно представить как идеальный газ не взаимодействующих магнитных частиц. ФХ характеризуется двумя механизмами взаимодействия с магнитным полем: квадрупольным (связанным с воздействием поля на диамагнитную ХЖК-матрицу) и дипольным (обусловленным влиянием поля на магнитные моменты частиц), тогда как в чистом ХЖК существует лишь квадрупольный механизм. Будем полагать, что ХЖК-матрица имеет положительную анизотропию диамагнитной восприимчивости  $\chi_a > 0$ , в этом случае директор  $\mathbf{n}$  и длинные оси вытянутых магнитных частиц стремятся ориентироваться вдоль приложенного магнитного поля и оказывают конкурирующее действие на ориентационную структуру ФХ. В данной работе изучается фазовый переход феррохолестерик - ферронематик в слое с "мягкими" гомеотропными условиями сцепления молекул ХЖК с границами слоя.

### Уравнения ориентационного равновесия

Направим ось  $z$  перпендикулярно плоскости слоя, так что  $z=0$  соответствует нижней границе, а  $z=L$  - верхней границе слоя. Внешнее магнитное поле направим вдоль оси  $z$ :  $\mathcal{H} = (0, 0, \mathcal{H})$ . Искажения феррохолестерической структуры может быть изучено в рамках континуальной теории, основанной на минимизации функционала свободной энергии [1-5]:

$$F = \int F_d dV + \int F_s dS, \quad (1)$$

где  $F_d$  - объемная плотность свободной энергии ФХ, помещенного в однородное магнитное поле:

$$F_d = \frac{1}{2} [K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n} + q_0)^2 + K_{33} (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2] - M_s f \mathbf{m} \mathcal{H} - \\ - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \mathcal{H})^2 + \frac{W_p}{d} f (nm)^2 + \frac{k_B T}{v} f \ln f, \quad F_s = - \frac{W_n}{2} (\mathbf{n} \mathbf{e}_z)^2, \quad (2)$$

а  $F_s$  - поверхностная плотность энергии взаимодействия молекул ХЖК-матрицы с ограничивающими слой поверхностями, записанная в форме Рапи-ни. Здесь  $K_{ii}$  - модули ориентационной упругости (константы Франка),  $q_0$  - волновой вектор спирали невозмущенного холестерика,  $k_B$  - константа Больцмана,  $T$  - температура,  $W_n$  и  $W_p$  - поверхностные плотности энергии сцепления молекул ХЖК со стенками ячейки и с поверхностью магнитных частиц, соответственно,  $\mathbf{e}_z$  - орт вдоль оси  $z$ , задающий направление оси легкого ориентирования на поверхности. Слагаемое в квадратных скобках выражения (2) описывает плотность энергии упругой деформации поля директора  $\mathbf{n}$ . Второе и третье слагаемые в (2) отвечают квадрупольному и дипольному механизмам взаимодействия ФХ с внешним магнитным полем соответственно. Слагаемое

$(W_p f / d)(nm)^2$  представляет собой плотность энергии взаимодействия магнитных частиц с матрицей; при  $W_p > 0$  минимуму этого слагаемого отвечает гомеотропное ( $\mathbf{m} \perp \mathbf{n}$ ) сцепление. Последнее слагаемое в (2) описывает вклад энтропии смешения идеального газа невзаимодействующих магнитных частиц. Будем считать, что энергии сцепления на обеих границах одинаковы и  $W_n > 0$ . В этом случае  $F_S$  минимизируется при  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{e}_z$ .

Компоненты директора  $\mathbf{n}$  и единичного вектора намагниченности  $\mathbf{m}$  представим в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= (\cos\theta(z) \cos\varphi(z), \cos\theta(z) \sin\varphi(z), \sin\theta(z)), \\ \mathbf{m} &= (-\sin\beta(z) \cos\gamma(z), -\sin\beta(z) \sin\gamma(z), \cos\beta(z)). \end{aligned} \quad (3)$$

Определим безразмерную координату  $\tilde{z}$  и безразмерную напряженность поля  $h$  соотношениями  $z = \tilde{z}L$ ,  $H = L^{-1}(K_{33}/\chi_a)^{1/2}h$  и введем обозначения для безразмерных материальных параметров:

$$\begin{aligned} k_1 &= K_{11}/K_{33}, \quad k_2 = K_{22}/K_{33}, \quad Q = q_0L, \quad \xi = M_s f_0 L (K_{33} \chi_a)^{-1/2}, \\ w_p &= W_p f_0 L^2 / (dK_{33}), \quad \kappa = f_0 k_B T L^2 / (vK_{33}), \quad w_n = W_n L / K_{33}. \end{aligned}$$

Уравнения ориентационного равновесия ФХ определяются из условий минимума свободной энергии (1), рассматриваемой как функционал относительно функций  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $f$ . Минимизация по  $f(z)$  производится при условии постоянства числа  $N$  магнитных частиц в системе:  $\int fdV = Nv$ . Уравнения равновесия имеют следующий вид (детали вычислений см. в [5]):

$$\tilde{z} = \int_{\theta_0}^{\theta(\tilde{z})} A^{-1/2} d\theta, \quad 1 = 2 \int_{\theta_0}^{\theta_m} A^{-1/2} d\theta, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{k_1 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta} \left\{ h^2 (\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta) + \frac{2\kappa}{f_0} [f(\theta_m) - f(\theta)] - \right. \\ &\left. - \frac{(k_2 Q)^2}{1 - k_2} \left[ \frac{\sin^2 \theta_m + (2k_2 - 1) \cos^2 \theta_m}{k_2 \cos^2 \theta_m + \sin^2 \theta_m} - \frac{\sin^2 \theta + (2k_2 - 1) \cos^2 \theta}{k_2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta} \right] \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

$$\frac{d\varphi}{d\tilde{z}} = \frac{k_2 Q}{k_2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}, \quad \xi h \sin \beta = w_p \sin 2(\theta - \beta), \quad \gamma = \varphi, \quad (6)$$

$$f = f_0 Z^{-1} \exp \left\{ \frac{\xi h}{\kappa} \cos \beta - \frac{w_p}{\kappa} \sin^2(\theta - \beta) \right\}, \quad f_0 = Nv/V. \quad (7)$$

(здесь  $\theta(\tilde{z} = 1/2) = \theta_m$ ,  $\theta(\tilde{z} = 0) = \theta_0$ , а нормировочная константа  $Z$  определена условием  $\int f dV = Nv$ ). Граничные условия отвечают мягкому гомеотропному сцеплению директора с поверхностью слоя и находятся из условий минимума полной свободной энергии (1):

$$(k_1 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \frac{d\theta}{d\tilde{z}} \Big|_{\tilde{z}=0} + \frac{1}{2} w_n \sin 2\theta \Big|_{\tilde{z}=0} = 0, \quad (8)$$

и вследствие симметрии границ:

$$\frac{d\theta}{d\tilde{z}} \Big|_{\tilde{z}=1/2} = 0. \quad (9)$$

### Переход феррохолестерик – ферронематик

Вблизи перехода феррохолестерик – гомеотропный ферронематик  $\mathcal{X} = \pi/2 - \theta \ll 1$  и  $\beta \ll 1$ , так что решение уравнений ориентационного равновесия можно получить аналитически. Параметры перехода (критическое поле  $h$ , либо критическая толщина слоя  $Q = q_0 L$ ) удовлетворяют следующей системе уравнений:

$$w_n = G \tan(G/2), \quad G^2 = (k_2 Q)^2 - h^2 + \frac{2\xi h w_p}{\xi h - 2w_p}. \quad (10)$$

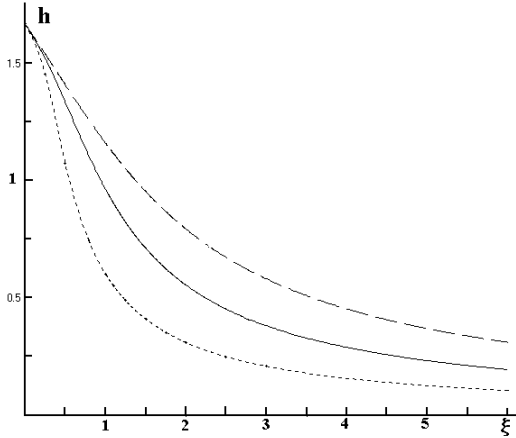
В случае абсолютно жесткого сцепления на стенках ( $w_n \rightarrow \infty$ ) и слабого ( $2w_p \ll \xi h$ ) сцепления на частицах эта формула принимает известный из работы [6] вид:  $h = \sqrt{k_2^2 q^2 - \pi^2 + 2w_p}$ . Для слабого сцепления на границах ( $w_n \ll 1$ ) имеем:

$$h = \sqrt{(k_2 q)^2 - 2w_n + 2\xi h w_p / (\xi h - 2w_p)}.$$

Для чистого ХЖК ( $\xi = 0$ ) получаем уравнение

$$w_n = \sqrt{(k_2 Q)^2 - h^2} \tan \left[ (1/2) \sqrt{(k_2 Q)^2 - h^2} \right],$$

совпадающее с результатами работы [7]. Для чистого ХЖК с жестким ( $w_n \rightarrow \infty$ ) гомеотропным сцеплением на поверхности это уравнение переходит в ранее известное (см. [8-10]).



На рисунке показана зависимость поля перехода феррохолестерик – ферронематик от параметра  $\xi$  для  $w_n = 1$ ,  $Q = q_0 L = 1$  и трех значений  $w_p$ : 3 (штриховая кривая), 1 (сплошная кривая) и 0.4 (пунктирная кривая). Видно, что поле перехода существенно снижается в случае слабого сцепления на частицах (пунктирная кривая) и при больших значениях параметра  $\xi$ . Этот параметр характеризует степень влияния дипольного и квадрупольного механизмов взаимодействия ФХ с полем [2]: при  $\xi \gg 1$  преобладает дипольный механизм (воздействие поля на магнитные частицы), в то время как  $\xi < 1$  отвечает квадрупольному режиму (воздействие поля на ХЖК-матрицу).

Уравнения ориентационного равновесия допускают решение, для которого  $\beta = \theta = 0$ ; в этом случае магнитные частицы ориентированы по полю  $\mathcal{H}$ , директор  $\mathbf{n}$  перпендикулярен  $\mathcal{H}$ . Иными словами, нет магнитной спиральной структуры, но есть спиральная структура ХЖК-матрицы с собственным шагом  $p_0 = 2\pi/q_0$ . Линеаризация уравнений ориентационного равновесия по малым  $\beta$  и  $\theta$  определяет поле  $h_S$ , при котором эта структура разрушается и переходит в коническую:

$$w_n = k_1 G \tanh(G/2), \quad G = \sqrt{\frac{1}{k_1} \left( q^2 - h^2 + \frac{2\xi h w_p}{\xi h + 2w_p} \right)}. \quad (11)$$

Для чистого ( $\xi = 0$ ) ХЖК эта формула переходит в известную [9].

Полученные выше соотношения (10) и (11) позволяют, зная значения критических полей и материальных параметров суспензии, находить энергию сцепления с поверхностью  $W_n$  или энергию сцепления жидкокристаллической матрицы с магнитными частицами  $W_p$ .

Работа выполнена при поддержке гранта 01-02-96476 Российского Фонда фундаментальных исследований и гранта PE-009-0 Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF)

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Brochard F., de Gennes P.G. // *J. de Physique*, 1970, V.31, P.691-708.
2. Zakhlevnykh A.N., Sosnin P.A. // *J. Magn. and Magn. Mater.*, 1995, V.146, P.103-110.
3. Zakhlevnykh A.N., Shavkunov V.S. // *J. Magn. and Magn. Mater.*, 2000, V.210, P.279-288.
4. Zakhlevnykh A.N., Shavkunov V.S. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1999, V.330, P.593-599.
5. Shavkunov V.S., Zakhlevnykh A.N. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2001, V.367, P.175-182.
6. Petrescu E., Motoc C. // *J. Magn. and Magn. Mater.*, 2001, V.234, P.142-147.
7. Захлевных А.Н., Шавкунов В.С. // *Вестн. Перм. ун-та*, 1999, Вып. 5, С.118-134.
8. Greubel W. // *Appl. Phys. Lett.*, 1974, V.25, P.5-7.
9. Press M.J., Arrott A.S. // *J. de Physique*, 1976, V.37, P.387-395.
10. Зельдович Б.Я., Табирян Н.В. // *ЖЭТФ*, 1982, Т.83, С.998-1004.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**Д.В. Зубко, А.И. Лесникович,**

Белорусский государственный университет [zubko@bsu.by](mailto:zubko@bsu.by)

**С.А. Воробьева**

НИИ физико-химических проблем БГУ

**В.И. Зубко, Г.Н. Сицко**

Белорусский государственный университет [zubko@bsu.by](mailto:zubko@bsu.by)



Зубко Д. В. в 1996 году окончил Белорусский государственный университет, физический факультет по специальности физика. На кафедре биофизики физического факультета работает с 1997 года в должности инженера, а с 2001 - должности младшего научного сотрудника.

Научным направлением является исследование электрофизических свойств жидкодисперсных систем, применительно к разработке экспресс-методов анализа их структуры и свойств. В области исследования и разработки экспресс-методов анализа структуры и свойств жидкодисперсных систем опубликовано в печати 10 научных работ, в том числе 6 статей.

Физико-химические процессы, протекающие в магнитных жидкостях (МЖ) сопровождаются различного рода электрическими явлениями, которые могут играть существенную роль при формировании в них того или иного структурного состояния. Одной из важных и нерешенных до настоящего времени задач остается процесс переноса и перераспределения свободных и связанных зарядов в МЖ между дисперсной средой (ДС) и дисперсной фазой (ДФ). Электрофизические характеристики такие, как относительная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ), удельное электрическое сопротивление ( $\rho$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) существенно зависят от изменения внутренней структуры (размера и концентрации частиц ДФ) магнитных жидкостей и могут быть использованы в качестве критерия, характеризующего их эксплуатационные свойства. В этой связи изучение закономерностей, определяющих изменение электрофизических характеристик МЖ различных составов в зависимости от частоты электрического поля ( $V$ ), является весьма актуальной задачей, как с научной, так и практической точек зрения.

Для проведения исследований разработана методика и создан автоматизированный комплекс импедансометрической спектроскопии, включающий в себя систему нагревания и охлаждения исследуемых образцов МЖ в интервале температур от  $-30$  до  $+90^\circ\text{C}$ , высокочувствительные первичные преобразователи (датчики) и вторичные импедансметры (индикаторы), в которых предусмотрен вывод текущих результатов измерений электрических параметров МЖ на цифровое табло прибора, либо на экран монитора компьютера. В основу разработанной методики положено раздельное измерение емкостной и

активной составляющих импеданса электродной ячейки, заполненной МЖ. Влияние паразитных параметров (емкости и индуктивности подводящих проводов и электродной ячейки) исключали путем коррекции составляющих импеданса. Диапазон частоты электрического поля составлял от  $10^2$  до  $10^7$  Гц, изменение концентрации частиц (С) ДФ в МЖ (до 30 мас.%). Измерение электрических параметров исследуемых образцов проводили при термостатировании электродной ячейки, заполненной МЖ. Точность определения электрофизических характеристик МЖ составляла  $\pm 0,5\%$ .

В настоящей работе представлены результаты исследований электрофизических характеристик  $\varepsilon$ ,  $\rho$  и  $tg\delta$  МЖ, полученных на основе турбинного масла [1], декана [2] и воды [3] с использованием олеиновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Общей тенденцией является понижение абсолютных величин  $\varepsilon$ ,  $\rho$  и  $tg\delta$  МЖ на основе турбинного масла и декана с повышением частоты электрического поля (рис. 1, 2, 3). В то же время при изменении степени полярности ДС (масло-вода или декан-вода) наблюдаются значительные различия в профилях частотных зависимостей указанных электрофизических характеристик МЖ (рис. 4, 5, 6). Если для МЖ на основе турбинного масла и декана изменение величин удельного сопротивления характеризуется крутым спадом в достаточно ограниченном участке частот, то для МЖ на основе воды она незначительно зависит от частоты, что связано с влиянием величины диэлектрической проницаемости дисперсионной среды (рис. 5). При этом абсолютные величины  $\varepsilon$ ,  $\rho$  и  $tg\delta$  МЖ на основе воды претерпевают значительные изменения по сравнению с МЖ на основе турбинного масла и декана (4 — 7 порядков). Характерным свойством для МЖ на основе воды является незначительное понижение величин  $\rho$  при повышении концентрации ДФ и соответственно уменьшения содержания воды, как электролита, что обусловлено влиянием надмицеллярных структурных образований формирующихся в концентрированных МЖ (рис. 5).

Наблюдаемые частотные зависимости  $\varepsilon$ ,  $\rho$  и  $tg\delta$  МЖ обусловлены характером прохождения электрического тока различной частоты через электродную ячейку с МЖ и связаны с накоплением объемного заряда на границе раздела фаз (электрод — МЖ, ДС — МЖ, ДС — защитный слой ПАВ, защитный слой ПАВ — частицы ДФ). А для МЖ, полученной на основе полярной жидкости и помещенной в переменное электрическое поле, дополнительный вклад в общий процесс поляризации исследуемой системы вносится еще и за счет релаксации дипольных молекул. При низких частотах, когда время релаксации слишком мало по сравнению с периодом электрических колебаний, заряд успевает накапливаться на границе раздела фаз и величина диэлектрической проницаемости достигает относительно больших значений. В этих благоприятных условиях полидисперсные частицы магнетита, покрытые молекулярным защитным слоем олеиновой кислоты обладают достаточно высоким электрическим сопротивлением. С повышением частоты электрического поля время релаксации оказывается большим по сравнению с периодом электриче-



ских колебаний и электросопротивление защитного слоя ПАВ понижается, что создает реальные условия для прохождения переменного тока через частицы магнетита. Это приводит к увеличению поперечного сечения проводящего компонента и понижению величин электросопротивления МЖ.

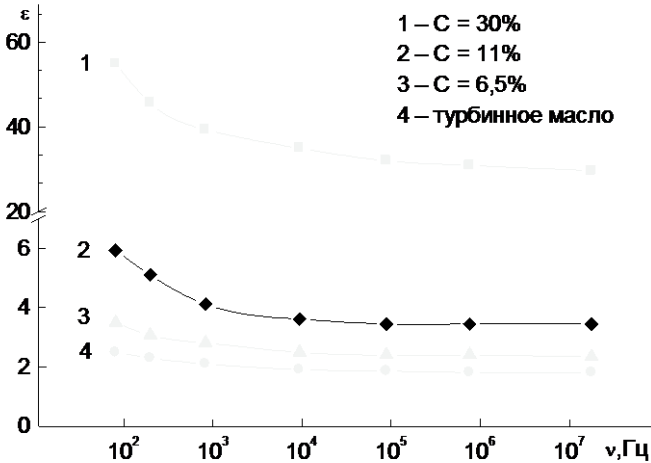


Рис. 1. Частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости МЖ на основе турбинного масла

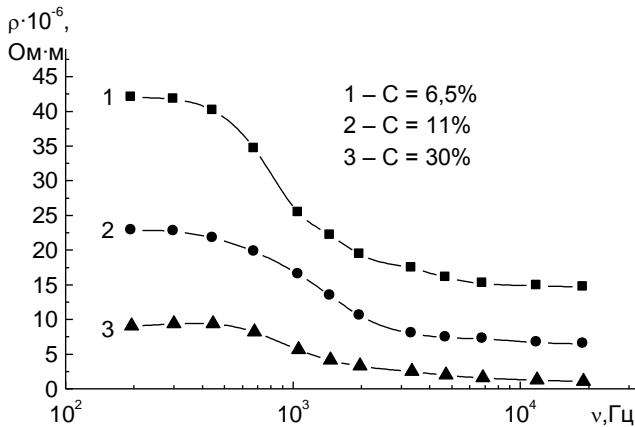


Рис. 2. Частотная зависимость удельного электросопротивления МЖ на основе турбинного масла

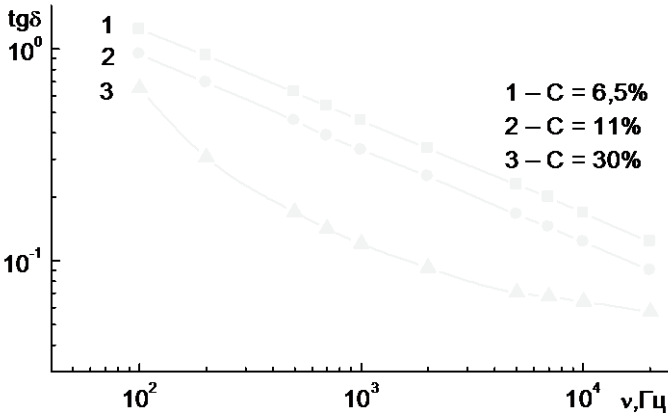


Рис. 3. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь МЖ на основе турбинного масла

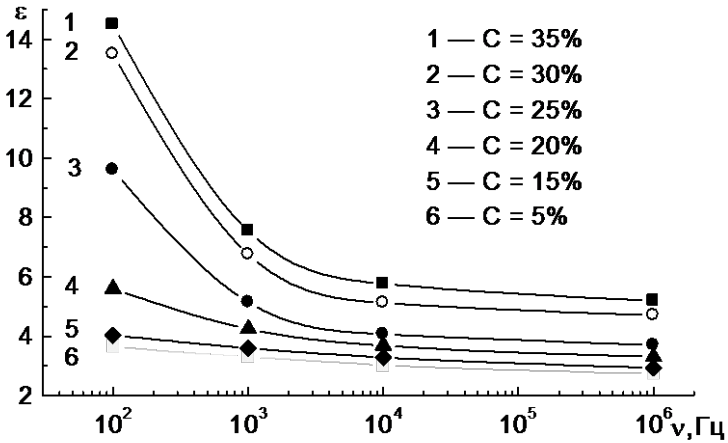


Рис. 4. Частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости МЖ на основе декана

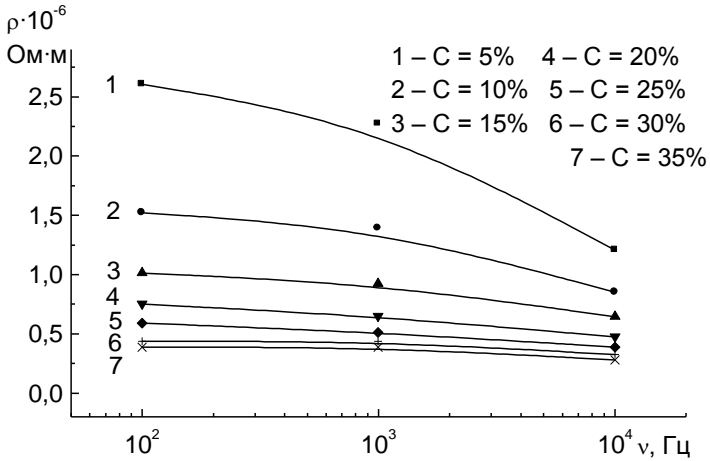


Рис. 5. Частотная зависимость удельного электросопротивления МЖ на основе декана

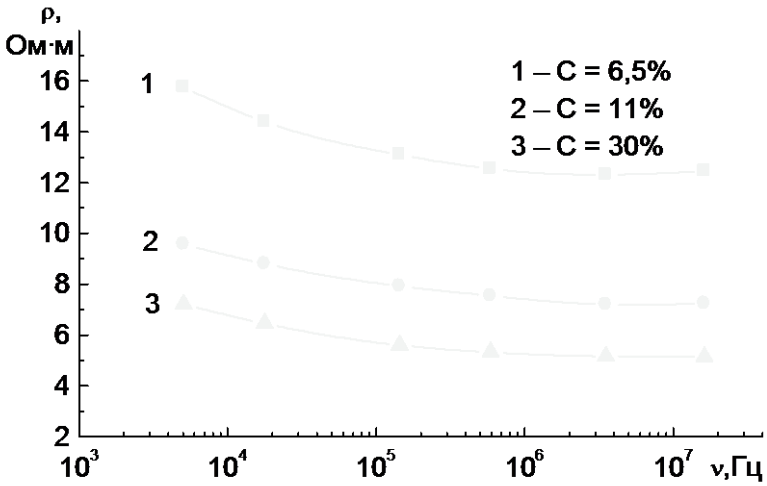


Рис. 6. Частотная зависимость удельного электросопротивления МЖ на основе воды

Анализ частотных зависимостей для различных концентраций ДФ позволил выявить особенности изменения электрофизических характеристик МЖ, которые заключаются в следующем. Повышение концентрации частиц ДФ в МЖ на основе турбинного масла и декана приводит к возрастанию величин  $\varepsilon$  и  $tg\delta$ , тогда как величина  $\rho$  понижается. Видно, что при относительно низких концентрациях ДФ имеет место наиболее выраженное изменение  $\rho$ , так как основной вклад в проводимость МЖ вносят свободные заряды (рис. 2, 4). В противоположность этому при относительно высоких концентрациях ДФ наиболее выраженное изменение испытывает величина  $\varepsilon$ , что связано с преобладанием поляризационных явлений (рис. 1, 3). Полученные результаты исследований МЖ на основе турбинного масла и декана свидетельствуют о существовании критической концентрационной области (ДФ 10 — 20 %), которая характеризуется выраженным изменением типа проводимости в МЖ. Вместе с этим выраженное изменение претерпевает также величина времени релаксации зарядов, экстремальное значение которой лежит в критической концентрационной области (рис. 2). Независимо от соотношения того или иного процесса, протекающего в МЖ при наложении переменного тока различной частоты, общим физическим механизмом является накопление объемного заряда на границе раздела фаз. Следовательно, величину  $tg\delta$  МЖ следует рассматривать как результирующий показатель изменения соотношения отдельных физических процессов, определяющих перераспределение свободных и связанных зарядов в МЖ. Сопоставление относительного хода частотных зависимостей величин  $\varepsilon$ ,  $\rho$  и  $tg\delta$  МЖ является подтверждением полученных экспериментальных результатов исследований (рис. 1, 2, 3).

Таким образом, в результате проведенных исследований, выявлены особенности поведения МЖ, определяющие их электрофизические свойства в диапазоне частот электрического поля от  $10^2$  до  $10^7$  Гц при различных концентрациях частиц ДФ. Определена оптимальная область частот, в пределах которой электрофизические характеристики МЖ оказываются наиболее информативными при использовании их в качестве критерия, характеризующего структуру и свойства МЖ. Анализ закономерностей, определяющих электрофизические свойства для МЖ, позволили выявить тенденции переноса электрического заряда в МЖ в зависимости от частоты электрического поля для различных концентраций частиц ДФ и определить требования, предъявляемые к экспериментальным условиям и параметрам МЖ, способствующим оптимальному проявлению рассматриваемых явлений.

Полученные результаты исследований положены в основу разработки экспресс метода контроля электрофизических характеристик МЖ и используются для оптимизации технологии получения этих материалов с целью улучшения их эксплуатационных свойств.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Электрофизические свойства магнитных жидкостей. / В.И.Зубко, В.П. Храповицкий, А.Н. Вислович // Тез. докл. 5-ой Всесоюз.конф. по магнитным жидкостям. – Плес, 1988. - Т. 1. - С. 100 – 101.
2. В.И. Зубко, А.И. Лесникович, С.А. Воробьева, Г.Н. Сицко, В.А. Коробов, В.В., Мушинский, Н.С. Собаль. Электрофизические свойства магнитной жидкости как характеристики ее важнейших параметров. // Весці НАН Беларусі.– Сер. фіз. – тех. навук. – 1998, № 4. – С. 68–72.
3. В.А.Коротков, А.С. Ларин, Н.П. Матусевич, В.К. Рахуба, В.Б. Самойлов. Пат. 968047 (СССР). В.І.39(1982).

## ЭФФЕКТИВНАЯ МАГНИТНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ АГРЕГИРОВАННОЙ ФЕРРОЖИДКОСТИ: ВЛИЯНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

**Елфимова Е.А.**

Уральский государственный университет  
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: [Ekaterina.Elfimova@usu.ru](mailto:Ekaterina.Elfimova@usu.ru)



Елфимова Екатерина Александровна окончила магистратуру УрГУ в 2000 году. В настоящее время учится в аспирантуре УрГУ математико-механического факультета. Тематика обучения в аспирантуре связана с построением математических моделей описывающих эволюцию фрактальных агрегатов в коллоидных системах.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что свойства магнитных жидкостей во многом зависят от присутствия агрегатов феррочастиц. Традиционно рассматриваются два типа агрегатов: микропапельные и цепочечные. В отличие от предыдущих типов, в коллоидных системах могут возникать рыхлые квазисферические агрегаты, известные как «фрактальные кластеры» (рис.1).

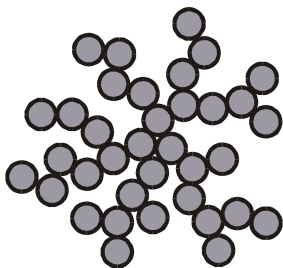


Рис.1  
Фрактальный кластер

Их главная особенность заключается в том, что концентрация агрегированных частиц  $\varphi$  меняется по степенному закону в зависимости от расстояния  $r$  до формального центра кластера:

$$\varphi(r) \sim r^{d_f-3}, \text{ где } d_f \text{ называется фрактальной размерностью.}$$

В феррожидкостях такие объекты могут образовываться за счет действия молекулярных сил, аналогично классическому механизму коагуляции коллоидов. В качестве физико-химических причин коагуляции феррочастиц могут быть предложены: повышенный уровень ван-дер-ваальсова притяжения, утоньшение или нарушение стерических оболочек на поверхностях феррочастиц, низкие значения отталкивающего электростатического барьера для частиц ионных феррожидкостей. Во всех этих случаях притягивающее ван-дер-ваальсово взаимодействие может приводить к нескоррелированному присоединению феррочастиц к скелету агрегата, и магнитные силы не будут играть определяющей роли. Поэтому, размер феррочастиц не будет представлять собой решающего фактора для условий возникновения фрактало-подобных агрегатов феррочастиц. Известны некоторые экспериментальные данные [1], демонстрирующие возможность существования агрегатов такого рода и их влияние на реологические, диффузионные и магнитные свойства феррожидкостей.

В отсутствие внешних полей фрактальные кластеры являются квазисферическими и содержат плотное ядро и окружающую рыхлую зону [2]. Такая структура была выявлена при анализе распределенной модели [3], разработанной для одиночного кластера. Распределение концентрации агрегированных частиц внутри кластера имеет вид, представленный на рис. 2.

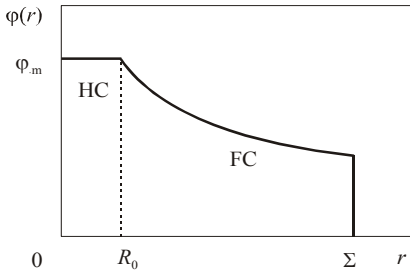


Рис. 2. Распределение агрегированных частиц внутри фрактального кластера (по данным [3]). В центре кластера расположено однородное ядро (HC) с концентрацией случайной упаковки  $\varphi = \varphi_m$ . Вокруг него располагается рыхлая зона (FC), в которой концентрация спадает по степенному закону  $\varphi(r) \sim r^{d_f-3}$

В центре кластера располагается однородное ядро радиуса  $R_0$ , в котором концентрация частиц равна концентрации случайной плотной упаковки,  $\varphi = \varphi_m \approx 0.5$ . Вокруг ядра находится рыхлая зона, и концентрация агрегированных частиц убывает с расстоянием по степенному закону,  $\varphi(r) \sim r^{d_f-3}$ . Размеры кластера ограничены сферой радиуса  $\Sigma > R_0$ . Основным результатом работы [3] явилось то, что показатель степени  $d_f$  не зависит от физико-химических условий, реализуемых в коллоидной системе. Аналитически вычисленное значение  $d_f = 2.5$  хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования для трех-мерных кластеров и экспериментальными данными:  $d_f = 2.56 \pm 0.03$  [4] для агрегатов протеинов иммуноглобулина типа IgG;  $2.52 \pm 0.05$  [5]; и  $2.4 \pm 0.1$  [6] для агрегатов коллоидного кварца.

Совершенно очевидно, что присутствие фрактальных структур в магнитной жидкости, оказывает влияние на магнитные характеристики последней. Определение магнитной восприимчивости и магнитной проницаемости феррожидкости, а также изменение этих характеристик в зависимости от концентрации агрегатов феррочастиц в магнитной жидкости, от величины и внутренней структуры агрегатов - является главной целью настоящей работы.

Задача решается в следующих предположениях:

Концентрация фрактальных кластеров в магнитной жидкости достаточно мала, что отдельно взятый кластер не оказывает никакого влияния на соседние, и они не взаимодействуют между собой.

Магнитное взаимодействие между частицами кластера достаточно слабое. Тогда магнитная восприимчивость вещества определяется по формуле:

$$\chi = n(r)m^2 / 3kT, \text{ где } n(r) - \text{концентрация феррочастиц в единице объема.}$$

Потенциал магнитного поля внутри фрактального агрегата и вокруг него определяется из уравнения (1),

$$\operatorname{div}(\mu \vec{H}) = 0, \quad H = \nabla \psi, \quad (1)$$

$\psi$  - потенциал магнитного поля,  $\mu = 1 + 4\pi\chi$  - магнитная проницаемость вещества.

В соответствии с внутренней структурой фрактального агрегата поставленная задача распадается на 3 подзадачи - определение потенциала магнитного поля:

в центре фрактального кластера  $0 < r < R_0$ , т. е. внутри плотного однородного ядра, с плотностью частиц  $\phi_m$ ,

$$\Delta \psi_i = 0, \quad \mu_i = 1 + 8\gamma\phi_m \quad (2)$$

внутри слоя  $R_0 < r < \Sigma$ , где концентрация агрегированных частиц кластера меняется по степенному закону, что является главной особенностью фрактальных структур.

$$\mu \Delta \psi + (\nabla \psi \cdot \nabla \mu) = 0 \quad \mu = 1 + 8\gamma \left[ \phi(r) \left( 1 - \frac{K}{\phi_m} \right) + K \right] \quad (3)$$

$K$  - концентрация динамического равновесия.

вне фрактального агрегата  $r > \Sigma$ .

$$\Delta \psi_e = 0 \quad \mu_e = 1 + 8\gamma\sigma_\infty, \quad (4)$$

где  $\sigma_\infty$  - концентрация свободных, не агрегированных частиц на бесконечности.

Внутри ядра кластера и вне фрактального агрегата потенциал магнитного поля определяется аналитически [7].

В области  $R_0 < r < \Sigma$  поиск решения производился с помощью численных методов. На рисунке 3 изображен график зависимости потенциала магнитного поля от расстояния до центра кластера.

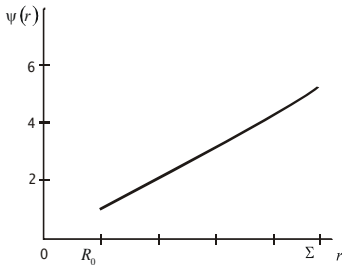


Рис. 3. график зависимости потенциала магнитного поля от расстояния до центра кластера в области  $R_0 < r < \Sigma$

Закон изменения потенциала в области  $R_0 < r < \Sigma$  очень близок к линейному, но имеются некоторые отклонения от линейной функции.

Согласно [7], если вещество представляет собой мелкодисперсную смесь, то можно рассматривать магнитное поле, усредненное по объемам, большим в сравнении с неоднородностями. По отношению к такому среднему полю смесь является однородной средой и как таковая характеризуется определенным эффективным значением магнитной проницаемости. Если в фер-



рождкости имеются однородные капельные вкрапления, то средняя магнитная проницаемость рассчитывается по формуле, приведенной в [7]:

$$\bar{\mu}_{R_0} = \mu_e + c_{R_0} \frac{3(\mu_i - \mu_e)}{2\mu_e + \mu_i} \quad - \text{ для капельного агрегата радиуса } R_0,$$

$$\bar{\mu}_{\Sigma} = \mu_e + c_{\Sigma} \frac{3(\mu_i - \mu_e)}{2\mu_e + \mu_i} \quad - \text{ для капельного агрегата радиуса } \Sigma, \text{ где } c_{R_0} \text{ и}$$

$c_{\Sigma}$  - концентрации однородных вкраплений, радиуса  $R_0$  и  $\Sigma$  соответственно, в магнитной жидкости.

Значение средней магнитной проницаемости феррожидкости, имеющей вкрапления с фрактальной структурой, складывается из средней магнитной проницаемости внешней среды и средней магнитной проницаемости фрактальных кластеров. В соответствии с внутренней структурой фрактального агрегата средняя магнитная проницаемость фрактального кластера рассчитывается по плотному ядру и по окружающей его рыхлой зоне, где концентрация агрегированных частиц изменяется по степенному закону. Таким образом, усредненное значение магнитной проницаемости определяется по формуле:

$$\bar{\mu} = \mu_e + \frac{c_{\Sigma}}{\frac{4}{3}\pi\Sigma^3} \left\{ \frac{4}{3}\pi R_0^3 (\mu_i - \mu_e) \frac{H_i}{H_0} + \int_{V_{R_0} < r < \Sigma} (\mu - \mu_e) \frac{H}{H_0} dV \right\}$$

На рисунке 4 представлены графики средней магнитной проницаемости феррожидкости в зависимости от концентрации в ней агрегатов феррочастиц. Из рисунка видно, что представленные зависимости являются линейными, причем средняя магнитная проницаемость, рассчитанная для феррожидкости с фрактальными вкраплениями, лежит между значениями средней магнитной проницаемости вычисленной для капельных агрегатов радиуса  $R_0$  и  $\Sigma$  т.е.  $\bar{\mu}_{R_0} < \bar{\mu} < \bar{\mu}_{\Sigma}$ . Из графика также видно, что с ростом концентрации  $c$  увеличивается значение  $\bar{\mu}(c)$ .

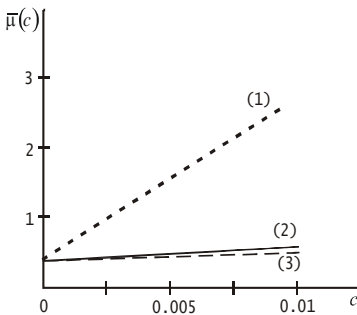


Рис. 4. графики средней магнитной проницаемости феррожидкости в зависимости от концентрации в ней агрегатов феррочастиц.

(1) средняя магнитная проницаемость феррожидкости с капельными вкраплениями радиуса  $\Sigma$

(2) средняя магнитная проницаемость феррожидкости с фрактальными вкраплениями

(3) средняя магнитная проницаемость феррожидкости с капельными вкраплениями радиуса  $R_0$

На рисунке 5 изображены графики, характеризующие среднюю магнитную проницаемость феррожидкости с вкраплениями различных типов, в зависимости от размера вкраплений, при постоянной концентрации агрегатов феррочастиц в магнитной жидкости ( $c = 0.01$ ). Кривые (1) и (4) характеризуют магнитную жидкость с однородными вкраплениями радиуса  $\Sigma$  и  $R_0$  соответственно, кривые (2) и (3) – магнитную жидкость с фрактальными вкраплениями с  $d_f = 2.5$  и  $d_f = 2.3$  соответственно. Из рисунка видно, что  $\bar{\mu}_{\Sigma} < \bar{\mu}_{d_f=2.5} < \bar{\mu}_{d_f=2.3} < \bar{\mu}_{R_0}$ . Таким образом, структура вкраплений определяет значение средней магнитной проницаемости феррожидкости. Для фрактальных вкраплений средняя магнитная проницаемость меньше  $\bar{\mu}_{\Sigma}$ , но больше  $\bar{\mu}_{R_0}$ . Значение фрактальной размерности также оказывает влияние на среднюю магнитную проницаемость феррожидкости: при уменьшении  $d_f$  уменьшается  $\bar{\mu}$ .

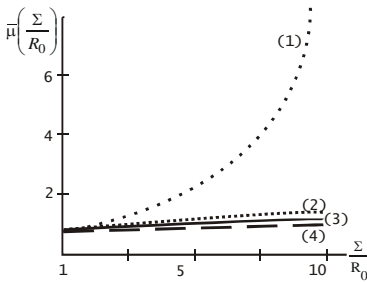


Рис. 5. Графики средней магнитной проницаемости феррожидкости в зависимости от размера агрегатов феррочастиц.

(1) средняя магнитная проницаемость феррожидкости с капельными вкраплениями радиуса  $\Sigma$

(2) средняя магнитная проницаемость феррожидкости с фрактальными вкраплениями при  $d_f = 2.5$

(3) средняя магнитная проницаемость феррожидкости с фрактальными вкраплениями при  $d_f = 2.3$

(4) средняя магнитная проницаемость феррожидкости с капельными

Подводя итог, необходимо отметить, что впервые рассмотрена задача о влиянии фрактальных агрегатов, присутствующих в феррожидкости на магнитные характеристики последней, в частности на эффективную магнитную проницаемость этой жидкости. В результате было выяснено, что средняя проницаемость феррожидкости с фрактальными агрегатами отлична от известных данных для магнитной жидкости с однородными вкраплениями. Причем значение этой величины для магнитной жидкости, содержащей агрегаты с фрактальной структурой, лежит в промежутке между средней проницаемостью феррожидкости с однородными капельными вкраплениями разных размеров. Полученные данные представлены на рисунках 4 и 5 в зависимости от концентрации фрактальных кластеров в магнитной жидкости и в зависимости от размера, типа этих агрегатов и  $d_f$  фрактальных вкраплений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 00-02-17731а, 01-02-96430урал и 02-15-99308м), Министерства образования РФ (грант № Е00-3.2-210), также в рамках проекта REC-005 Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (CRDF).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Buzmakov V.M., Pshenichnikov A.F., *J. Colloid Interface Science*/ 1996. V. 182. P. 63.
2. Feder J. *Fractals*. - New York: Plenum Press, 1988.
3. Ivanov A.O. and Zubarev A.Yu. *Phys. Rev. E* 2001. V. 64. N 4. P. 041403-1-4.
4. Feder J. et al.//*Phys. Rev. Lett.* 1984.V. 53. № 8. P.1403.
5. Sinha S.K., Freltoft T., Kjems J. *Aggregation and Gelation*. Amsterdam: North-Holland, 1984.
6. Kjems J, Freltoft T. *Scaling Phenomena in Disordered Systems*. N. Y.:Plenum,1985.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982.

## ВЛИЯНИЕ АДсорбированной ВОДЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ И ФМЖ

**Семихина Л. П., Семихин В.И.**

Тюменский государственный университет  
625003, г. Тюмень, ул. Семакова 10,  
факс (345-2) 25-15-94, E-mail: [dsemihin@utmn.ru](mailto:dsemihin@utmn.ru)



Семихина Людмила Петровна, после окончания Московского государственного университета в 1972г два года являлась сотрудником кафедры физики Тюменского медицинского института, с 1974 г и по настоящее время - сотрудник физического факультета Тюменского госуниверситета. В 1989г в Московском госуниверситете защитила кандидатскую диссертацию на тему "Влияние слабых магнитных полей на свойства воды и льда". Автор 5 патентов и более 40 работ по исследованию свойств воды и воздействию на нее магнитных полей. .



Семихин Виталий Иванович окончил Московский государственный университет в 1971 году. С 1975 работает в ТГУ, сначала на кафедре молекулярной физики, затем на кафедре механики многофазных систем. В 1990 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: «Динамические свойства магнитных жидкостей». Имеет 27 научных публикаций, в том числе 19 статей, 8 авторских свидетельств на изобретение и патентов РФ. В настоящее время является доцентом на кафедре механики многофазных систем ТГУ.

В [1] впервые была высказана гипотеза, что в зависимости от ориентации ядерных спинов двух протонов, входящих в состав молекулы воды, по аналогии с орто- и пара- модификациями водорода, может существовать две модификации молекул воды: орто- (спины протонов параллельны) и пара- (спины протонов антипараллельны). Молекулы орто-воды обладают магнитным моментом, а в молекулах пара-воды – он отсутствует. Поскольку величина ядерных магнитных спиновых моментов в 1840 раз меньше электронных, то ими обычно пренебрегают при теоретических расчетах межмолекулярных связей и свойств водных систем.

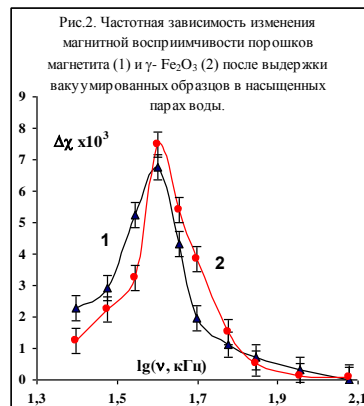
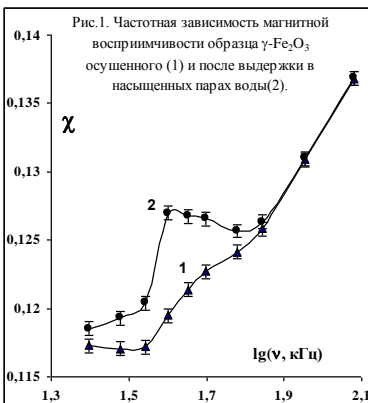
Существование орто- и пара-воды экспериментально подтверждено в [2] и установлено, что вероятности образования димерных молекул и кластеров зависит от вращательных состояний молекулы воды, которые, в свою очередь, определяются их спиновым состоянием. Например, в состав димера вода - углекислый газ преимущественно входят молекулы пара-воды. В результате появляется возможность разделения молекул воды по спин модификациям. В статистически равновесной фазе воды содержится  $\frac{1}{4}$  часть пара- и  $\frac{3}{4}$  орто-воды.

Селекция молекул воды по спин модификациям может происходить и на поверхности большинства твердых тел. Именно путем адсорбции и последующей десорбции с поверхности твердых тел в [1] произведено разделение спин-модификаций водорода.

Достаточно очевидна гипотеза, что при контакте водяного пара с поверхностью магнитных частиц за счет спин-спиновых взаимодействий вероятность адсорбции орто-молекул воды с ненулевым магнитным моментом будет выше, чем пара-молекул. В результате на магнитные моменты частиц твердого тела будут накладываться магнитные моменты орто-молекул воды. Возникает вопрос, можно ли зафиксировать наличие данного эффекта по изменению магнитных характеристик магнитных материалов до и после адсорбции на их поверхности воды. Очевидно, что вклад от магнитных моментов молекул орто-воды будет возрастать на высокодисперсных магнитных материалах.

В связи с этим были исследованы частотные зависимости динамической магнитной проницаемости  $\mu$  порошкообразных образцов магнетита и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до и после выдержки их в насыщенных парах воды. Исследуемые образцы порошков засыпались в стеклянную пробирку с вакуумным краном так, чтобы упаковка частиц была максимально плотной, и откачивались в течение суток форвакуумным насосом. После измерения значений  $\mu$  на вакуумированных образцах, внутрь пробирки с магнитным порошком запускались насыщенные пары воды, в которых исследуемый порошок выдерживался в течение суток. После чего проводились повторные измерения  $\mu$ . Для повышения чувствительности метода использовались достаточно большие образцы с объемом порядка  $100\text{см}^3$ , наружный диаметр пробирки с порошком составлял  $3,2\text{см}$ , а ее высота -  $20\text{см}$ . Измерения частотной зависимости динамической магнитной проницаемости  $\mu$  исследуемых образцов проводилось путем измерения изменений индуктивности соленоидальной катушки (L-ячейки) до и после введения в нее пробирки с образцом методом куметра [3].

В ходе проведенных экспериментов удалось надежно, с точностью на порядок превышающей ошибку эксперимента, зафиксировать эффект влияния адсорбированной воды на величину динамической магнитной восприимчивости  $\chi = \mu - 1$  порошкообразных образцов магнетита и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - рис.1-2.

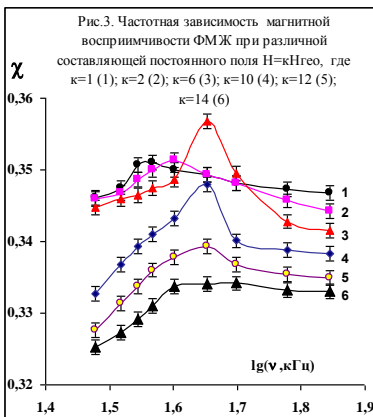


Изображенные на рис.1-2 экспериментальные данные хорошо воспроизводились при повторных циклах адсорбции - десорбции воды.

Было обнаружено, что как для порошка магнетита, так и для порошка  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , заметные изменения частотной зависимости динамической магнитной восприимчивости после выдержки их в парах воды происходят лишь в узком диапазоне частот 20кГц – 70кГц. В области более высоких частот 100кГц –10МГц каких либо заметных изменений  $\chi$ , превышающих погрешность эксперимента, после выдержки образцов в насыщенных парах воды обнаружено не было.

Вид изменений частотной зависимости  $\chi$  магнитных порошков в диапазоне частот 20кГц – 120кГц.после выдержки их в парах воды показан на рис.1 на примере порошка  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . Как видим, присутствие воды в поверхностном слое магнитных частиц приводит к появлению на частоте 40кГц небольшого экстремума  $\chi$ , отсутствующего на обезвоживании образца. Практически одинаковая величина  $\Delta\chi$  на обоих исследованных образцах после выдержки их в парах воды происходят на одной и той же частоте 40кГц – рис.2. Равенство  $\Delta\chi$  на двух образцах с различной величиной  $\chi$  говорит о том, что присутствие воды в поверхностном слое магнитных частиц влияет не на процесс перемагничивания самих частиц в переменном магнитном поле измерительной L-ячейки, а дает некий дополнительный вклад в общую намагниченность образца. Такой дополнительный вклад могут давать лишь молекулы орто-воды. Следовательно, в поверхностном слое магнитных частиц, действительно, адсорбируется преимущественно орто-вода.

Практически на тех же частотах, на которых на частотной зависимости  $\chi$  магнетита и  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  обнаружено появление максимума, обусловленно



го адсорбированной водой, выявлен аномальный экстремум  $\chi$  на образце концентрированной ферромагнитной жидкости (ФМЖ) – рис.1,3. Аномальность этого экстремума связана, прежде всего, с необычной зависимостью его от величины постоянной составляющей магнитного поля. Как видно на рис.3, выявленный максимум  $\chi$  по мере увеличения постоянной составляющей магнитного поля  $H_0$  изменяется по амплитуде и смещается в область более высоких частот. Однако, частота  $\nu_{max}$ , на которой наблюдается максимум  $\chi$ , меняется с ростом

$H_0$  не линейно. Например, в геомагнитном поле  $H_0 = H_{2e0} \approx 0,5\mathcal{E}$ ,  $\nu_{max} = 35-37\text{кГц}$ , при  $H_0 = 2H_{2e0}$   $\nu_{max} = 40\text{кГц}$ . Предельное значение величины  $\nu_{max} = 45\text{кГц}$  наблюдается при  $H_0 = 6H_{2e0} \approx 3\mathcal{E}$ . В данном поле максимум  $\chi$  имеет наибольшую величину  $-\text{рис.3}$ . Дальнейшее повышение поля  $H_0$  не смещает экстремум  $\chi$  по частоте, а уменьшает его амплитуду, вплоть до полного его исчезновения. Исчезновение экстремума  $\chi$  происходит при  $H_0 = 14H_{2e0} \approx 7\mathcal{E}$  - рис.3. Таким образом, экстремум  $\chi$  на частотах  $35\text{кГц} - 45\text{кГц}$  у ФМЖ наблюдается лишь в малых полях  $H_0 < 14H_{2e0} \approx 7\mathcal{E}$ .

Поскольку частота, на которой появляется экстремум  $\chi$ , обусловленный адсорбированной водой на поверхности частиц магнетита и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  равна  $40\text{кГц}$ , а у ФМЖ описанный выше экстремум  $\chi$  в зависимости от постоянной составляющей магнитного поля, наблюдается на частотах  $35\text{кГц} - 45\text{кГц}$ , то наблюдается практически точное совпадение указанных экстремумов. Данный факт позволяет предполагать, что обнаруженный аномальный максимум  $\chi$  на исследованном образце ФМЖ обусловлен именно присутствием воды в поверхностном слое ее частиц. Наличие некоторого количества воды в ФМЖ обусловлено тем, что частицы магнитной фазы синтезируются в водной среде и лишь затем переводятся в углеводородную фазу. Полного вытеснения воды с поверхности магнитных частиц при этом, естественно, не происходит. Магнитные моменты протонов внутри имеющейся на поверхности однодоменных магнитных частиц ФМЖ пленки воды за время перескока с одной молекулы воды на другую будут ориентироваться параллельно магнитному моменту этих частиц. А обмен молекул воды протонами с ориентированными спинами в конечном итоге приведет к спин конверсии воды внутри ФМЖ – вода преимущественно перейдет в состояние орто-воды.

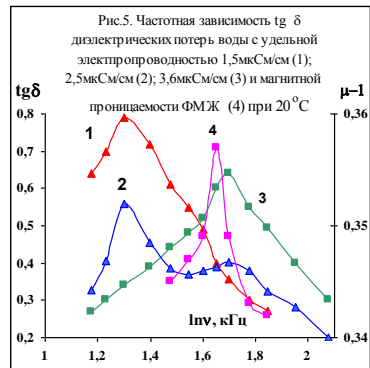
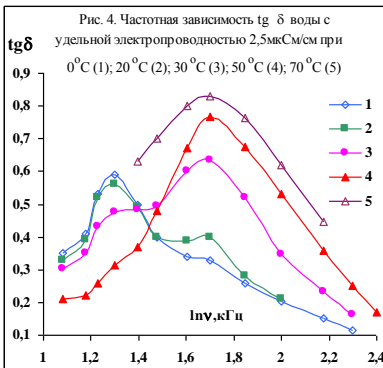
Согласно данной гипотезе, из представленных на рис.3 экспериментальных данных следует, что вклад от ориентации магнитных моментов молекул воды максимален в очень малом поле, порядка  $3\mathcal{E}$ , а в магнитных полях  $H_0 > 14H_{2e0} \approx 7\mathcal{E}$  эффект от ориентированных магнитных моментов орто-молекул воды исчезает.

Для выяснения природы данного явления с помощью тех же самых соленоидальных катушек (L-ячеек), на которых определялись магнитные характеристики образцов окислов и ФМЖ, по методике [4-7] были исследованы частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) бидистиллированной воды, а в диапазоне частот  $20-50\text{кГц}$ . Объем исследуемого образца воды, как и образцов магнитных окислов в описанных выше экспериментах, был не менее  $100\text{см}^3$ . Поэтому в данных экспериментах влияние поверхности стенок стеклянной пробирки, в которых исследуемая вода помещалась в измерительные L-ячейки, на состояние находившейся в ней воды было пренебре-

жимо мало. Это состояние воды в дальнейшем будем называть объемным состоянием, в отличие от связанного состояния, в котором вода находится в поверхностном слое твердых частиц.

Для жидкостей в объемном состоянии без сплошной сетки водородных связей, например, спиртов, частотные зависимости  $tg\delta$ , полученные с помощью L-ячеек и емкостных C-ячеек, полностью совпадают. В то же время при исследовании водных объектов L-метод позволяет выявить низкочастотный максимум  $tg\delta$ , не регистрируемый C-методом [4, 6]. Причиной принципиального отличия и достоинства индуктивного L-метода измерения диэлектрических потерь водных объектов является то, что он в отличие от общеизвестного емкостного C-метода, является методом не разрушающего контроля их состояния. В L-ячейках жидкость подвергается воздействию только слабого переменного магнитного поля  $B = B_0 e^{i\omega t}$  и слабого вихревого электрического поля, максимальная величина напряженности которого внутри ячейки равна  $E_{max} = \omega B_0 r / 2$ , где  $r$  – радиус обмотки ячейки. В диапазоне частот 20-50кГц в использованных нами L-ячейках амплитуда напряженности магнитного поля была в 50-100 раз меньше  $H_{zeo}$ , а электрического - порядка 10мкВ/см, что 4-6 порядков меньше, чем в C-методе.

Из приведенных на рис.4-6 данных следует, что частотный диапазон 20-50кГц для воды с малым содержанием примесей имеет особое значение, поскольку именно в этом частотном диапазоне L-методом регистрируется низкочастотный экстремум  $tg\delta$  такой воды. Как видно на рис.4-5, частота  $\nu_{max}$ , на которой наблюдается экстремум  $tg\delta$  достаточно чистой воды, в

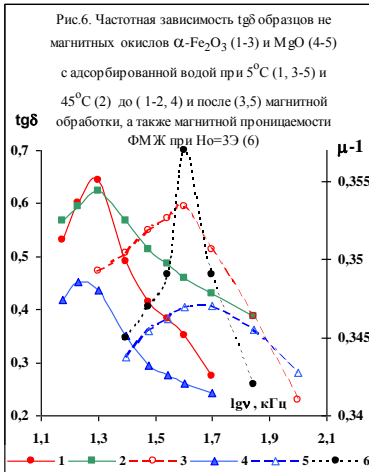


зависимости от температуры и содержания примесей может иметь лишь два значения  $\nu_{max}(I) = (20-25)$ кГц;  $\nu_{max}(II) = (45-50)$  кГц [ 6]. Этим двум частотам соответствуют два состояния воды: «вода-I» и «вода-II». Оба этих состояния воды в какой-то мере являются «льдообразными», сильно структу-



рированными состояниями. Данный вывод основывается на том, что на указанных выше частотах L-методом выявляется максимум  $tg\delta$  и у льда при  $0^\circ\text{C}$ , на частоте  $\nu_{max}(I)$  - льда из чистой воды, на частоте  $\nu_{max}(II)$  - льда из воды с повышенным содержанием примесей и имеющем в результате более искаженную структуру.

В результате исследования немагнитных порошкообразных образцов



твердых тел с высокой удельной поверхностью, находившихся в контакте с парами воды, было установлено, что присутствие связанной воды в поверхностном слое твердых частиц приводит к появлению максимума на их частотной зависимости  $tg\delta$  -рис.6. Причем, на образцах самой разной химической природы (порошки окислов, семена растений) с малой влажностью, которая достигается при хранении их на воздухе с влажностью порядка 40%-50%, максимум  $tg\delta$  наблюдается на частоте  $\nu_{max}(I)=(20-25)\text{кГц}$  – рис.6. При такой влажности воздуха на поверхности образцов будет находиться не более 1-3 монослоев воды. Тем не

менее, даже столь малое количество связанной воды может давать весьма заметный вклад в величину диэлектрических потерь дисперсных образцов. Порошок окисла с влажностью менее 2% и 100% вода могут иметь близкие значения  $tg\delta$ , причем в одном и том же частотном диапазоне. При повышении частоты измерения значения  $tg\delta$  как объемной, так и связанной воды резко снижаются.

При сопоставлении частотной зависимости диэлектрических свойств объемной (рис.4-5) и связанной воды (рис.6) с частотной зависимостью магнитной проницаемости ФМЖ (рис.3,5.6) и магнитных окислов (рис.1-2) видно достаточно хорошее совпадение частот, на которых наблюдаются экстремумы указанных свойств. Данный факт подтверждает гипотезу, что выявленные экстремумы магнитной проницаемости ФМЖ и магнитных окислов обусловлены магнитными моментами молекул орто-воды, ориентированных параллельно магнитным моментам магнитных частиц.

При выяснении причины, почему в результате превышения постоянной составляющей магнитного поля некоторого предельного значения, отличающейся от  $H_{zeo}$  всего в несколько раз, вклад от магнитных моментов молекул орто-воды, обращает на себя внимание аналогия между данным эффектом и эффектом Ханле [ 8] . Впервые аналогия между воздействием слабых

магнитных полей на воду и эффектом Ханле была отмечена в [ 9], а в [ 4] эта гипотеза получила некоторые экспериментальные подтверждения.

Эффект Ханле [ 8] наблюдается в малых полях  $H < H_{zeo}$  и заключается в сильной зависимости поляризации рассеянного света от напряженности магнитного поля. Эффект Ханле имеет простую интерпретацию. Накачка светом резонансной частоты переводит атом в возбужденное состояние с временем жизни  $\tau$ . При наличии внешнего магнитного поля  $H_0$  магнитные моменты (спины) возбужденного атома прецессируют с частотой  $\Omega = \gamma H_0$  вокруг направления поля  $H_0$ . В сильном поле, когда  $\Omega \tau \gg 1$ , спины за время  $\tau$  успевают сделать много оборотов, и их распределение становится изотропным. Максимальный эффект Ханле наблюдается при условии, что

$$\Omega \tau \cong 1 \quad \text{или} \quad g_p \tau e \mu_0 H_0 / m \cong 1 \quad (1)$$

При выполнении данного условия прецессирующие в поле  $H_0$  спины дают максимальный вклад в намагниченность атома по направлению  $H_0$ .

Принимая в соотношении (1) величину  $H_0$  равной геомагнитному полю ( $H_{zeo} \cong 0,5\Theta$ ), а  $g_p, e, m$  - равными g-фактору, заряду и массе протона, найдем время жизни возбужденного состояния протона, при котором проекция его спина на направление геомагнитного поля максимальна

$$\tau = \tau_{zeo} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}, \quad f_{zeo} = 1/\tau_{zeo} = 33 \text{ кГц} \quad (2)$$

Как видим, величина  $f_{zeo}$  практически совпадает с частотой, на которой обнаружен максимум магнитной проницаемости на содержащих воду магнитных окислах и ФМЖ при  $H_0 = H_{zeo}$ . Кроме того,  $f_{zeo}$  близко к частотам  $\nu_{max}(I) = (20-25) \text{ кГц}$  и  $\nu_{max}(II) = (45-50) \text{ кГц}$ . Т.о. вода, находясь в состоянии «воды-I-II» в объемном и связанном состоянии имеет не нулевую проекцию спинов  $H^+$  на направление  $H_{zeo}$ . Таким образом спины протонов связанной воды и чистой воды в состоянии «воды-I-II» частично поляризованы.

Из соотношения (1) следует, что для осуществления данного явления и при более высоких значениях постоянного магнитного поля, необходимо существование широкого спектра метастабильных состояний в воде с очень малыми временами жизни. А поскольку в диапазоне частот 10кГц-10МГц у объемной и связанной воды имеется лишь один экстремум  $tg\delta$ , которому соответствует лишь одно характерное время  $\tau$ , близкое к  $\tau_{zeo}$ , то в полях  $H_0 \gg H_{zeo}$  поляризация спинов протонов будет исчезать.

Поскольку все экспериментальные данные о магнитных свойствах воды получены в достаточно сильных полях  $H_0 \gg H_{zeo}$ , в которых снижается вклад от магнитных моментов протонов, то возникает гипотеза, что вода диамагнитна лишь в сильных полях, а при  $H_0 = H_{zeo}$  вода является парамагнетиком. Проверка данной гипотезы требует дальнейших исследований. Необходимо уточнение величины напряженности постоянной составляющей магнитного поля, при котором поляризация спинов протонов молекул воды исчезает.

Тем не менее, гипотеза о парамагнетизме воды в геомагнитном поле объясняет многие накопленные к данному моменту экспериментальные данные по воздействию на водные объекты слабых магнитных полей. Как следует из современной теории эффекта Ханле, ориентирующее воздействие слабого постоянного магнитного поля на спины атомов можно усилить слабым переменным магнитным полем, амплитуда  $H$  и частота  $f$  которого удовлетворяют условию параметрического резонанса  $H/f = const$ . Некоторые варианты этого параметрического резонанса в водных средах рассматривались в [4]. Пример влияния такого воздействия на связанную воду приведен на рис.6.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фаркас А. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. М.: ОНТИ. 1936. 244с.
2. Конохов В.Е., Тихонов В.И., Тихонова Т.Л. Разделение спин-модификаций молекул воды и тяжелой воды. // Письма в ЖТФ. 1986. Т.12. в.23. С.1438-1441.
3. Семихин В.И. Динамические свойства магнитных жидкостей. Автореферат канд. дис. на соиск. уч. степ. канд физ-мат. наук. Москва. МИП. 1990. 18с.
4. Семихина Л.П. / Исследование влияния слабых магнитных полей на физ. свойства воды и льда. // Дис. на соиск. уч. степ. канд физ-мат. наук. МГУ. 1989.
5. Семихина Л.П., Любимов Ю.А.. Изменение диэлектрических потерь обычной и тяжелой воды после воздействия слабых магнитных полей. // Вестник МГУ. №3. С.59-64.
6. Семихина Л.П. Возможности диэлектрического метода для анализа состояния водных систем после физических воздействий. // Вестник Тюменского государственного университета. 2000. №3. С.39-43.
7. Тонконогов М.П., Векслер В.А., Биржанов К.Ж. Диэлектрическая релаксация в водных растворах и суспензиях. // Изв. вузов. Физика. 1975. №2. С.81-84.
8. Новиков Л.Н., Скроцкий Г.В., Соломахо Г.В. Эффект Ханле. // УФН. Т.113, 1974. в.4. С.597-625.
9. Кисловский Л.Д. //Проблемы космической биологии. Т.43. М. Наука. 1982.С. 148-165.

## ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ: ПРИБЛИЖЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ФУНКЦИОНАЛА ЭНЕРГИИ И ТЕОРИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

**Иванов А.О.**

Уральский государственный университет  
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Эл. почта: Alexey.Ivanov@usu.ru



Иванов Алексей Олегович окончил Уральский государственный университет в 1984. С 1986, он работает преподавателем и научным сотрудником в УрГУ. В 1998 им защищена докторская диссертация на тему «Фазовое расслоение магнитных жидкостей». В настоящее время он является заведующим кафедрой математической физики УрГУ, доктором физ.-мат. наук, профессором. Им опубликовано 50 научных статей, из которых 22 статьи опубликованы в зарубежных научных журналах. Исследования в области физики магнитных жидкостей неоднократно поддерживались грантами РФФИ.

В последнее десятилетие обширный интерес в области магнитных жидкостей привлекала проблема спонтанно возникающего дальнего ориентационного упорядочения. Впервые такое явление было предсказано в начале 80-ых годов на базе теории среднего поля Вейсса [1]. В 90-ых, после опубликования результатов компьютерного моделирования [2], интерес к проблеме вновь возродился. В этих и более поздних работах [3] был отмечен следующий факт: оставаясь пространственно неупорядоченной, полярная жидкость (и феррожидкость) претерпевает ориентационный фазовый переход. В последующих теориях [4] было обосновано (!?) существование фазового перехода типа «жидкий парамагнетик – жидкий ферромагнетик». Однако среднесферическое приближение [5] и теория возмущений [6] не предсказывают спонтанного магнитного упорядочения. Этот результат также отсутствует в теории среднего поля Онсагера [7], модифицированной модели среднего поля [8] и методе возмущений [9]. Относительно экспериментальных результатов по существованию «ферромагнитного состояния» в феррожидкостях следует указать, что прямых экспериментальных подтверждений ни разу не было обнаружено. Единственным исключением необходимо признать работу [10], в которой сообщается об усилении ферромагнитных флуктуаций в концентрированных феррожидкостях.

Современный подход к теоретическому предсказанию спонтанного ориентационного упорядочения в полярных жидкостях основан на методе плотности функционала свободной энергии. В нем свободная энергия системы представляется как функционал от одно-частичной функции распределения  $g_1(\vec{\Omega}_i)$ , имеющей смысл плотности вероятности того, что магнитный момент случайно выбранной частицы ориентирован вдоль некоторого направления  $\vec{\Omega}_i(\omega_i, \zeta_i)$ . Минимизация функционала энергии приводит к интегральному уравнению для функции распределения, одно из решений которого оказывает-

ся анизотропным в ориентационном пространстве  $\bar{\Omega}$ , даже в случае отсутствия внешнего поля. В пространственно однородных феррожидкостях одно-частичная функция распределения зависит только от угла  $\omega_1$  между ориентацией магнитного момента  $\vec{m}$  случайно выбранной феррочастицы I и направлением внешнего магнитного поля. Эта функция должна удовлетворять условию нормировки вероятности и определяет значение намагниченности  $M$  феррожидкости. Для изучения свойств одно-частичной функции распределения ниже используется формализм БГКИ, приводящий к уравнению [6], связывающему одно-частичную функцию с парной корреляционной функцией  $g_2(ij)$  системы феррочастиц:

$$\frac{dg_1(\omega_1)}{d\omega_1} = -\alpha \sin\omega_1 \cdot g_1(\omega_1) - \frac{n}{kT} \int d\bar{\Omega}_2 \int d\vec{r}_2 \frac{dU_d(12)}{d\omega_1} g_2(12), \quad (1)$$

$$\alpha = mH/kT, \quad d\bar{\Omega}_i = (4\pi)^{-1} \sin\omega_i d\omega_i d\zeta_i, \quad d\vec{r}_i = r_i^2 d\tau_i \sin\vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i.$$

Здесь  $U_d$  есть энергия диполь-дипольного взаимодействия,  $\alpha$  имеет смысл параметра Ланжевена,  $n$  есть концентрация феррочастиц, и  $\vec{H} \parallel Oz$  представляет собой напряженность внешнего магнитного поля, приложенного вдоль оси  $Oz$  контейнера с феррожидкостью в виде бесконечно удлиненного эллипсоида вращения. Интегрирование по  $d\bar{\Omega}_i$  и  $d\vec{r}_i$  соответствует усреднению по всем возможным положениям и ориентациям  $i$ -ой феррочастицы. Уравнение (1) является точным и включает все поправки, вызванные много частичными корреляциями. Его решение связано с проблемой определения парной корреляционной функции  $g_2(12)$ . Точное вириальное разложение приводит к следующему представлению:

$$g_2(12) = g_0(\omega_1)g_0(\omega_2)\tilde{g}_2(12) \quad , \quad (2)$$

в котором парная корреляционная функция выражена через одно-частичные функции распределения  $g_0(\omega_i)$  идеального парамагнитного газа. Эти функции являются решением уравнения (1) для однородной системы невзаимодействующих магнитных, в которой межчастичные корреляции отсутствуют и  $g_2(12) = 0$ :

$$g_0(\omega_i) = \frac{\exp[\alpha \cos \omega_i]}{\int \exp[\alpha \cos \omega_i] d\bar{\Omega}_i} \quad , \quad M = M_L = n m L(\alpha) \quad , \quad (3)$$

где  $L(z) = \text{cth}(z) - 1/z$  есть функция Ланжевена. Поправочная функция  $\tilde{g}_2(12)$  в соотношении (2) учитывает межчастичные корреляции в системе феррочастиц и может быть вычислена с помощью группового разложения. Она зависит от концентрации  $n$  и интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия  $U_d$ .

На уровне частичных функций распределения основная идея метода плотности функционала свободной энергии заключается в следующем: вместо точного соотношения (2) парная корреляционная функция  $g_2(12)$  заменяется на

самосогласованное выражение через одно-частичные функции распределения  $g_1(\omega_1)$  и  $g_1(\omega_2)$  для двух магнитных моментов взаимодействующих частиц:

$$g_2(12) = g_1(\omega_1)g_1(\omega_2)\tilde{g}_2(12) \quad . \quad (4)$$

Здесь одно-частичные функции распределения  $g_0(\omega_i)$  идеального парамагнитного газа (уравнение (2)) заменены неизвестными одно-частичными функциями распределения  $g_1(\omega_i)$  в системе взаимодействующих магнитных частиц (уравнение (4)). Подобная самосогласованная замена представляет собой одно из приближений, используемых в статистической физике, и ни в коем случае не может рассматриваться как точный результат. Использование соотношения (4) в уравнении (1) приводит к самосогласованному нелинейному интегро-дифференциальному уравнению для одно-частичной функции распределения, которая зависит от межчастичных корреляций. Решение этого уравнения позволяет представить одно-частичную функцию распределения в экспоненциальной форме, аналогично случаю идеального парамагнитного газа (3):

$$g_1(\omega_1) = \frac{\exp\left\{\alpha \cos\omega_1 - \frac{n}{kT} \int d\omega_1 \left[ \iint g_1(\omega_2) \tilde{g}_2(12) \frac{dU_d(12)}{d\omega_1} d\bar{\Omega}_2 d\bar{r}_2 \right]\right\}}{\int \exp\left\{\alpha \cos\omega_1 - \frac{n}{kT} \int d\omega_1 \left[ \iint g_1(\omega_2) \tilde{g}_2(12) \frac{dU_d(12)}{d\omega_1} d\bar{\Omega}_2 d\bar{r}_2 \right]\right\} d\bar{\Omega}_1} \quad . \quad (5)$$

Единственное отличие заключается в том, что экспоненциальный фактор в (5) содержит сумму внешнего магнитного поля и функции, зависящей от межчастичных диполь-дипольных корреляций, которая может быть выражена через намагниченность феррожидкости  $M$ . Эта сумма может рассматриваться как некоторое эффективное магнитное поле, действующее на отдельную частицу. В частности, в рамках ограничения теорией возмущений 1-го порядка по диполь-дипольному взаимодействию необходимо положить, что поправочная парная корреляционная функция  $\tilde{g}_2(12)$  определяется только центрально-симметричным взаимодействием. Учет этого приближения в решении (5) приводит к результату модели среднего поля Вейсса:

$$g_1(\omega_1) = \frac{\exp\left[\frac{m}{kT} \left(H + \frac{4\pi}{3} M\right) \cos\omega_1\right]}{\int \exp\left[\frac{m}{kT} \left(H + \frac{4\pi}{3} M\right) \cos\omega_1\right] d\bar{\Omega}_1}, \quad M = nmL \left[\frac{m}{kT} \left(H + \frac{4\pi}{3} M\right)\right]. \quad (6)$$

Данное решение внешне совпадает с выражением (3), однако в показателе экспоненты стоит не внешнее магнитное поле  $H$ , а сумма  $H_e = H + 4\pi M/3$ , имеющая смысл эффективного поля в теории Вейсса. Таким образом, самосогласованная аппроксимация (4), лежащая в основе минимизационного подхода для функционала плотности, является эквивалентной приближению среднего поля, приводящего к хорошо известному результату существования фазового перехода типа «парамагнетик – ферромагнетик». В рамках действия 1-го порядка теории возмущений аппроксимация (4) предсказывает спонтанное ориентационное упорядочение в магнитных жидкостях. По-видимому, это связано

со следующим: в точном вириальном разложении (2) парной корреляционной функции  $g_2(12)$  все влияние межчастичного диполь-дипольного взаимодействия определяется поправочной функцией  $\tilde{g}_2(12)$ . Приближенное выражение (4) учитывает дополнительное влияние посредством функций  $g_1(\omega_1)$  и  $g_1(\omega_2)$ , которые также зависят от интенсивности диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов феррочастиц. В итоге, влияние взаимодействия оказывается переоцененным. Следовательно, нет ничего удивительного в том, что такой избыточный учет диполь-дипольного взаимодействия приводит к предсказанию «ферромагнитного состояния» в полярных жидкостях.

Значительно более странное поведение возникает в случае, когда эффективное поле вычисляется на базе теории возмущений 2-го порядка [6]. В рамках этого приближения в парной корреляционной функции  $\tilde{g}_2(12)$  необходимо учитывать все линейные поправки по энергии диполь-дипольного взаимодействия  $U_d$ . Его использование в уравнении (5) приводит к следующему: экспоненциальный фактор представляется в виде многочлена от нулевого, 1-го и 2-го полиномов Лежандра от косинуса угла  $\omega_1$ . Коэффициенты этого должны определяться численно. В случае отсутствия внешнего поля существует два типа решения уравнения (5). Первое решение является тривиальным, все коэффициенты обращаются в ноль. Это означает, что одно-частичная функция распределения не зависит от угла  $\omega_1$ , и ориентационное распределение магнитных моментов феррочастиц оказывается однородным, что соответствует не намагниченному жидкоподобному состоянию ферроколлоида. Однако, кроме того, для достаточно интенсивных диполь-дипольных взаимодействий и высоких концентраций наблюдается бифуркация решения: появляется неоднородное в ориентационном пространстве распределение магнитных моментов. Для второго типа решения угловая зависимость одно-частичной функции распределения имеет характерный вид, представленный на рис. 1.

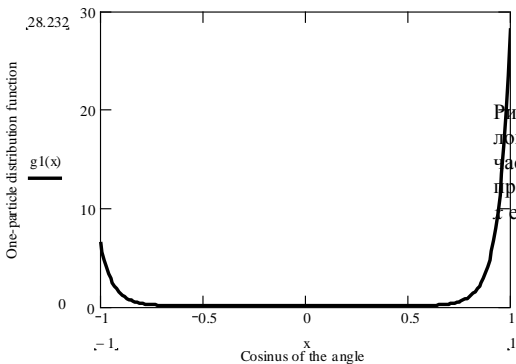


Рис. 1. Неоднородная угловая зависимость одно-частичной функции распределения, переменная  $x$  есть  $\cos(\omega_1)$ .

Неоднородное ориентационное распределение  $g_1(\omega_l)$  характеризуется наличием двух четко выраженных максимумов, определяющих плотности вероятности того, что магнитный момент случайно выбранной частицы оказывается сонаправленным ( $x = 1, \omega_l = 0$ ) или противоположно направленным ( $x = -1, \omega_l = \pi$ ) большой оси  $Oz$  контейнера с феррожидкостью. Такое поведение одно-частичной функции распределения представляется физически бессмысленным, поскольку из таблицы 1 и рис. 1 следует, что второе решение выглядит как «ферромагнитное состояние» вместо «ферромагнитного состояния», предсказываемого теоретическими моделями [4] и теорией возмущений 1-го порядка в самосогласованном приближении. Вероятно, физическая причина такого странного факта заключается в том, что в отличие от приближения 1-го порядка, теория возмущений 2-го порядка учитывает межчастичное диполь-дипольное взаимодействие в парах и тройках феррочастиц. В частности, именно учет взаимодействия в тройках частиц приводит к разупорядочиванию магнитных моментов. В итоге, физический смысл имеет только первый тип решения, указывающий на то, что в отсутствие внешнего магнитного поля ориентационное распределение магнитных моментов является однородным. Значит, теория возмущений 2-го порядка даже в рамках самосогласованного подхода среднего поля не предсказывает спонтанного ориентационного порядка. Причем, эта теория очень точно описывает экспериментальные статические магнитные свойства феррожидкостей [6], в том числе – предельно концентрированных. Поэтому ее использование для настоящего анализа представляется оправданным. Следовательно, принципиальный общезначимый вывод о возможности реализации в феррожидкостях «ферромагнитного состояния», вытекающий из теорий среднего поля и метода функционала энергии, не подтверждается экспериментальными данными и не может рассматриваться как строгий теоретический результат. Подобный вывод представляется искусственным следствием самосогласованного приближения (4), и явление спонтанного ориентационного упорядочения в феррожидкостях, индуцированного диполь-дипольным взаимодействием, необходимо рассматривать как весьма сомнительное. Такое заключение, в первую очередь, связано с нецентральным характером диполь-дипольных сил, качественно отличающих их от обменного взаимодействия в кристаллических ферромагнетиках.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 00-02-17731а, 01-02-16072а и 02-15-99308м), а также выполнена в рамках программы REC-005 Американского Фонда Гражданских исследований и Развития (CRDF).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Cebers A.O.// *Magnetohydrodynamics*. 1982. V. 2. P. 42; Sano K. and Doi M.// *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983. V. 52. P. 2810.
2. Wei D. and Patey G.N.// *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 2043; Weis J.J., Levesque D. and Zarragoicoechea G.J.// *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 913; Weis J.J. and Levesque D.// *Phys. Rev. E.* 1993. V. 48. P. 3728.
3. Ayton G., Gingras M.J.P. and Patey G.N.// *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 2360; Gao G.T. and Zeng X.C.// *Phys. Rev. E.* 2000. V. 51. P. 2188.



4. Wei D., Patey G.N. and Perera A.// Phys. Rev. E. 1993. V. 47. P. 506; Zhang H. and Widom M.// J. Magn. Magn. Mat. 1993. V. 122. P. 119; Zhang H. and Widom M.// Phys. Rev. E. 1994. V. 49. P. 3591; Zhang H. and Widom M.// Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 8951; Groh B. and Dietrich S.// Phys. Rev. E. 1994. V. 50. P. 3814; Groh B. and Dietrich S.// Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 2509; Alarcon-Waess O., Diaz-Herrera E. and Gil-Villegas A.// Phys. Rev. E. 2002 V. 65. P. 031401.
5. Morozov K.I. and Lebedev A.V.// J. Magn. Magn. Mat. 1989. V. 85. P. 51.
6. Buyevich Yu.A. and Ivanov A.O.// Physica A. 1992. V. 190. P. 276; Ivanov A.O. and Kuznetsova O.B.// Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 041405.
7. Onsager L.J.// J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1486.
8. Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V. and Lebedev A.V.// J. Magn. Magn. Mat. 1996. V. 161. P. 94.
9. Hucke B. and Lücke M.// Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 6875.
10. Mamiya H., Nakatani I. and Furubayashi T.// Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 6106.

## ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ АГРЕГАТОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ КОЛЛОИДАХ

**Падалка В.В.**

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина 1; E-mail: [fmf@stavs.ru](mailto:fmf@stavs.ru)

**Ерин К.В.**

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина 1; E-mail: [genphys@pm.stavs.ru](mailto:genphys@pm.stavs.ru)



Падалка Виталий Васильевич окончил СГПИ в 1970 году. Работает в СГПИ, а затем СГУ, с 1971 г. В 1976-1979 гг. аспирант кафедры теоретической физики МГПИ им. В.И. Ленина. В 1988 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме «Ориентационные и кинетические процессы в магнитных коллоидах при воздействии внешних полей». С 1990 г. избран доцентом кафедры общей физики СГУ. С 1993 г. является деканом физико-математического факультета СГУ. Автор более 60 научных работ.



Ерин Константин Валерьевич окончил СГУ в 1998 году. В 1998-2001 гг. аспирант кафедры общей физики Ставропольского государственного университета. В 2001 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на тему: «Изучение кинетики двойного лучепреломления в коллоидных системах при воздействии внешних электрического и магнитного полей». В настоящее время работает старшим преподавателем кафедры общей физики СГУ. Автор 18 научных работ.

Процессы агрегирования, возникающие в магнитных жидкостях, оказывают значительное влияние на их магнитные, оптические, реологические и другие свойства. Поэтому проблема исследования агрегативной устойчивости магнитных жидкостей является весьма актуальной. Одними из наиболее эффективных методов обнаружения агрегатов частиц в магнитных коллоидах являются оптические. Под действием внешних электрического и магнитного полей магнитные коллоиды становятся оптически анизотропными, что может выражаться в различных эффектах: двойном лучепреломлении (ДЛП), дихроизме, анизотропном светорассеянии и др. В [1] была описана установка, позволяющая исследовать ДЛП в магнитных коллоидах при одновременном воздействии взаимноперпендикулярных стационарных и импульсных электрического и магнитного полей.

С целью выяснения влияния агрегирования частиц твердой фазы на эффект стационарного магнитного ДЛП были произведены измерения абсолютной величины разности показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей  $\Delta n$  в зависимости от величины магнитного поля в образце магнитного коллоида типа магнетит в керосине с концентрацией твердой

фазы 0,005 об. %. Экспериментальные результаты сопоставлены с расчетом в приближении невзаимодействующих суперпарамагнитных частиц (одночастичная модель), в котором произведен учет полидисперсности частиц. Расчет производился по формуле:

$$\Delta n(H) = \int_0^{\infty} \Delta n(H, r) \cdot f(r) dr, \quad (1)$$

где  $\Delta n(H, r)$  – теоретическая зависимость величины ДПП от напряженности поля и размера (радиуса) частицы. Необходимая для расчетов функция распределения частиц по радиусам  $f(r)$  определялась путем аппроксимации гладкой функцией гистограмм, построенных по электронным микрофотографиям образцов. Сравнение показало, что экспериментальные значения величины ДПП в 2,5 – 4 раза превышают расчетные. Сделан вывод о том, что величина индуцированной оптической анизотропии определяется в основном ориентацией не отдельных частиц, а значительно более крупных и несферичных объектов, предположительно агрегатов частиц.

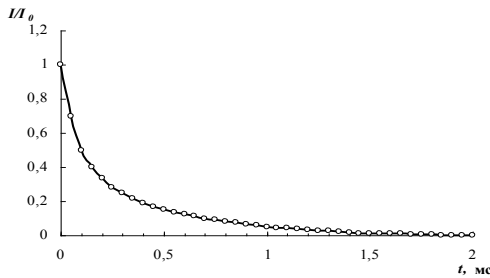


Рис.1

Подтверждением этого предположения являются эксперименты по определению коэффициентов вращательной броуновской диффузии из кривых спада ДПП после выключения поля. Измерялось характерное время уменьшения сигнала ДПП после выключения магнитного и электрического полей в образцах на основе керосина и трансформаторного масла. По экспериментальным данным рассчитывался средний коэффициент вращательной броуновской диффузии магнитных коллоидных частиц. Известно, что в монодисперсных коллоидных растворах уменьшение величины двойного лучепреломления после выключения поля следует простому экспоненциальному закону

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-6Dt}, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент вращательной броуновской диффузии. На рис. 1 показана кривая спада интенсивности сигнала ДПП в коллоиде магнетита в трансформаторном масле после выключения электрического поля напряженностью 0,75 МВ/м. По значениям среднего коэффициента вращательной броуновской диффузии вычислялся средний гидродинамический объем коллоидной частицы в сферическом приближении. Получены значения гидродинамического объема порядка 50-150 нм в зависимо-

сти от типа жидкой основы. Так как эксперименты производились при малых напряженностях полей, полученный объем является средним взвешенным, т.е. частицы разных размеров вносят неодинаковый вклад в общий сигнал. Поскольку полученные значения размера частицы значительно превышают размер, полученный по данным электронной микроскопии (10-12 нм), то эти эксперименты могут служить прямым доказательством существования в исследуемых жидкостях агрегатов частиц. Поскольку экспериментальные коэффициенты диффузии не дают возможности судить о форме частиц, то было произведено вычисление количества частиц, входящих в агрегат, аппроксимируемый эллипсоидом вращения, при различных соотношениях его осей. Коэффициент вращательной диффузии согласно соотношению Эйнштейна-Дебая есть  $D = \frac{kT}{R}$ , где коэффициент сопротивления вращению  $R$

определен для эллипсоидов вращения с соотношением осей  $\rho$ , взвешенных в среде с вязкостью  $\eta$ , Ф. Перреном. Выражение для  $R$  имеет вид:

$$R = \frac{16\pi\eta a^3}{3G(\rho)}, \quad G(\rho) = \frac{[(2-\rho)\Gamma(\rho)-1]}{1-\rho^4}.$$

Для вытянутых эллипсоидов ( $\rho < 1$ ) функция  $\Gamma(\rho)$  имеет вид:

$$\Gamma(\rho) = \frac{1}{\sqrt{1-\rho^2}} \ln \left[ \frac{1 + \sqrt{1-\rho^2}}{\rho} \right].$$

Тогда коэффициент вращательной диффузии будет:

$$D = \frac{3kTG(\rho)}{16\pi\eta a^3} \quad \text{или} \quad D = \frac{kT\rho^2 G(\rho)}{4V\eta}.$$

Здесь  $a$  – величина длинной полуоси эллипсоида,  $V$  – объем эллипсоида. Предполагая, что в частицы в агрегате плотно упакованы с неповрежденной стабилизирующей оболочкой, можно рассчитать число частиц объемом  $v$ , входящих в агрегат, в зависимости его вытянутости:

$$N = \frac{0,74 kT \rho^2 G(\rho)}{4\eta D v}. \quad (3)$$

Расчет показал, что сильно вытянутые агрегаты будут содержать значительно меньше частиц, чем сфероподобные, при одном и том же коэффициенте диффузии. Количество частиц, входящих в агрегат составляет от 10 до 100.

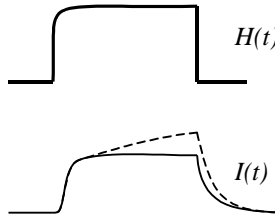


Рис. 2.

Для выяснения вопроса о том, существуют ли в исследуемых коллоидах агрегаты вне поля, или же они образуются под его воздействием был проделан следующий эксперимент. Кювета с магнитным коллоидом на основе керосина помешалась в импульсное магнитное поле напряженностью 1–8 кА/м, длительность действия которого можно было регулировать в диапазоне  $10^{-5}$  –  $10^{-1}$  с. Если за время действия поля в коллоиде происходит образование или укрупнение агрегатов, то это должно приводить как к увеличению величины ДЛП в течение времени действия импульса, так и к росту времени спада ДЛП после выключения поля с увеличением длительности импульсов. На рис. 2 показана форма импульса магнитного поля (вверху), а также соответствующая ему кривая изменения интенсивности света, прошедшего кювету с магнитным коллоидом, заключенную между скрещенными поляроидами (внизу). Штриховой линией показана ожидаемая кривая, в предположении образования или укрупнения агрегатов в течение действия поля, сплошной линией – экспериментальная кривая. Как показал эксперимент, время спада сигнала не зависит от длительности импульса магнитного поля. Аналогичные результаты были получены и при помещении магнитного коллоида в импульсное электрическое поле той же длительности. Это позволяет сделать вывод о том, что агрегаты в исследуемых магнитных жидкостях существуют вне поля и не укрупняются при воздействии полей  $H \leq 8$  кА/м в случае магнитного поля и  $E \leq 1,5$  МВ/м в случае электрического. По крайней мере характерные времена образования агрегатов в этих полях значительно больше, чем 0,1 с.

В работе [2] был исследован эффект компенсации оптической анизотропии в импульсных электрическом и магнитном полях. Показано, что величина ДЛП при изменении амплитуд напряженностей импульсов скрещенных полей изменяется немонотонным образом, и при этом происходит изменение среднего гидродинамического размера частиц. Это позволяет сделать вывод о том, что на эффект индуцированного ДЛП значительное влияние оказывает полидисперсность частиц. В работе [3] впервые было показано влияние распределения агрегатов по размерам на различные свойства магнитных жидкостей. Нами предпринята попытка определения функции распределения агрегатов по размерам из экспериментальных кривых спада величины ДЛП после выключения магнитного поля напряженностью 2,4 кА/м. Объект: коллоид магнетита в керосине с концентрацией твердой фазы 0,05 об. %.

Спад ДЛП в полидисперсном коллоиде мономорфных частиц после выключения поля следует закону [4]:

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_S} = \frac{\sum_i C_{Vi} \cdot \Phi(\xi_i) \cdot \exp(-6D_i t)}{\sum_i C_{Vi} \cdot \Phi(\xi_i)}, \quad (4)$$

где:  $C_{Vi}$  - концентрация  $i$ -ой фракции;  $D_i$  - коэффициент вращательной диффузии;  $\Phi(\xi_i)$  - степень ориентации  $i$ -ой фракции частиц;  $\xi_i = \frac{\mu_0 m_i H}{kT}$ . В

случае низких степеней ориентации частиц  $\Phi(\xi_i) = \frac{K\pi d^3}{6kT} \cdot \frac{\mu_0^2 m_i^2 H^2}{15(kT)^2}$ ,

$K$  – константа анизотропии формы частицы. Магнитный момент частицы пропорционален кубу её диаметра, а объемная концентрация также кубу диаметра. Тогда получим:

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_S} = \frac{\sum_i P_i d_i^{12} \exp(-6D_i t)}{\sum_i P_i d_i^{12}}. \quad (5)$$

Здесь  $P_i = N_i/N$  – отношение числа частиц  $i$ -ой фракции к общему числу частиц. Переходя к непрерывному распределению, введем величину приведенного диаметра частицы  $y = \frac{d}{\bar{d}}$ , где  $\bar{d}$  – средний диаметр распределения.

Будем считать, что частицы по приведенным диаметрам распределены по логарифмически-нормальному закону, т.е.  $f(y) = \frac{1}{\sigma y \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln y)^2}{2\sigma^2}\right)$ , где

$\sigma$  – стандартное отклонение в  $\ln y$ . Уменьшение сигнала оптической анизотропии в этом случае следует выражению:

$$\frac{I(t)}{I_{\max}} = \exp(-144\sigma^2) \left[ \int_0^{\infty} y^{12} f(y) \exp\left(-\frac{6kT t}{\pi\eta l \cdot 2^3 y^3 \bar{d}^3}\right) dy \right]^2. \quad (6)$$

Полагается, что отношение гидродинамического диаметра частицы к диаметру её магнитного ядра равно 1,2.

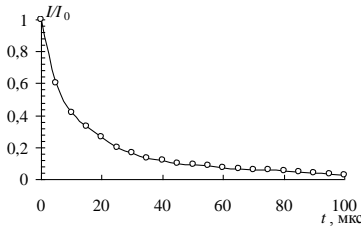


Рис. 3

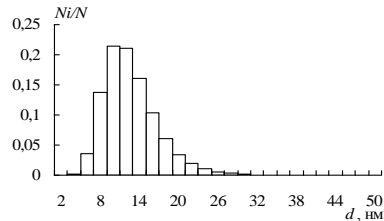


Рис. 4

Оптимизируя расчет по формуле (6) и экспериментальные кривые спада, можно определить параметры распределения  $\sigma$  и  $\bar{d}$ . На рис. 3 и 4 показаны кривая спада сигнала ДЛП в коллоиде магнетита в керосине после выключения магнитного поля напряженностью 2,4 кА/м и рассчитанная по ней гистограмма распределения частиц по размерам. Средний статистический размер частиц получился равным 11 нм, что находится в очень хорошем согласии с данными электронной микроскопии образцов. Резкое различие среднего статисти-

стического размера (11 нм) и среднего весового размера (53 нм) также по нашему мнению свидетельствует о существовании в жидкости агрегатов и в отсутствие поля. Кроме того, такое различие свидетельствует о сравнительно малой концентрации агрегатов в коллоиде, но несмотря на это определяющий вклад в эффект ДЛП вносят именно они.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Падалка В.В., Ерин К.В.* // Сб. науч. трудов 9-й Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. - Т. 2. Иваново: Изд-во ИГЭУ, 2000. - С. 390-393.
2. *Padalka V.V., Yerin C.V.* // Book of Abstracts 9<sup>th</sup> International Conference on Magnetic Fluids. – Bremen, 2001. – P. 124.
3. *Чеканов В.В.* Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в коллоидных ферро-магнетиках. Дис... д-ра физ.-мат. наук. – Ставрополь, 1985. – 361 с.
4. *O'Konski C.T., Yoshioka K., Orttung W.* // J. Phys. Chem. - 1959. - V. 63. – P. 1558-1565.

## РАСSEЯНИЕ СВЕТА РАЗБАВЛЕННЫМИ МАГНИТНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

**В. В. Падалка, О. В. Борисенко.**

Ставропольский государственный университет  
355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1, Факс: (8652) 354003;  
E-mail: genphys@pm.stavsu.ru.



Борисенко Олег Васильевич окончил СГПИ в 1992 году. С 2000 года аспирант кафедры общей физики Ставропольского государственного университета. Автор 14 научных работ.

Падалка Виталий Васильевич, заведующий кафедрой общей физики Ставропольского государственного университета, научный руководитель аспиранта Борисенко О. В. Автор 60 научных работ.

Механизм рассеяния света магнитными жидкостями, как и другими коллоидными растворами, во многом определяется соотношением размеров рассеивающих центров и длины световой волны. Если размеры рассеивающих центров много меньше длины волны, то интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвёртой степени длины волны:

$$I = 9\pi^2 \left[ \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \right] \frac{V^2 \sin^2 \varphi}{R^2 \lambda^4} I_0 = I_0 \frac{A}{\lambda^4}, \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего луча,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – диэлектрические проницаемости жидкой основы и твёрдой фазы,  $V$  – объём частицы,  $\varphi$  – угол наблюдения рассеянного света,  $R$  – расстояние от частицы до точки наблюдения.

Если частицы имеют размеры порядка длины падающей волны и при этом обладают неправильной формой, то строгое математическое описание светорассеяния представляет собой крайне сложную задачу.

Поскольку диаметр частиц дисперсной фазы большинства магнитных жидкостей составляет порядка 10 нм, что значительно меньше длины световой волны, то такие жидкости можно считать рассеивающими по Рэлею. Однако, в работах ряда исследователей приводятся данные о нерэлеевском рассеянии магнитными жидкостями. Прежде чем приступить к изучению рас-

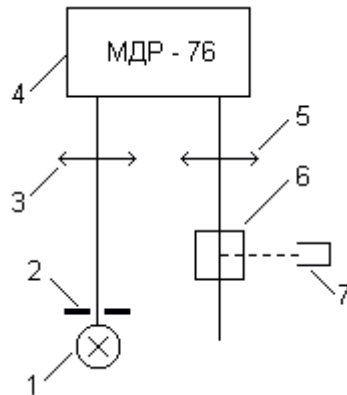


Рис. 1.



сеяния света магнитной жидкостью при воздействии внешнего магнитного поля, целесообразно предварительно выяснить, является ли рассеяние света исследуемыми образцами рэлеевским. Для этого необходимо определить показатель степени при длине волны рассеянного света. С этой целью была собрана экспериментальная установка, схематично показанная на рисунке 1. В качестве источника света применялась галогенная лампа КГМ (1), световой поток которой диафрагмировался (2), фокусировался (3) и направлялся во входную щель монохроматора МДР-76 со спектральной шириной щели 8 нм/мм. Выходящий из монохроматора луч вновь фокусировался (5) и направлялся на кювету с исследуемым образцом (6). В качестве приёмника излучения применялся фотоэлектронный умножитель (7), который мог располагаться как на пути падающего на образец светового потока, так и на пути луча, рассеянного под прямым углом к направлению падающего луча. Методика измерений состояла в измерении интенсивности  $I_0$  света, падающего на кювету с магнитной жидкостью, и интенсивности  $I$  света, рассеянного образцом в направлении, перпендикулярном направлению падающего луча. Измерения производились в диапазоне длин волн от 600 нм до 750 нм, где поглощение средней света минимально. В качестве рабочей формулы использовалось уравнение

$$I = I_0 \frac{A}{\lambda^n}, \quad (2)$$

отличающееся от выражения (1) неизвестностью величины показателя  $n$  степени при длине волны  $\lambda$ . Тогда, записывая отношение  $I_2/I_1$  интенсивностей рассеянного света на двух длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , получим:

$$\frac{I_{01}I_2}{I_{02}I_1} = \frac{A_2}{A_1} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^n.$$

Логарифмируя это отношение, получим:

$$\ln \frac{I_{01}I_2}{I_{02}I_1} = n \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \ln \frac{A_2}{A_1}. \quad (3)$$

Величина показателя степени  $n$  определялась по тангенсу угла наклона зависимости (3). В эксперименте были исследованы образцы магнитной жидкости магнетит в керосине, исходная концентрация которой составляла 10 объёмных процентов, а затем разбавлялась керосином марки ТС-1 до объёмной концентрацией магнитной фазы 0,003%, 0,005% и 0,007%. Стабилизатором являлась олеиновая кислота. Результаты измерений представлены на рисунке 2. Их анализ показал, что в указанном диапазоне длин волн показатель степени для всех исследованных образцов составляет  $n = 4,0 \pm 0,2$ . Изучено рассеяние света магнитной жидкостью во внешнем магнитном поле. Для этого образец располагался между полюсами электромагнита, позволяющего получать магнитные поля напряжённостью до 1 кЭ.

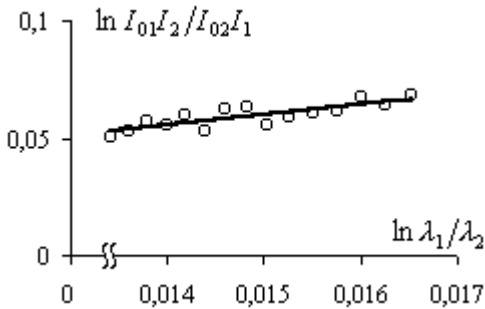


Рис. 2.

Исследовалась зависимость интенсивности света, рассеянного магнитной жидкостью под углом  $90^\circ$  к направлению падающего луча, от величины внешнего магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости, в которой лежат падающий и рассеянный лучи света. Результаты измерений представлены на рисунке 3. Видно, что максимуму рассеяния соответствует напряжённость поля 70 Э.

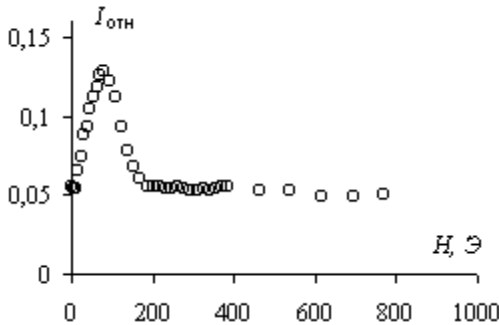


Рис. 3.

Известно [1], что в агрегированной магнитной жидкости при наложении магнитного поля, вследствие магнитного взаимодействия между микрокапельными агрегатами, последние выстраиваются в цепочки вдоль направления внешнего поля, что приводит к росту интенсивности анизотропного светорассеяния. После выключения поля интенсивность светорассеяния убывает, что определяется динамикой распада агрегатов и характеризуется временем порядка 1 с.

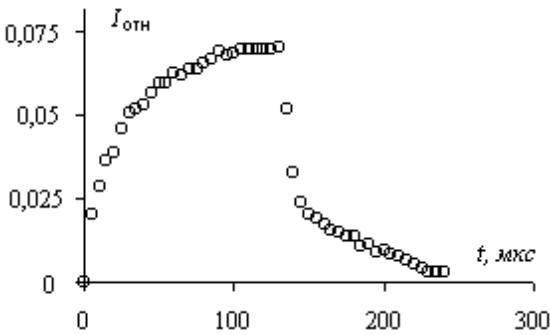


Рис. 4.

Нами исследовано рассеяние света в импульсных магнитных полях. На рисунке 4 представлены результаты исследования временной зависимости интенсивности рассеянного света в импульсных магнитных полях с напряжённостью до 70 Э. Анализ результатов показывает, что при включении магнитного поля интенсивность рассеянного света с течением времени монотонно возрастает до максимальной для данной амплитуды поля величины. При выключении поля наблюдается сначала очень быстрый спад интенсивности рассеянного света, а затем – относительно медленное её уменьшение. Результаты измерений, представленные на рисунке 4, указывают на сложный характер динамики распада агрегатов, который не удаётся описать простой экспоненциальной зависимостью.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В. И. Дроздова, Ю. Н. Скибин, Г. В. Шагрова. Исследование структуры разбавленных магнитных жидкостей по анизотропному рассеянию // Магнитная гидродинамика. - 1987, №2. - С. 63-66.

## МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ДЕФЕКТОВ

**Шагрова Г.В.**

Ставропольский государственный университет  
355009, Российская Федерация, Ставропольский край, г. Ставрополь,  
ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033; E-mail: q\_shagrova@mail.ru



Шагрова Галина Вячеславовна окончила в 1976 году Ставропольский государственный педагогический институт. С 1984 года работает в Ставропольском государственном университете. В 1994 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: «Экспериментальное исследование межфазных явлений в магнитных жидкостях с микрокапельной структурой». С 1998 избрана доцентом кафедры информационных технологий в обучении и управлении учебным процессом (ИТОиУ) СГУ. Имеет 57 научных публикаций, в том числе 2 авторских свидетельства на изобретение и 2 патента РФ, 7 публикаций в иностранных изданиях. В настоящее время является доцентом, кандидатом физико-математических наук, доцентом кафедры ИТОиУ СГУ.

В работе исследованы магниточувствительные жидкости, используемые для визуализации дефектов на поверхности изделий, способных намагничиваться в слабых магнитных полях. В качестве моделей дефектов выбраны записи звуковых сигналов и видеосигналов на магнитном носителе и также записывающие магнитные головки, имеющие дефекты. Распределение магнитных полей рассеяния для синусоидальной и цифровой записи известно, таким образом, магнитная сигналограмма с известной длиной волны и известным уровнем записи может рассматриваться как простая модель дефекта.

В зависимости от пространственного распределения магнитных полей рассеяния вблизи дефекта, его размера и величины, магниточувствительные жидкости, применяемые для обнаружения дефекта, должны иметь различные эксплуатационные характеристики. Такими характеристиками, удовлетворяющими определенным требованиям, являются чувствительность и разрешающая способность, которые зависят от размеров и концентрации капель магнитной жидкости.

Использование магнитных жидкостей типа магнетит в воде, магнито-чувствительных эмульсий для визуализации магнитной записи описано в работах [1-5]. Эксплуатационные характеристики этих жидкостей позволяют применять их либо для выявления дефектов, размеры которых меньше одного микрона, либо для определения дефектов - больше одного микрона. Однако, при контроле качества изделия может возникнуть необходимость комплексного выявления дефектов как с размером больше одного микрона, так меньше микрона, что усложняет процесс контроля.

Целью данной работы является разработка магниточувствительной жидкости позволяющей одновременно выявлять дефекты разных размеров. Такая жидкость должна обладать высокой разрешающей способностью и чув-

ствительностью, иметь хорошую смачиваемость; позволять получать сухую визуализированную картину дефекта, иметь низкую вуаль.

В качестве образцов магниточувствительных жидкостей использованы два типа жидкостей магнитные жидкости с микрокапельными агрегатами и водные эмульсии магнитных жидкостей - магнетит в парафине.

Магниточувствительные жидкости с микрокапельными агрегатами получают, разбавляя концентрированную магнитную жидкость – магнетит в керосине с концентрацией твердой фазы 20% растворами олеиновой кислоты разной концентрации от 0% до 25% в керосине. Полученные образцы имеют концентрацию твердой фазы 1,3%. В зависимости от требуемой разрешающей способности, изменяя концентрацию ПАВ в составе разбавителя удается получить датчики поля, которыми являются микрокапельные агрегаты, разного диаметра.

Качество магниточувствительной жидкости проверяют по ее способности визуализировать видеосигналограммы с максимальной плотностью записи  $2 \cdot 10^3$  переходов намагниченности на 1 мм (пн/мм), цифровые магнитные сигналограммы плотностью записи 700 пн/мм и с уровнем записи 0, (-10), (-20) дБ.

Магниточувствительная жидкость, с оптимальными для визуализации параметрами микрокапельных агрегатов получается, если использовать при разбавлении растворы олеиновой кислоты в керосине с концентрацией не более 10%.

На рисунке 1 приведена фотография, визуализированной с помощью магниточувствительной жидкости с микрокапельными агрегатами, видеосигналограммы с дорожками сигналов яркости, цветности, временного кода и управления. На дорожках яркости и цветности наблюдается дифракционное рассеяние света. На них ясно различимы участки с различной периодической структурой, зависящей от длины волны записанного сигнала. Ниже дорожек яркости и цветности расположены соответственно дорожки записи сигналов управления и записи временного кода. Ширина дорожек сигналов управления и временного кода составляет  $(484 \pm 2)$  мкм. Длина волны записанного на этих дорожках сигнала больше длин волны света, поэтому на фотографии ясно различимы штрихи, количество которых, приходящееся на единицу длины носителя, равно числу записанных полуволн. Ширина дорожки записи сигналов цветности составляет  $(73 \pm 2)$  мкм, яркости  $-(86 \pm 2)$  мкм.

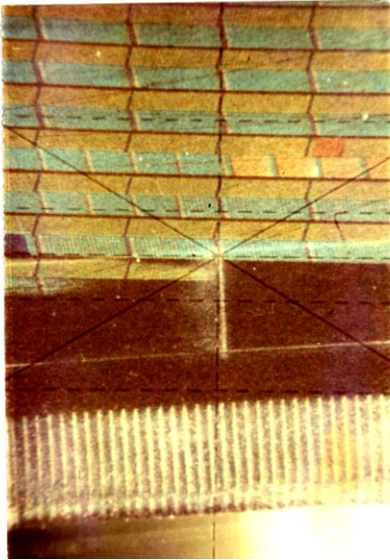


Рисунок 1. Визуализированная, с помощью магниточувствительной жидкости с микрокапельными агрегатами, видеосигналограмма

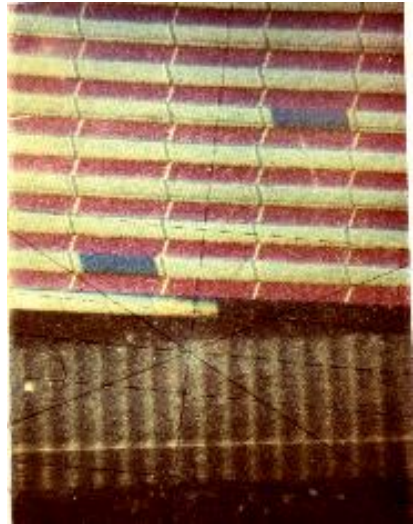


Рисунок 2. Визуализированная с помощью эмульсии магнитной жидкости – магнетит в парафине видеосигналограмма

Для получения магниточувствительных жидкостей, представляющих собой эмульсии магнитных жидкостей в воде использовались магнитные жидкости - магнетит в парафине с различной концентрацией олеиновой кислоты (от 2 до 20 %).

Варьируя концентрацию олеиновой кислоты в составе исходной магнитной жидкости, определены оптимальные соотношения долей магнетита парафина и олеиновой кислоты, позволившие получить магниточувствительные жидкости, способные визуализировать намагниченные дефекты, как больше, так и меньше одного микрона.

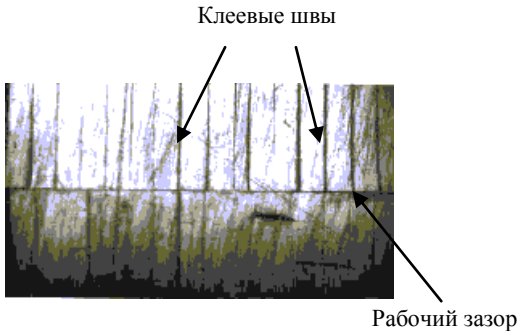
На рисунке 2 приведена визуализированная с помощью такой магниточувствительной жидкости видеосигналограмма с дорожками сигналов яркости, цветности и звуковой дорожкой.

Предлагаемые жидкости обеспечивают достаточную устойчивость изображения с целью документирования, высокую минимальную оптическую плотность фона (вуали) при достаточно высокой контрастности изображения.

Таким образом, меняя структуру магниточувствительных жидкостей, можно управлять чувствительностью и разрешающей способностью магниточувствительных жидкостей, контролируя их параметры по визуализированной магнитной сигналограмме с известной длиной волны записи и уровнем записи.

Для выявления дефектов магнитных головок использованы магниточувствительные жидкости – магнетит в керосине с концентрацией твердой фазы 1,3%. Жидкость наносят непосредственно на исследуемую поверхность и сверху ограничивают покровным стеклом.

Фотография рабочей поверхности магнитной головки с рабочим зазором длиной 1,6 мм, собранная из 16 пермалловых пластин склеенных между собой, приведена на рисунке 3.



При пропускании тока через магнитную головку, возникает магнитное поле, которое действует на магнитную жидкость, и вблизи рабочего зазора линейно поляризованный свет испытывает двойное лучепреломление /6/.

Таким образом, для определения дефектов, света, возникающее в тонком слое магниточувствительной жидкости

Рисунок 3. Рабочая поверхность магнитной головки.

света, возникающее в тонком слое магниточувствительной жидкости при нанесении ее на поверхность, имеющую намагниченный дефект. На рисунке 4 приведена фотография, на которой в поляризованном свете видно яркое свечение вблизи рабочего зазора, характеризующее поле рассеяния магнитной головки. Как видно из рисунка, поле рассеяния не везде выходит на поверхность магнитной головки, следовательно, и запись, выполненная магнитной головкой имеющей такой дефект, будет не качественной. Поменяв плоскость поляризации, можно увидеть поле рассеяния вблизи клеевого шва, фотография приведена на рисунке 5.

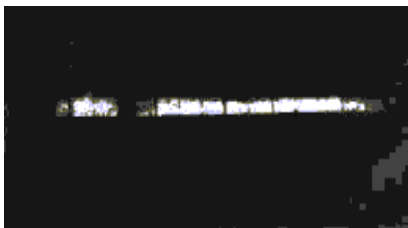


Рисунок 4. Фотография двулучепреломления света вблизи рабочего зазора магнитной головки.

Поле рассеяния клеевого шва.



Рисунок 5. Поле рассеяния вблизи клеевого шва

Как видно из приведенной на рисунке 5 фотографии в области клеевого шва наблюдается выход поля рассеяния на рабочую поверхность магнитной головки. Таким образом, магнитная головка имеет дефект, и в поляризованном свете хорошо видно поле рассеяния вблизи этого дефекта.

Для проверки влияния обнаруженного по двулучепреломлению дефекта на магнитную запись, сделан отпечаток рабочего зазора магнитной головки на магнитный носитель при токе записи меньше рабочего. Отпечаток рабочего зазора на магнитном носителе, визуализированный с помощью магниточувствительной жидкости приведен на рисунке 6.

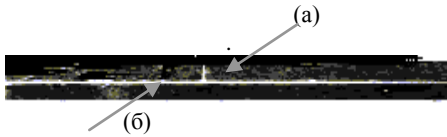


Рисунок 6. Отпечаток рабочего зазора на магнитном носителе, визуализированный с помощью магниточувствительной жидкости: (а) - запись сделанная клеевым швом; (б) - запись, сделанная рабочим зазором магнитной головки.

На фотографии видно, что запись сделана, не только полем рабочего зазора магнитной головки, но и клеевым швом. Аналогичные дефекты клеевых швов других магнитных головок приведены на рисунках 7 и 8



Рисунок 7. Поля рассеяния клеевых швов



Рисунок 8. Поля рассеяния клеевых швов

С помощью магнитной головки, для которой поля рассеяния, в области клеевых швов, приведены на рисунке 8, сделан отпечаток рабочего зазора на магнитном носителе. Отпечаток рабочего зазора визуализирован с помощью магниточувствительной жидкости и приведен на рисунке 9.

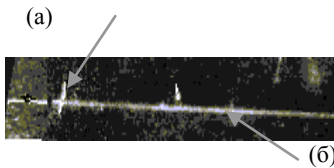


Рисунок 9 Отпечаток рабочего зазора, выполненный магнитной головкой, поля рассеяния клеевых швов которой приведены на рисунке 8. (а) - запись сделанная клеевым швом; (б) - запись, сделанная рабочим зазором магнитной головки.

Таким образом, можно исследовать влияние дефектов клеевых швов магнитопровода на поля рассеяния и выявить дефекты, влияющие на качество записи



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Weis K.D., Shifur J. Ferrofluid Studies of Recorded Data and Defect Identification in Small High Performance Rigid Discs // *Journal of Applied Physics*. - 1985. - V. 57. - N 8. - P.4274-4276.
2. А.с. 940049 (СССР), Опубл. в Б.И., 1982, N 24.
3. А.с. 966735 (СССР), Опубл. в Б.И., 1982, N 38.
4. Дроздова В.И., Елишкин Ю.С., Скибин Ю.Н. Применение магнитных жидкостей для контроля магнитных головок // Тезисы докладов III Всесоюзной школы-семинара по физике магнитных жидкостей. - М.: из-во МГУ, 1983. - С.88-93.
5. Дроздова В.И., Скибин Ю.Н., Чуенкова И.Ю. Оптимизация состава магниточувствительных жидкостей, применяемых в контроле магнитной записи // Тезисы докладов III Всесоюзной школы-семинара по физике магнитных жидкостей. - М.: из-во МГУ, 1983. - С.94-95.
6. А.с. 593241 (СССР), Опубл. в Б.И., 1982, N 24 .

## НОВЫЕ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Никитин Л.В.**

Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова.

119899, Москва, Воробьевы горы,

Факс: (095)9394787, E-mail :nikitin@magn.ru

Полимерные магнитные материалы весьма разнообразны. Это и магнитные эластомеры [1-3], и магнитоэластики [4-7], феррогели [8-10], полимерные волокна и губки, модифицированные магнитными жидкостями [11,12], ультратонкие многослойные магнитные пленки, полученные методами самосборки [13,14], и многие другие системы, представляющие собой полимерную матрицу, наполненную малыми магнитными частицами.

Наиболее известными полимерными магнитными материалами являются магнитные эластомеры, или магнитоэласты, главными компонентами которых являются различные полимеры и магнитные порошковые наполнители. В настоящее время магнитоэласты успешно применяются в качестве постоянных магнитов, магнитопроводов, удерживающих или скрепляющих элементов, способных повторять неровности и кривизну контактирующих с ними ферромагнитных поверхностей. При этом главным их достоинством является то, что они имеют высокую прочность, легко поддаются механической обработке, из них можно формировать детали сложной конфигурации с искривленными поверхностями, и, самое главное—они не хрупкие.

Однако работ, посвященных исследованию полимерных магнитных материалов, реагирующих на внешнее магнитное поле обратимым изменением формы, не так много. Здесь в первую очередь следует указать на работы по изучению свойств магнитных гелей, представляющих собой полимеры с поперечными молекулярными связями, наполненные магнитными частицами с размерами  $\approx 10$  нм [8–10]. В работах было показано, что в неоднородном магнитном поле форма магнитного геля зависит от величины и конфигурации поля. При этом были рассмотрены вызванные неоднородным магнитным полем одноосные деформации цилиндрических образцов, достигающие 40% от размера образца в отсутствие поля.

Настоящая работа посвящена рассмотрению свойств новых высокоэластичных магнитоуправляемых полимерных материалов (магнитоэластиков), способных существенно изменять свою форму, упругие и вязкие характеристики во внешнем магнитном поле [4–7]. Экспериментальное исследование в неоднородных магнитных полях показало, что образцы магнитоэластиков цилиндрической, ленточной и сферической формы растягиваются или сокращаются в направлении градиента внешнего магнитного поля в зависимости от условий их закрепления. При этом в неоднородных магнитных полях деформации достигают рекордно большой величины от нескольких десятков до нескольких сотен процентов от первоначального размера. В работе рассмотрены различные виды деформаций для изотропных и анизотропных магнитоэластиков, синтезированных в магнитном поле. Показано, что формирование цепочек

магнитных частиц при синтезе во внешнем магнитном поле влияет на дальнейшее магнитодеформационное поведение образцов.

В работе также рассматривается влияние магнитного поля на упругие и вязкие свойства магнитоэластиков. Обнаружено, что магнитное поле, в котором находится магнитоэластик сильно влияет на его упругие и вязкие характеристики, увеличивая эффективную вязкость и модуль Юнга.

Другим объектом рассматриваемым в работе являются полимерные пористые структуры, гидрогели и полимерные волокна, модифицированные магнитной жидкостью [11,12]. Процесс проникновения магнитных частиц магнитной жидкости в гидрогели и полимерные губки рассматривался как в магнитном поле так и без него. Обнаружено, что внешнее градиентное магнитное поле увеличивает глубину проникновения магнитной жидкости в гидрогель, а получаемые таким способом плоские двухслойные структуры, один из слоев которых является магнитным, ведут себя при повышении температуры следующим образом: вначале скручиваются в трубочки, а затем вновь распрямляются и становятся плоскими.

В работе также рассмотрены условия приготовления и магнитные свойства новых магнитоуправляемых высокоэластичных материалов на основе шерсти, хлопка, капрона, лавсана и углеродного волокна, сделана оценка толщины магнитного покрытия. Показано, что толщина магнитного покрытия зависит от концентрации магнитной жидкости, pH, природы поверхности волокна, поверхностного заряда и способа предварительной обработки волокна.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев А.Г., Корнев А.Е., Магнитные эластомеры, М.: Химия, 1987.
2. J..D. Carlson, M. R. Jolly. *Mechatronics*10,(2000),555.
3. J.M.Ginder, M.E.Nichols, S.M.Clark and W.F.Schlottter..Abstracts of Eighth International Conference on Electrorheological fluids and Magnetorheological Suspensions, Nice, July 9-13,(2001),
4. E.F.Levina, L.S.Mironova, L.V.Nikitin, G.V.Stepanov. Magnetocontrolled elastic composite materials.Rassian patent N 2157013/2000.
5. L.V.Nikitin, L.S.Mironova, K.G.Kornev, G.V.Stepanov, A.N.Samus. Proceedings of MISM, Moscow 1999, part 2, p.231.
6. L.V.Nikitin, L.S.Mironova, A.N.Samus, G.V.Stepanov. Proceedings of 9<sup>th</sup> International Plyos conference on magnetic fluids, Plyos, 2000, v.1, p.148.
7. L.V.Ntktin, L.S.Mironova, G.V.Stepanov, A.N.Samus.Polymer Science,Ser. A,Vol.43,No.4,2001, p.443.
8. Zrinyi M., Barsi L., Szabo D. // *J.Chem. Phys.* 1997. V.106. N.13. P. 5685.
9. Zrinyi M., Szabo D., Kilian H.-G. // *Polymer Gels and Networks.* 1998. V. 6. P. 441.
10. D.Szabo,G.Szeghy, M.Zrinyi.*Macromolecules*,31,(1998),6541.
11. M.A. Lunina, L.V. Nikitin, F.S. Baiburtzky, L.S. Mironova. Abstracts of international conference on colloid Chemistry and Physical-Chemical mechanics, 4-8 October 1998, Moscow, Russia, p.353.
12. F.S.Bayburtzkiy, M.A.Lunina,N.N.Romina,M.R.Kiselyov, L.V.Nikitin.Abstracts of 9-th IPCMF-2000,September 2000, Plyos, Russia,7.
13. J.H. Fendler, F.C.Meldrum.*Advanced Materials*,7,7 (1995),607.
14. N.A.Kotov, I.Dekany, J.H.Fendler.*J.Phys.Chem.* 99, (1995),13065.

# ГИДРОДИНАМИКА

## РАВНОВЕСНЫЕ ФОРМЫ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ОКРЕСТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НАМАГНИЧИВАЮЩЕГОСЯ КОНУСА В ОДНОРОДНОМ ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

**Гогосов В. В.**

Институт механики Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова  
119899, Москва, Мичуринский пр., 1, E-mail: gogosov@imec.msu.ru

**Симоновский А.Я., Козлова Т.И.**

Ставропольский государственный университет  
355014, Ставрополь, ул.Пушкина, 1, E-mail: stavs@stavs.ru

**Клименко М.Ю.**

Ставропольский государственный аграрный университет  
355014, Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12, E-mail: mkli@mail.ru



Гогосов Вадим Владимирович окончил в 1957 г. механико-математический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ). С 1957 по 1960 год аспирант Института механики АН СССР. В 1961 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата, а в 1973 году - доктора физико-математических наук. Тема кандидатской диссертации - "Распад произвольного разрыва в магнитной гидродинамике"; тема докторской диссертации - "Исследование течений многокомпонентных и многофазных сред в электромагнитных полях". С 1960 года работает в МГУ. Заведующий лабораторией физико-химической гидродинамики в Институте механики МГУ, профессор кафедры гидромеханики механико-математического факультета МГУ. Имеет более двухсот публикаций в отечественной и зарубежной печати.



Симоновский Александр Яковлевич окончил Ставропольский сельскохозяйственный институт в 1978 г. С 1985 по 1988 г. соискатель кафедры гидромеханики МГУ. В 1999 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме «Проблемы тепло- и массопереноса в магнитных жидкостях». Опубликовал более 80 научных работ, в том числе более 30 статей, авторское свидетельство на изобретение, около 10 статей в иностранных журналах. В настоящее время профессор, заведующий кафедрой математического анализа Ставропольского государственного университета. Научно-исследовательская работа поощрялась грантами РФФИ №94-01-00402а, №96-01-01747, №99-01-01057.



Козлова Татьяна Ивановна окончила физико-математический факультет Ставропольского государственного университета (СГУ) в 2001 г. по специальности «Математика». С этого же года – аспирантка кафедры математического анализа СГУ.



Клименко Михаил Юрьевич окончил Ставропольскую государственную сельскохозяйственную академию (СГСХА) в 1996 г. С 1996 по 1999 – аспирант СГСХА. Имеет более 20 научных работ, в том числе около 10 статей в отечественных и 2 – в иностранных журналах. В 2000 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. В настоящее время старший преподаватель кафедры математики СГАУ. Научно-исследовательская работа поощрялась грантами РФФИ №96-01-01747, №99-01-01057.

### **Введение.**

Исследование равновесных форм магнитной жидкости имеет достаточно давнюю историю. Научное направление, использующее эти сведения, развивается уже более 15 лет и посвящено изучению процессов охлаждения твердых тел в магнитных жидкостях [1]. Эксперименты и теоретические расчеты распределения свободной поверхности магнитной жидкости в соприкосновении с намагничивающимися телами различных форм дают существенную информацию о возможном характере протекания процессов охлаждения твердых тел в магнитной жидкости. Ранее эти сведения были получены для тел канонической формы – цилиндра, шара, пластины. В отличие от названных тел, распределение свободной поверхности магнитной жидкости в окрестности намагничивающегося конуса имеет научный и практический интерес в силу того, что магнитное поле, поля температур и термических напряжений при охлаждении конуса в магнитной жидкости в магнитном поле не носят плоскопараллельный характер. Поэтому для описания процессов охлаждения конуса в магнитной жидкости требуется решение сложных пространственных задач, что в значительной мере затрудняет исследование. Но не только очевидная сложность задач изучения и прогнозирования процессов охлаждения конуса в магнитной жидкости имеет научный интерес. Особенность конуса, как объекта изучения охлаждения в магнитной жидкости, заключается в том, что трудно предсказать поведение магнитной жидкости в окрестности вершины конуса при различной ориентации внешнего приложенного магнитного поля. Это и многое другое делает задачу изучения распределения магнитной жидкости в окрестности намагничивающегося конуса важной научной и практической задачей.

### Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов.

Для изучения поведения свободной поверхности покоящейся магнитной жидкости в окрестности намагничивающегося конуса в однородном внешнем магнитном поле применялась немагнитная цилиндрическая кювета диаметром 110 мм, высотой 70 мм. Дном кюветы служило матовое стекло. В геометрический центр кюветы помещался конус, выполненный из ферромагнитной стали. Изучалось распределение магнитной жидкости в окрестности конусов с диаметром основания 15 мм и высотой 5 и 15 мм. В данной работе будут подробно описаны фигуры равновесия магнитной жидкости в окрестности конуса с диаметром основания 15 мм и высотой 5 мм. Кювета с конусом располагалась между полюсами электромагнита, где создавалось магнитное поле 65 кА/м, которое до внесения конуса имело неоднородность в межполюсном пространстве электромагнита не более 3 %. К поверхности конуса при включенном магнитном поле малыми порциями подавались последовательно увеличивающиеся объемы магнитной жидкости. Установившееся распределение свободной поверхности магнитной жидкости фиксировалось фотокамерой при виде сверху и при виде сбоку под углом  $65...75^{\circ}$  к горизонту. В экспериментах использовалась магнитная жидкость на водной основе с намагниченностью насыщения 25 кА/м. Для увеличения контрастности изображения применялось освещение объекта лампами накаливания, различно ориентированными в пространстве.

### Результаты наблюдений.

На рис. 1 а,б представлен конус, расположенный в геометрическом центре немагнитной кюветы при виде сверху (рис.1 а) и при виде сбоку (рис. 1 б) в отсутствие магнитной жидкости.

На рис 2 а,б показан конус, окруженный магнитной жидкостью суммарным объемом  $0,4 \text{ см}^3$  при виде сверху и виде сбоку соответственно. Плоскость фотографии на рис.2 а параллельна дну кюветы и горизонту. Вектор магнитного поля лежит в плоскости фотографии и направлен слева направо. Из рис.2 а,б видно, что магнитная жидкость сосредоточена в виде столбиков у той части поверхности конуса, где нормаль к геометрической оси конуса составляет с направлением внешнего магнитного поля угол  $\varphi$ , близкий к  $0^{\circ}$  или  $180^{\circ}$ . В дальнейшем для удобства будем с помощью угла  $\varphi$  характеризовать различные области кюветы, расположенные в окрестности конуса. Из рис.2 а,б видно, что участки поверхности конуса с углом  $\varphi$ , близким к  $\pm 90^{\circ}$ , вдоль всей высоты конуса свободны от магнитной жидкости. Столбики магнитной жидкости справа и слева от конуса, как следует из рис.2 а,б, не возвышаются до его вершины, то есть не поднимаются по его поверхности более чем на  $2/3$  высоты конуса. Вершина конуса свободна от магнитной жидкости. Представляет интерес и форма боковых участков поверхности конуса, свободных от магнитной жидкости. Граница жидкости и части поверхности конуса, свободной от нее, проходит по образующей конуса. И лишь вблизи дна кюветы просвет свободной от магнитной жидкости части поверхности конуса уменьшается. Видно также, что левая и правая придонные части столбиков магнитной жидкости вблизи участков поверхности конуса с  $\varphi$ , близким к  $0^{\circ}$  или  $180^{\circ}$  растекаются по дну кюветы, сохра-

няя при этом правильную эллипсовидную форму. Подобную форму равновесия в покоящемся состоянии магнитная жидкость принимает при увеличении ее объема в кювете до  $0,75 \text{ см}^3$ . При объемах магнитной жидкости в кювете  $32 \text{ см}^3$  картина распределения ее свободной поверхности существенно изменяется. Данная картина представлена на рис.3 а,б при виде сверху и при виде сбоку соответственно. В центре рис.3 а,б в виде светлой вертикальной полоски наблюдается свободная от магнитной жидкости светлая часть поверхности конуса. Для этой части поверхности конуса угол  $\varphi$  составляет  $\pm 90^\circ$ . Вблизи участков поверхности конуса с углом  $\varphi$  близким к  $0^\circ$  и  $180^\circ$  магнитная жидкость, образуя бочкообразные ответвления, растекается по дну кюветы в направлении полюсов электромагнита до стенок кюветы. На виде сбоку (рис.3 б) хорошо видно, что на удалении от конуса примерно на величину диаметра его основания кобовые ответвления магнитной жидкости, подтекающие к краям кюветы, образуют горбики, которые и придают бочкообразную форму этим ответвлениям магнитной жидкости. Поскольку все фотографии выполнены с одним увеличением, то видно, что участки поверхности конуса в окрестности углов  $\varphi = \pm 90^\circ$ , свободные от магнитной жидкости, не меняют своей формы и ширины раскрытия при указанных объемах магнитной жидкости в кювете, т.е. расстояния между левым и правым столбиками магнитной жидкости, простирающиеся вдоль высоты конуса по дугам поперечных окружностей конуса, остаются неизменными.

Описанная картина на рис.3 а,б начинает изменяться при добавлении в кювету магнитной жидкости до объема  $101 \text{ см}^3$ . Эта картина видна при виде сверху и сбоку на рис.4 а,б соответственно. При таком объеме жидкости в кювете высота столба жидкости на расстояниях от конуса порядка его диаметра возрастает и магнитная жидкость начинает растекаться по дну кюветы уже и в областях окрестности конуса с углом  $\varphi$ , близким к  $\pm 90^\circ$ . На виде сверху (рис.4 а) хорошо видно, что в этих областях начинают формироваться шейки-перетяжки между правым и левым объемами жидкости у самого дна кюветы. Области конуса, свободные от магнитной жидкости в центре рисунка, имеющие вид белой вертикальной полоски, несколько сужаются. Следует добавить, что на рис.4 а,б светлые белые пятна на поверхности черного цвета магнитной жидкости, удаленные от конуса – это блики света. Наконец, при объеме жидкости в кювете  $110 \text{ см}^3$  левые и правые объемы магнитной жидкости в окрестности конуса в областях его поверхности с углами  $\varphi$ , близкими к  $\pm 90^\circ$ , смыкаются, образуя в придонной части кюветы полости круглой формы. Просветы этих полостей представлены на рис.5 а,б при виде сверху и виде сбоку соответственно. В центре фотографий видна вертикальная полоска – часть поверхности конуса, свободная от магнитной жидкости. Выше и ниже этой полоски – круглые просветы описанных выше воздушных полостей (рис.5 а). Интересно, что и при таких больших объемах магнитной жидкости она не достигает вершины конуса, хотя разумеется весь конус поляризован (намагничен) и область вблизи острия конуса несомненно также поляризована. Однако, как видно из рисунка, жидкость к этой области не устремляется. Светлые пятна на поверхности черного цвета магнитной жидкости, как уже отмечалось – это блики осветителей. При дальнейшем увеличении объема магнитной жидкости в кювете высота ее столба в окрестности конуса становится примерно вдвое больше высоты конуса, магнитная жид-



кость смыкается над вершиной конуса. При этом воздушная полость, опоясывающая поверхность конуса в окрестности областей с  $\varphi$ , близким к  $\pm 90^\circ$ , не вырождается, как это ранее наблюдалось на цилиндре, шаре и пластине.

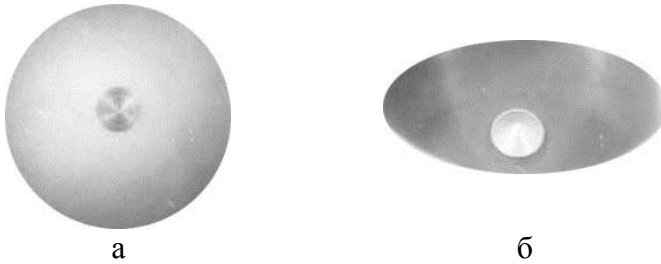


Рис.1. Фотографии распределения свободной поверхности магнитной жидкости в окрестности конуса без магнитной жидкости: а – вид сверху, б – вид сбоку

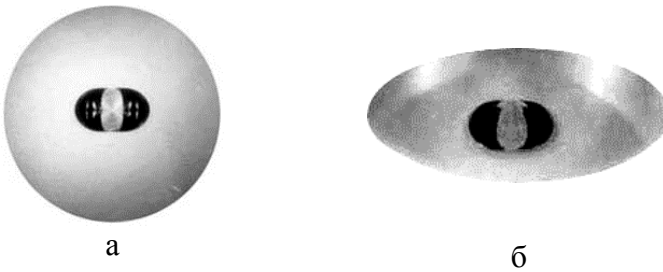


Рис.2. Фотографии распределения свободной поверхности магнитной жидкости в окрестности конуса при суммарном объеме магнитной жидкости в кювете  $0,4 \text{ см}^3$ : а – вид сверху, б – вид сбоку

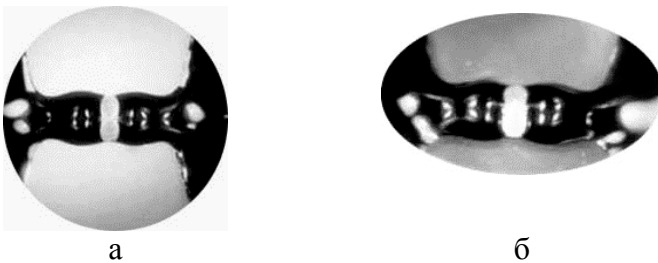


Рис.3. Фотографии распределения свободной поверхности магнитной жидкости в окрестности конуса при суммарном объеме магнитной жидкости в кювете  $32,0 \text{ см}^3$ : а – вид сверху, б – вид сбоку

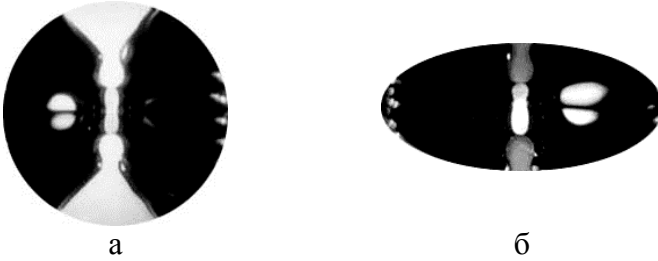


Рис.4. Фотографии распределения свободной поверхности магнитной жидкости в окрестности конуса при суммарном объеме магнитной жидкости в кювете  $101,0 \text{ см}^3$ :  
а – вид сверху, б – вид сбоку

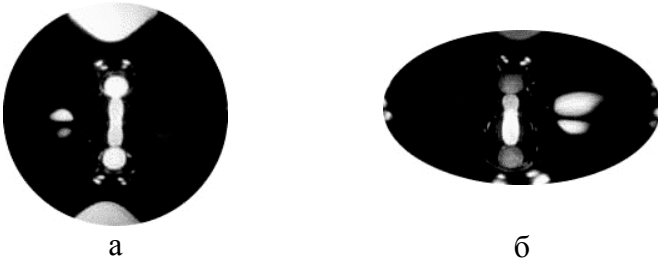


Рис.5. Фотографии распределения свободной поверхности магнитной жидкости в окрестности конуса при суммарном объеме магнитной жидкости в кювете  $110,0 \text{ см}^3$ :  
а – вид сверху, б – вид сбоку

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 02-01-00694

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гогосов В.В., Симоновский А.Я. О локально-неоднородном охлаждении при закалке в магнитной жидкости // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1989. – №2. – С.3-11.

## СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ОБЛАСТЕЙ СЛОЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

**Аверьянов П.В., Кожевников В.М., Морозова Т.Ф.**

Северо-Кавказский Государственный технический Университет  
355029, г.Ставрополь, проспект Кулакова,2, Факс: (8652)95-68-08, E-mail:  
kvm@stv.runnet.ru



Кожевников Владимир Михайлович окончил Николаевский кораблестроительный институт. Защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата технических наук в 1986 году в Энергетическом научно-исследовательском институте имени Г. М. Кржижановского. Работает в СевКавГТУ с 1987 года. С 1997 года заведующий кафедрой ТОЭ СевКавГТУ. В 1999 году защитил диссертацию на соискание учёной степени доктора технических наук, в 2000 году получил учёное звание профессора. В настоящее время заведующий кафедры ТОЭ, д.т.н., профессор в СевКавГТУ. Автор 102 научных работ. Область научных интересов – магнитные жидкости.



Аверьянов Павел Викторович – студент 4-го курса СевКавГТУ. Имеет 4 публикации. Область научных интересов – магнитные жидкости.



Морозова Татьяна Федоровна окончила СПИ в 1980 году. Работает в СевКавГТУ с 1994 года зав. лабораториями кафедры ТОЭ. С 1996 по 1999 года аспирант СевКавГТУ. Имеет 21 научную публикацию. Область научных интересов - электрофизические свойства магнитных жидкостей.

Связь макроскопических свойств вещества с его микроскопическими характеристиками является основным вопросом физики конденсированного состояния, физики магнитных явлений и коллоидной химии. Важнейшими макроскопическими параметрами для жидкостей являются: диэлектрическая проницаемость, характеризующая процессы электрической поляризации и электропроводность, определяющая возможность перемещения электрических зарядов. В поведении углеводородных дисперсных систем, к которым относятся магнитные жидкости (МЖ), в электрическом поле важную роль играют процессы диэлектрической поляризации, т.е. формирование индуцированных дипольных моментов у частиц дисперсной фазы. Поэтому процессы ориентации и структурирования происходят за счет поляризационного взаимодействия

частиц. Основным же механизмом в образовании структур в МЖ под действием магнитного поля принимается диполь-дипольное взаимодействие частиц твердой фазы. Одновременное воздействие на МЖ электрического и магнитного полей вызывает анизотропию ее макроскопических свойств, обусловленную изменением направлений магнитного и электрического моментов. В связи с этим электроизмерения в магнитном поле являются задачей, имеющей целью получить представление как о структуре МЖ, так и о свойствах отдельных магнитных частиц [1].

Исследование электрофизических свойств тонких слоев МЖ в электрическом и магнитном полях ставит своей целью изучение структурирования в них как основу построения кинетической теории МЖ, описывающей взаимодействие частиц твердой фазы между собой и молекулами дисперсионной среды.

Для исследуемых МЖ, дисперсионной средой являются углеводородные жидкости: керосин и трансформаторное масло, в качестве твердой фазы – магнетит. Поверхностно-активным веществом (ПАВ) являются: олеиновая и стеариновая кислоты, относящиеся к непредельным углеводородам. Исследуемая жидкость заливалась в плоскопараллельную измерительную ячейку с размерами электродов  $40 \times 50$  мм. Electroдами служили стеклянные пластины с односторонней проводящей поверхностью  $\text{In}_2\text{O}_3\text{SnO}_2$ . Величина межэлектродного промежутка задавалась путем введения фторопластовых пленок и составляла от 50 до 100 мкм. Измерения электроемкости проводились прибором переменного тока Е7-8 на рабочей частоте 1 кГц с подачей постоянного поляризирующего напряжения в диапазоне от 0 до 20 В при температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . Магнитное поле создавалось электромагнитом и катушками Гельмгольца. Величина напряженности магнитного поля не превышала  $40 \pm 0,2$  кА/м. Вектор напряженности магнитного поля мог ориентироваться как параллельно, так и перпендикулярно вектору напряженности электрического поля. Погрешность измерений не превышала 1,5%. Наблюдения приэлектродных процессов структурирования производилось в проходящем свете с использованием микроскопа марки МБР-1 (120-кратное увеличение) при воздействии поляризирующего напряжения различной полярности и одновременном приложении электрического и магнитного полей. При этом производилось фотографирование приэлектродных слоев МЖ на цветную пленку чувствительностью 200 ед. Время экспонирования порядка 6с. Компьютерная обработка негативов производилась с использованием программы «Photoshop». Оценка наблюдаемых устойчивых структур производилась с помощью стандартных стекол с микрометрическими делениями.

Полученные ранее в [2] зависимости электрофизических параметров от межэлектродного расстояния и температуры свидетельствуют о связи со структурой магнитного коллоида. Известно также, что поляризирующее напряжение является фактором, управляющим структурным состоянием магнитных коллоидов. Проведенные экспериментальные исследования слоя МЖ при воздействии поляризирующего напряжения подтвердили результат по нелинейному изменению электроемкости в поляризирующем напряжении [3]. Установлено [4],

что положение максимума электроемкости определяется межэлектродным расстоянием и концентрацией твердой фазы.

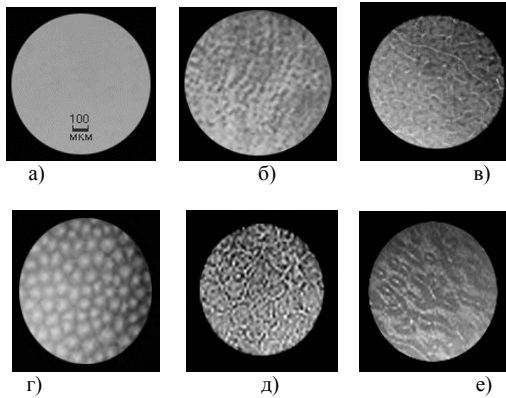


Рисунок 1-Устойчивые периодические структуры в максимуме электроемкости слоя МЖ при воздействии поляризующего напряжения:

- а)  $E=0$ ; б)  $E=140-160\text{кВ/м}$ ,  $C=6\%$ ,  $d=50\text{ мкм}$ , магнетит-керосин;  
 в)  $E=80-100\text{кВ/м}$ ,  $C=6\%$ ,  $d=100\text{ мкм}$ , магнетит-керосин;  
 г)  $E=140-160\text{кВ/м}$ ,  $C=6\%+ \text{ПАВ}$ ,  $d=50\text{ мкм}$ , магнетит-керосин;  
 д)  $E=280-320\text{кВ/м}$ ,  $C=6\%$ ,  $d=50\text{ мкм}$ , магнетит -трансформаторное масло;  
 е)  $E=160-200\text{кВ/м}$ ,  $C=14\%$ ,  $d=50\text{ мкм}$ , магнетит-керосин.

В работах [5,6] обнаружено, что воздействие электрического поля приводит к формированию приэлектродных структур, вид которых зависит от концентрации твердой фазы, межэлектродного расстояния, реологических свойств жидкости-основы и величины поляризующего напряжения. Появление упорядоченной структуры, наблюдаемой в приэлектродных слоях, приводит к изменению диэлектрической проницаемости, величина которой зависит от характера и степени взаимной ориентации молекул дисперсионной среды и магнитных частиц. В результате формирования приповерхностных областей слой МЖ представляет собой трехслойный диэлектрик, эффективная диэлектрическая проницаемость которого определяется диэлектрическими проницаемостями трех слоев. Установлено, что возникновению устойчивой периодической структуры соответствует максимальная величина эффективной диэлектрической проницаемости слоя МЖ (рис.1). С дальнейшим ростом электрического поля устойчивое структурирование в приповерхностных областях слоя МЖ нарушается, возникает электрогидродинамическая неустойчивость. Нарушение устойчивости приэлектродных слоев приводит к уменьшению их диэлектрических проницаемостей и, в результате – к снижению ее эффективного значения для всего слоя МЖ.

В [2,7] для МЖ с концентрацией твердой фазы в 6% отмечено значительное изменение эффективной диэлектрической проницаемости в максимуме, т.е. наибольшая поляризация. Поэтому дальнейшие наблюдения процессов

структурирования в приэлектродных областях проводились для МЖ с соблюдением концентрации твердой фазы в 6% и величины межэлектродного промежутка 50 мкм как при смене полярности электрического поля, так и при дополнительном воздействии магнитного поля.

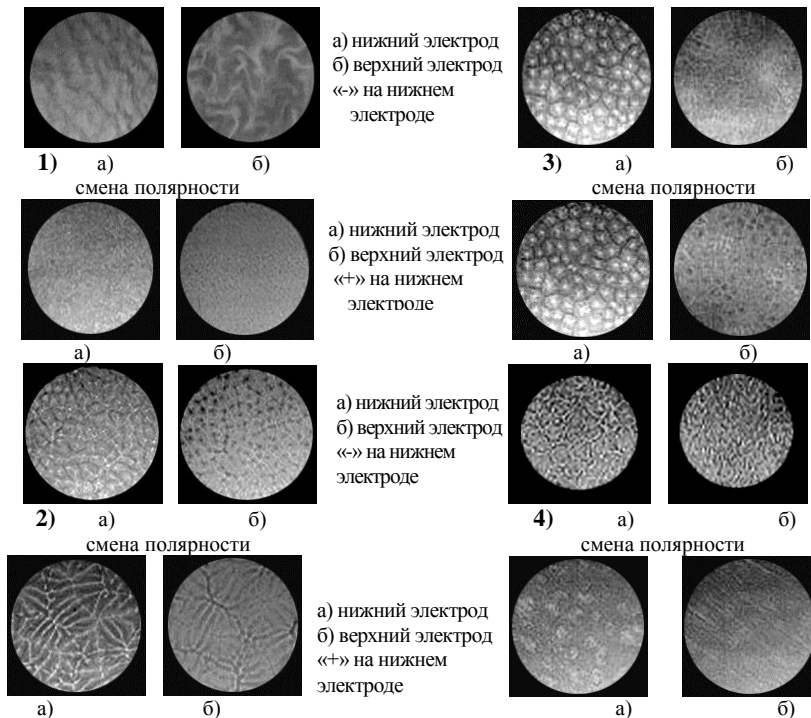


Рисунок 2 - Структурные изменения приповерхностных слоев МЖ концентрацией твердой фазы 6%,  $d=50\mu\text{м}$  при смене полярности электрического поля:

- 1 –  $E=160$  кВ/м, магнетит в керосине;
- 2 -  $E=160$  кВ/м, магнетит в керосине с добавлением 1% к объему свободной олеиновой кислоты;
- 3 –  $E=160$  кВ/м, магнетит в керосине, ПАВ:олеиновая и стеариновая кислоты;
- 4 –  $E=320$  кВ/м (магнетит в трансформаторном масле)

Так, для МЖ типа «магнетит в керосине» процесс устойчивого структурирования приходится на область напряженности электрического поля  $E=(140-160)$  кВ/м, что соответствует максимальной величине электроемкости. Смена первоначально заданной полярности электрического поля изменяет вид структур приэлектродных слоев с «веретенообразной» текстуры - катод и «вихревой» - анод на «эллипсоидальные» (рис.2, фото1). Избыток олеиновой кислоты (ПАВ) при аналогичных условиях исследования снижает максималь-

ную величину электроемкости вдвое в указанных областях напряженности электрического поля. Движение жидкости в приэлектродном слое обуславливает ее циркуляцию в приэлектродном пространстве в виде «ячеек Бенара», границы которых состоят из магнитных частиц (рис.1г). Аналогичные структуры наблюдались в [8] для МЖ с микрокапельной структурой. Изменение первоначальной полярности электрического поля преобразует вид приэлектродных структур в планарные (рис.2, фото 2). Приповерхностные наблюдения устойчивого структурирования слоя МЖ при изменении структуры стабилизатора (сочетание олеиновой и стеариновой кислот) показали на возникновение на аноде «ячеек Бенара», в то время как на катоде структура подобна «лабиринтной» (рис.2, фото 3). При этом максимум электроемкости приобретает резко выраженный характер в том же диапазоне напряженности электрического поля, но его величина в два раза меньше аналогичной для МЖ, стабилизированной только олеиновой кислотой. Смена первоначально-заданной полярности электрического поля не приводит к видоизменению приповерхностных слоев в ячейке. Смена жидкости-основы (трансформаторное масло) приводит к формированию в приэлектродном слое лабиринтных структур, возникающих при  $E=(280-320)$  кВ/м (рис.1д, рис.2, фото 4). При этом максимальная величина электроемкости снижается на порядок по отношению к системе «магнетит в керосине» с равной объемной концентрацией твердой фазы. При смене полярности электрического поля «лабиринтная» структура частично разрушается на катоде, преобразуясь в «эллипсоидальную» текстуру на аноде.

Дополнительное приложение магнитного поля параллельно электрическому приводит к  $\sim 10\%$  снижению максимальной величины электроемкости и, соответственно, эффективной диэлектрической проницаемости ячейки с МЖ типа «магнетит в керосине». При этом возникновение максимума электроемкости обуславливается напряженностью электрического поля  $E=240$  кВ/м. Аналогичные результаты исследования МЖ типа «магнетит в керосине» с добавлением свободной олеиновой кислоты в количестве 1% к объему показали снижение величины электроемкости во всем диапазоне изменения поляризующего напряжения и отсутствие такового для МЖ «магнетит в трансформаторном масле».

При параллельной направленности электрического и магнитного полей несовпадение направлений электрического и магнитного моментов приводит к уменьшению ориентационной поляризации, обусловленной постоянным электрическим полем [9], и снижению эффективной диэлектрической проницаемости слоя. Наблюдения в оптический микроскоп показали, что дополнительное приложение магнитного поля приводит к трансформации создавшихся приэлектродных структур [10]. Так для слоя МЖ типа «магнетит в керосине» наблюдаемая устойчивая веретенообразная текстура в максимуме электроемкости ( $E=200$ кВ/м) трансформируется в зернистую структуру под действием магнитного поля. С ростом напряженности электрического поля  $E=240$  кВ/м «чешуйчатая» структура, обусловленная электрическим полем, преобразуется в «лабиринтную». Увеличение электрического поля до  $E=280$  кВ/м приводит к возникновению неявно выраженной полосовой структуры в приэлектродной области с преобразованием в «полосовую» структурную решетку соответ-

ственно в электрическом и магнитном полях (рис.3, фото 1). Для слоя МЖ с избытком свободной олеиновой кислоты также наблюдается трансформация устойчивого приэлектродного структурирования под действием магнитного поля. В области напряженности электрического поля  $E=200$  кВ/м «планарная» текстура преобразуется в «лабиринтную». Увеличение напряженности поля до 240 кВ/м изменяет «гантелеобразную» структуру в отсутствие магнитного поля на «лабиринтную» при его воздействии. В диапазоне напряженности электрического поля  $E=(280-340)$  кВ/м дополнительное воздействие магнитного поля увеличивает размер лабиринтных структур (рис.3, фото 2). В ячейке с МЖ типа «магнетит в трансформаторном масле» дополнительное воздействие магнитного поля приводит к четко выраженному характеру «лабиринтных» приэлектродных структур, обусловленных электрическим полем.

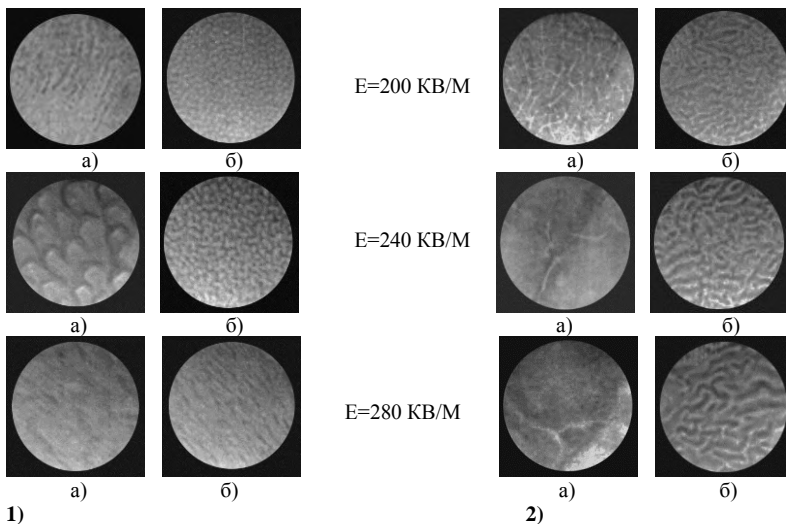


Рисунок 3 - Структурирование слоя МЖ с концентрацией твердой фазы 6% (магнетит в керосине (1) и магнетит в керосине с избытком олеиновой кислоты (2),  $d=50$  мкм под воздействием электрического и магнитного полей ( $H=30$  кА/м): а) электрическое поле; б) электрическое и магнитное поля.

Микроскопические наблюдения приэлектродных слоев ячеек с МЖ подтвердили обнаруженную ранее взаимосвязь процесса устойчивого структурирования с изменениями эффективной диэлектрической проницаемости под действием электрического поля, а также показали отличие процесса структурирования при воздействии электрического и магнитного полей. Дополнительное воздействие магнитного поля приводит к трансформации периодических структур и расширению области устойчивого структурирования на приграничные максимумы электроемкости. Увеличение вязкости МЖ за счет дополнительного введения стабилизатора и смены жидкости-основы также спо-



способствует появлению более упорядоченных структур в приэлектродных слоях ячейки и уменьшению различий в величине эффективной диэлектрической проницаемости при воздействии электрического и магнитного полей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ю.Л.Райхер, А.В.Петрикевич. Диэлектрическая проницаемость магнитной жидкости//Магнитная гидродинамика. 1987. №2. С.50-58.
2. Кожевников В.М., Морозова Т.Ф. Электрофизические параметры тонких слоев магнитной жидкости и ее компонентов//Сб. науч.тр., серия «Физико-химическая», вып.3, СевКавГТУ, Ставрополь, 1999. С.60-66.
3. В.М.Кожевников, Ю.А.Ларионов, В.В.Падалка, А.А.Бутенко. Свойства тонкого слоя магнитной жидкости в электрическом поле /Тринадцатое Рижское совещание по магнитной гидродинамике. Саласпилс, 1990, С.89-90.
4. Кожевников В.М., Морозова Т.Ф., Шаталов А.Ф., Малсугенов О.В. Электрические свойства тонких слоев магнитной жидкости различной концентрации при воздействии температуры//Тез.докл./ Региональная науч.-техн. конф. «Вузовская наука - Северо-Кавказскому региону», 14-16 мая 1997г. Ставрополь: СтГТУ, 1997. С.80-83.
5. Аверьянов П.В., Кожевников В.М., Морозова Т.Ф. Температурные зависимости электрофизических параметров слоя магнитной жидкости//Сб. науч. тр. 1-й Российской науч.-практ. конф. «Физико-технические проблемы создания новых технологий», т.2, Ставрополь, 2001, С.294—296.
6. Аверьянов П.В., Кожевников В.М., Морозова Т.Ф. Структурирование слоя магнитной жидкости в приповерхностных областях//Матер. науч.-практ. конф. «Химия твердого тела и современные микро-и нанотехнологии», 2001, Кисловодск. С.73-74.
7. Kozhevnikov V.M., Morozova T.F. Inductivity of a stratum magnetic fluid in electrical and magnetic fields//Magneto hydrodynamics, vol.37. №4. 2001. P.383-388.
8. Диканский Ю.И. Эффекты взаимодействия частиц и структурно-кинетические процессы в магнитных коллоидах: диссер. Д-ра техн.наук. Ставрополь, 1999.с.305.
9. Морозова Т.Ф. Физико-химические параметры слоя магнитной жидкости в магнитном поле//Сб.науч. тр., серия «Физико-химическая», вып.5, СевКавГТУ, Ставрополь, 2001. С.79-85.
10. Нечаева О.А. Формирование лабиринтной структуры в тонких пленках магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях// Вестник СГУ, вып.28, 2001, Ставрополь, С.180-183.

## ФОРМЫ МЕНИСКА НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В КАПИЛЛЯРЕ

**В.Г. Баштовой, П.П. Кужир, А.Г. Рекс**

Белорусский национальный технический университет

Беларусь, 220027, г. Минск, п.-т. Ф. Скорины, 65.

Факс (375-17)2310052; E-mail: bashv@itmo.by



Баштовой Виктор Григорьевич окончил Белорусский государственный университет в 1968 г. Защитил диссертации на соискание степени к.ф.-м.н. по теме "Неустойчивости и распространение малых возмущений в ферромагнитной жидкости" в 1973 г., д.ф.-м.н. по теме "Термомеханика поверхностно-конвективных и волновых явлений в намагничивающихся жидкостях" в 1986 г. С 1968 г. работал в Институте тепло- и массообмена АН Беларуси. С 1980 года работает в Белорусском национальном техническом университете (БНТУ), в настоящее время в должности заведующего кафедрой. Имеет более 200 публикаций, в т.ч. 25 авторских свидетельств.



Кужир Павел Павлович окончил Белорусский национальный технический университет в 1999 г. С 1999 г. является аспирантом этого вуза. Имеет 9 научных публикаций, в т.ч. 3 статьи, 2 статьи в иностранных журналах. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами Министерства образования Беларуси, Белорусского фонда фундаментальных исследований, Фонда Сороса и европейской ассоциации INTAS.



Рекс Александр Георгиевич окончил Белорусский государственный университет в 1974 г. В 1986 г. защитил диссертацию на соискание степени к.ф.-м.н. по теме «Равновесные формы и устойчивость ограниченных объемов магнитной жидкости со свободной поверхностью». С 1975 г. по 1981 г. работал в Институте тепло- и массообмена АН Беларуси. С 1990 года избран доцентом кафедры "Промышленная теплоэнергетика и теплотехника" Белорусского национального технического университета (БНТУ). Имеет 92 научных публикации, в т.ч. 36 статей, 10 авторских свидетельств на изобретения, 14 статей в международных журналах. В настоящее время является доцентом кафедры ЮНЕСКО БНТУ.

**1. Введение.** Интерес к изучению поведения магнитной жидкости в капиллярах и капиллярно-пористых телах связан с перспективами применения процессов капиллярного впитывания магнитных жидкостей в тепло- и массообменной технике и аппаратах химической технологии.

Влияние магнитного поля на эти процессы может осуществляться через влияние на форму свободной поверхности (мениска) магнитной жидкости из-за магнитного скачка давления на ней и объемной магнитной силы, вызванной искажением магнитного поля на этой поверхности [1-3]. Данная работа посвя-

щена исследованию формы менисков несмачивающей магнитной жидкости в цилиндрическом капилляре в присутствии однородного магнитного поля, продольного к оси капилляра, при произвольных углах смачивания от  $90^0$  до  $180^0$ . Рассматриваются ситуации ограниченного и полуограниченного по длине столбиков жидкости.

**2. Постановка задачи.** Рассмотрим полуограниченный (с одним мениском) и ограниченный (с двумя менисками) столбики магнитной жидкости в цилиндрическом капилляре радиуса  $R$ . Мениски столбиков выпуклы, краевой угол составляет  $\pi/2 < \gamma < \pi$ . Внешние массовые силы отсутствуют. Внешнее однородное магнитное поле напряженностью  $H_0$  продольно к оси капилляра. Рассматривается безындукционное приближение. В указанных условиях уравнение свободной поверхности магнитной жидкости имеет вид [1]:

$$p_e - p_i = \sigma k + (1/2)\mu_0(\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{n})^2, \quad (1)$$

где  $p$  – давление,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $k < 0$  – кривизна поверхности,  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $\mathbf{M}$  – вектор намагниченности,  $\mathbf{n}$  – единичный вектор нормали к поверхности. Индексы "e", "i" соответствуют объемам вне и внутри магнитной жидкости.

Поверхность мениска является осесимметричной, а уравнение (1) записывается в следующем безразмерном виде в цилиндрических координатах  $r$ - $z$ - $\phi$ :

$$P = (1/r) \cdot [rz'/(1+z'^2)^{1/2}] + S/(1+z'^2), \quad (2)$$

где  $P = (p_e - p_i)R/\sigma$  – безразмерная разность давлений,  $S = \mu_0 M_i^2 R / (2\sigma)$  – комплекс, характеризующий отношение магнитного скачка давления к капиллярному, штрих означает дифференцирование по  $r$ . Линейные размеры  $r$ ,  $z$  обезразмерены по радиусу капилляра  $R$ .

В качестве условий принимаются гладкость поверхности, постоянство краевого угла и постоянство объема для ограниченного столбика жидкости. Математическая формулировка граничных условий имеет следующий вид (3) для полуограниченного и (4) для ограниченного столбиков жидкости:

$$z'(0) = 0, \quad z'(1) = \text{ctg}(\gamma), \quad z(1) = 0, \quad (3)$$

$$z'(0) = 0, \quad \begin{cases} z'(1) = \text{ctg}(\gamma), \int_0^1 zr \, dr = v & n\mu S \leq S^*, \\ z'(a) = -\infty, z(a) = 0, \int_0^a zr \, dr = v & n\mu S > S^* \end{cases}, \quad (4)$$

где  $v = (1/2) \cdot \{l_0 - \text{tg}((\gamma - \pi/2)/2) - \text{tg}^2((\gamma - \pi/2)/2) / \cos(\gamma) - (1/3) \text{tg}^3((\gamma - \pi/2)/2)\}$  – объем столбика, обезразмеренный по  $4\pi R^3$ ,  $l_0$  – начальная длина столбика, обезразмеренная по диаметру  $2R$  капилляра.

Решение  $z(1) = 0$  для ограниченного столбика соответствует соединению двух периметров смачивания и отрыву столбика от стенки капилляра при некотором критическом значении комплекса  $S = S^*$ . При  $S > S^*$  реализуется другая равновесная конфигурация – свободная капля с поперечным размером  $a < 1$ .

**3. Экспериментальная часть.** Для моделирования полуограниченного столбика использована геометрия, в которой поддерживается максимальная

однородность поля внутри магнитной жидкости (Рис.1). Для создания условия несмачивания магнитная жидкость на основе керосина в капилляре приводится в контакт с дистиллированной водой. Близкие плотности жидкостей обеспечивают состояние гидроневесомости мениска в капилляре. Под действием капиллярных сил несмачивающая магнитная жидкость вытесняется из капилляра. Для удержания мениска в неподвижном положении (условие  $z(1)=0$ ) над свободной поверхностью магнитной жидкости вне капилляра создается избыточное давление.

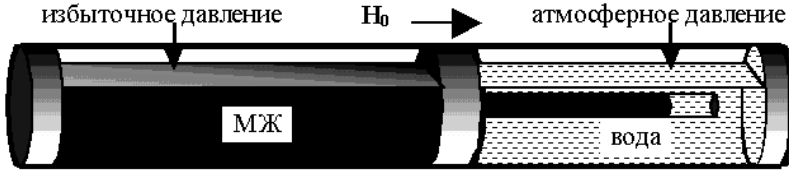


Рис. 1. Экспериментальная ячейка

В эксперименте используются капилляры из кварцевого стекла диаметром 1,4 мм. Источником однородного магнитного поля напряженностью  $H_0=0-25$  кА/м служат катушки Гельмгольца. Магнитная жидкость имеет плотность  $\rho=1270$  кг/м<sup>3</sup>, поверхностное натяжение на границе с водой  $\sigma=0,012$  Н/м, намагниченность насыщения  $M_s=38$  кА/м. Краевой угол равен  $\gamma=166^\circ$ .

В случае ограниченного столбика магнитная жидкость контактирует с водным раствором хлористого кальция, краевой угол близок к  $180^\circ$  [2].

**4.Результаты.** Общий интеграл уравнения (2) при условии  $z'(0)=0$  имеет вид:

$$z = \int z'(r)dr + C_2, \quad z'(r) = -C_1 I_1(C_1 r) / [S^2 I_0^2(C_1 r) - C_1^2 I_1^2(C_1 r)]^{1/2}, \quad (5)$$

где  $I_0$  и  $I_1$  – модифицированные функции Бесселя, константы  $C_2$  и  $C_1=|S(P-S)|^{1/2}$  определяются из соответствующих граничных условий (3) или (4). Окончательно, решения для менисков полуограниченного и ограниченного столбиков имеют следующий вид:

$$z = -\int_r^1 z'(r)dr, \quad (C_1 I_1(C_1)) / (S I_0(C_1)) = -\cos(\gamma), \quad (6)$$

$$z = \int_a^r z'(r)dr - (2/a) \int_0^a \int_0^r z'(r)drdr + 2v/a, \quad (C_1 I_1(C_1)) / (S I_0(C_1)) = b, \quad (7a)$$

$$\left\{ a = 1, b = -\cos(\gamma) \quad \text{при } S \leq S^*, \quad (7b) \right.$$

$$\left. z(a) = 0, b = 1 \quad \text{при } S > S^*. \quad (7c) \right.$$

В обеих ситуациях расчеты проведены для краевых углов  $\gamma=166^\circ$  и  $180^\circ$ . Формы мениска полуограниченного столбика магнитной жидкости для  $\gamma=166^\circ$  приведены на Рис.2а.

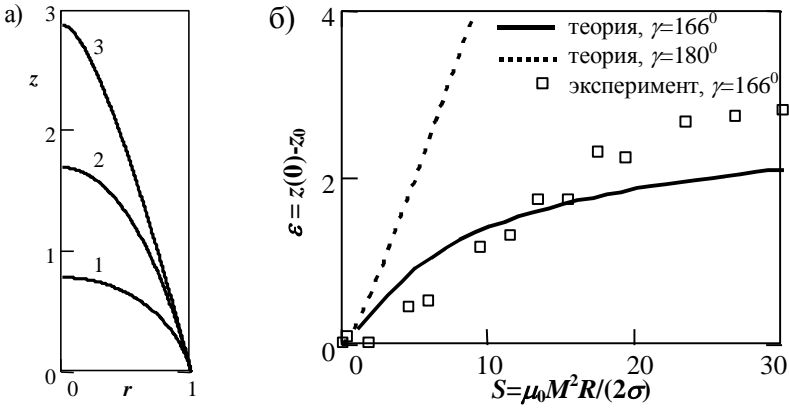


Рис.2. Поведение мениска полуограниченного столбика.

а) формы мениска при параметрах  $S$ , равных: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 30; б) зависимость относительного удлинения мениска от параметра  $S$

При начальном удлинении мениска в магнитных полях  $S < 5$  форма мениска близка к эллипсоидальной. При дальнейшем удлинении эллипсоидальность мениска нарушается, и в больших полях ( $S > 50$ ) он приобретает коническую форму с координатой вершины  $z(0) \rightarrow -\text{ctg}(\gamma)$ . Проведенный анализ показывает, что в отличие от случая полного несмачивания ( $\gamma = 180^\circ$ ) при краевых углах, меньших  $180^\circ$ , аппроксимация мениска эллипсоидом вращения пригодна в гораздо меньшем диапазоне полей. На Рис.2б приведена зависимость относительного безразмерного удлинения мениска  $\varepsilon = z(0) - z_0$  ( $z_0 = \text{tg}(\gamma) - 1/\cos(\gamma)$  – координата вершины мениска в отсутствии магнитного поля) от параметра  $S$ . При  $\gamma = 180^\circ$  кривая  $\varepsilon(S)$  линейна и при  $S > 1$  может быть описана уравнением [3]:  $\varepsilon = S/2$ . При  $\gamma = 166^\circ$  мениск удлиняется в гораздо меньшей степени, чем при  $\gamma = 180^\circ$ , и кривая  $\varepsilon(S)$  имеет асимптоту:  $\varepsilon(S \rightarrow \infty) = -\text{ctg}(\gamma) - z_0 = 3,2$ . Теоретическая и экспериментальная кривые для  $\gamma = 166^\circ$  хорошо согласуются друг с другом.

Для заданного краевого угла  $\gamma = 166^\circ$  мениск ограниченного столбика магнитной жидкости имеет подобную форму, что и мениск полуограниченного столба (Рис.3а). При параметре  $S = 12$  наступает неустойчивое состояние столба начальной длины  $l_0 = 1,4$ , связанное с исчезновением контакта магнитной жидкости со стенкой капилляра (Рис.3а, кривая 2). В этот момент объем магнитной жидкости отделяется от стенки и преобразуется в свободную каплю. Этот переход сопровождается скачкообразными изменениями поперечного и продольного размеров столба (Рис.3а, кривая 3). Критическое поле  $S^* = S^{*+}$  данного перехода, находится из уравнения  $z(r=1, S) = 0$ , где функция  $z(r)$  определяется при условиях (7б).

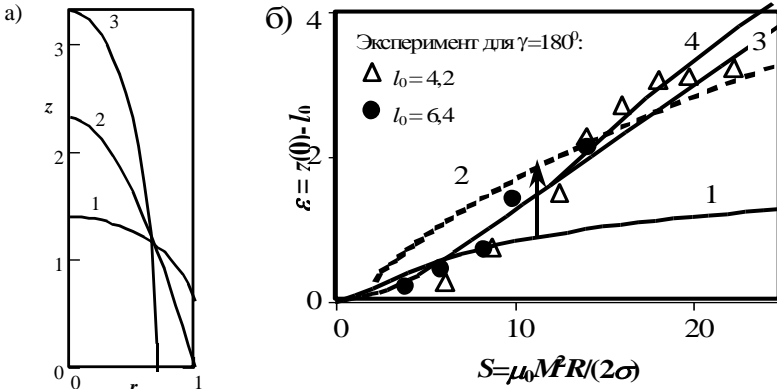


Рис.3. Поведение мениска ограниченного столбика.

а) формы свободной поверхности: 1 –  $S=0$ , 2 –  $S=12$ , столбик перед отделением от стенки капилляра, 3 –  $S=12$ , свободная капля; б) зависимость относительного удлинения столбика от параметра  $S$ , пояснение обозначений в тексте

С уменьшением поля свободная капля "сплющивается" до тех пор, пока не входит в соприкосновение со стенкой капилляра. Этот момент соответствует неустойчивому состоянию свободного объема в капилляре, и капля вновь преобразуется в несвободный столбик жидкости. Данный переход сопровождается скачкообразным уменьшением продольного размера столба и увеличением расстояния между периметрами смачивания. Поле  $S^* = S^*$  обратного перехода определяется из уравнения  $a(S)=1$  при условиях (7с). Поле перехода от несвободного объема к свободному превышает поле обратного перехода ( $S^{*+} > S^{*-}$ ), поэтому имеет место гистерезис состояний ограниченного объема в капилляре.

Этот гистерезис продемонстрирован на кривой относительного удлинения  $\varepsilon = z(0) - l_0 = \varepsilon(S)$  столбика магнитной жидкости, построенной для  $\gamma = 166^\circ$  и  $l_0 = 1,4$  (Рис.3б, кривые 1,2). Кривая 1 соответствует удлинению несвободного объема магнитной жидкости и при данном краевом угле является универсальной для столбиков любой начальной длины  $l_0$ . Кривая 2 соответствует свободному объему жидкости, относительное удлинение которого зависит от начальной длины  $l_0$  и может быть выражено по приближенной формуле [3]:  $\varepsilon = (3\nu S/2)^{1/2}$ . Переход от столбика жидкости к капле обозначен стрелкой на Рис.3б. При обратном переходе скачок удлинения  $\varepsilon$  пренебрежимо мал ( $\Delta\varepsilon = 0,04$ ), поэтому незаметен на Рис.3б. При  $\gamma = 180^\circ$  гистерезис не наблюдается, что следует из эквивалентности свободного и несвободного объемов магнитной жидкости в предкритических состояниях. Переходы от столбика жидкости (кривая 3) к свободной капле (кривая 4) и обратно осуществляются при одинаковых значениях параметра  $S = S^*$  и сопровождаются плавным изменением линейных размеров. Экспериментальные результаты [2] (точки на Рис.3б) подтверждают наличие двух состояний ограниченного объема магнитной жидкости в капилляре и отсутствие гистерезиса при  $\gamma = 180^\circ$ .

**5.Выводы.** 1). Форма мениска несмачивающей магнитной жидкости в цилиндрическом капилляре в продольном магнитном поле близка к эллипсоидальной в малых полях и стремится к конической с конечным значением удлинения в больших полях. 2). При некоторых критических значениях продольного магнитного поля ограниченный объем несмачивающей магнитной жидкости в капилляре преобразуется в свободный (каплю); этот переход имеет гистерезисный характер.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований республики Беларусь и грантом INTAS.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баштовой В.Г., Берковский Б.М., Вислович А.Н. Введение в термомеханику магнитных жидкостей. – М.:ИВТАН, 1985. – 188с.
2. В.Г. Баштовой, В.П. Михалев, А.Г. Рекс. Исследование поведения магнитной жидкости в датчиках перемещения и силы // Магнит. гидродинамика. –1987.–№3.–с.81.
3. Баштовой В.Г., Кужир П.П., Рекс А.Г. Статика магнитных жидкостей в цилиндрических капиллярах // Труды междунар. конф. и шк.-семинара "Новые интеллектуальные материалы – электро- и магниточувствительные жидкости и их применение для энергоэффективных технологий. – Минск. – 11-12 сент. 2001г.

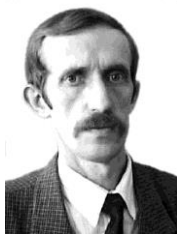
## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УСЛОВИЯ ОТРЫВА КАПЕЛЬ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ОТ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

**Баштовой В.Г., Рекс А.Г.**

Белорусский национальный технический университет  
БЕЛАРУСЬ, 220027 г. Минск, проспект Ф.Скорины 65,  
Факс: (375) 17-231 00 52, E-mail: bashv@itmo.by



Баштовой Виктор Григорьевич окончил Белорусский государственный университет в 1968 г. Защитил диссертации на соискание степени к.ф.-м.н. по теме "Неустойчивости и распространение малых возмущений в ферромагнитной жидкости" в 1973 г., д.ф.-м.н. по теме "Термомеханика поверхностно-конвективных и волновых явлений в намагничивающихся жидкостях" в 1986 г. С 1968 г. работал в Институте тепло- и массообмена АН Беларуси. С 1980 года работает в Белорусском национальном техническом университете (БНТУ), в настоящее время в должности заведующего кафедрой. Имеет более 200 публикаций, в т.ч. 25 авторских свидетельств.



Рекс Александр Георгиевич окончил Белорусский государственный университет в 1974 г. В 1986 г. защитил диссертацию на соискание степени к.ф.-м.н. по теме «Равновесные формы и устойчивость ограниченных объемов магнитной жидкости со свободной поверхностью». С 1975 г. по 1981 г. работал в Институте тепло- и массообмена АН Беларуси. С 1990 года избран доцентом кафедры "Промышленная теплоэнергетика и теплотехника" Белорусского национального технического университета (БНТУ). Имеет более 100 научных публикаций, в т.ч. 40 статей в международных журналах., 10 авторских свидетельств на изобретения. В настоящее время является доцентом кафедры ЮНЕСКО БНТУ.

Процесс диспергирования жидкости на капли широко распространен в технике. Особый интерес вызывает возможность управления размерами образующихся капель жидкости. Обычно эта проблема решается путем механического воздействия на диспергируемую жидкость. Дополнительные возможности магнитоуправляемого дробления жидкости предоставляют магнитные жидкости.

Настоящая работа посвящена исследованию условий отрыва капель магнитной жидкости под действием силы тяжести от горизонтальных плоских поверхностей и вертикального капилляра при условии полного смачивания в однородных и неоднородных магнитных полях.

Каплю, подвешенную на твердой поверхности, удерживает сила поверхностного натяжения, которая действует вдоль периметра основания капли. Отрыв этой капли от поверхности происходит под действием силы тяжести. Исследования отрыва подвешенных капель обычной жидкости от твердых поверхностей показали, что условия отрыва определяются плотностью жидкости



$\rho$ , коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma$  и углом смачивания поверхности  $\theta$ .

Для подвешенных капель существует максимальный объем  $v_{кр}$ , называемый критическим: при его достижении происходит отрыв капли от поверхности под действием силы тяжести. Установлено, что каждому углу смачивания соответствует определенное критическое значение безразмерного объема

$V_{кр} = v_{кр}(\rho g / \sigma)^{3/2}$ . Например, для обычных жидкостей при условии полного смачивания ( $\theta = 0^\circ$ ) этот безразмерный критический объем имеет свое постоянное значение, равное  $V_{кр} = 18,96$  [1].

Высокая чувствительность магнитной жидкости к внешним магнитным полям является дополнительным фактором, влияющим на отрыв капель. Существует два механизма этого влияния. С одной стороны, магнитный скачок давления на поверхности капли в однородном магнитном поле деформирует ее вдоль направления поля [2]. С другой стороны, в неоднородных магнитных полях объемная магнитная сила может противодействовать гравитационной силе и также деформировать каплю в зависимости от распределения поля.

Численное моделирование устойчивости висячей капли магнитной жидкости на плоской поверхности показало влияние вертикального однородного магнитного поля на объем отрывающихся капель [3].

Для подвешенных магнитожидкостных капель в магнитном поле безразмерный критический объем  $V_{кр}$  оказался зависящим от поля.

Экспериментальные исследования отрыва капель выполнены в однородном и неоднородном магнитных полях. Источником однородного магнитного поля вертикального и горизонтального направлений являются катушки Гельмгольца. В области расположения капель магнитной жидкости максимальная неоднородность поля не превышает 0,05 %. Вертикально неоднородное магнитное поле создается электромагнитом, расположенным над горизонтальной пластиной.

Отрыв капель производится от горизонтальной плоской поверхности стеклянной пластины и от заточенного среза вертикального цилиндрического стеклянного капилляра.

В экспериментах использованы магнитные жидкости со свойствами, приведенными в таблице 1 ( $M_s$  - намагниченность насыщения).

Таблица 1

Тип жидкости	Жидкость-носитель	$M_s$ , кА/м	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma$ , Н/м
МК-20	керосин	20	1073	0,02
МК-26	керосин	26	1250	0,02
МК-35	керосин	35	1375	0,019
МК-50	керосин	50	1516	0,027

Отрыв капель магнитных жидкостей от плоских поверхностей и от конца цилиндрического капилляра производится при условии полного смачивания поверхности магнитной жидкостью ( $\theta = 0^\circ$ ). Для выполнения этого

условия формирования капли на твердой поверхности, а затем изменение величины поля либо градиента поля осуществляется таким образом, чтобы при этом изменении диаметр основания капли уменьшался. В результате капля постоянно находится на смоченной поверхности, и угол смачивания равен нулю.

Эволюция формы капли в поле регистрируется видеокамерой с последующей обработкой с помощью компьютера. Масса оторвавшихся капель измеряется на торсионных весах.

*Отрыв капль в однородном магнитном поле.* В однородном магнитном поле объемная магнитная сила отсутствует и не вызывает перемещения массы капли. Форма капли магнитной жидкости с намагненностью  $M$  определяется конкурирующим действием магнитного и капиллярного скачков давления на поверхности капли. В результате она в несколько раз увеличивает свою длину вдоль направления поля. Исследования формы подвешенной капли на плоской поверхности показали, что чем больше величина магнитного поля, тем сильнее капля увеличивает длину. Диаметр основания  $2b$  капли при этом уменьшается (рис. 1). Характерным является то, что при приближении к критическому значению поля форма капли наиболее сильно изменяется. Деформация капли приводит к изменению площади ее контакта с твердой поверхностью, и, следовательно, к изменению условий отрыва.

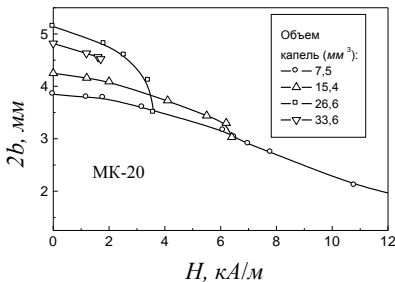


Рис. 1. Влияние вертикального однородного магнитного поля на диаметр основания подвешенной капли на горизонтальной пластине.

Характер влияния магнитного поля на отрыв капль зависит от направления поля. Вертикальное поле способствует отрыву капль от поверхности горизонтальной пластины, т.к. уменьшается поверхность контакта капли с поверхностью пластины. В результате магнитное поле может в несколько раз уменьшить критический объем отрывающихся капль. Этот факт хорошо иллюстрируется обобщенной зависимостью на рис. 2, полученной при исследовании условий отрыва капль различной намагненности от плоских горизонтальных поверхностей.

Наиболее сильная зависимость безразмерного объема капль от параметра  $\mu_0 M^2 / \sqrt{\rho g \sigma}$  наблюдается на начальном участке. В диапазоне полей, соответствующих этому участку, форма капли наиболее чувствительна к действию поля и сильнее деформируется [1]. В области более сильных полей зависимость значительно ослабевает. Характер зависимости имеет хорошее качественное соответствие с теорией [3]

В горизонтальном поле капля жидкости увеличивает свою длину вдоль поверхности плоскости. При этом увеличивается поверхность ее контакта с плоскостью. Это приводит к ухудшению условий отрыва, и критический объем капль растет. Однако рост объема оторвавшихся капль наблюдается лишь

в некотором диапазоне полей (в наших экспериментах до  $12 \text{ кА/м}$ ). В этом диапазоне полей отрыв капли происходит непосредственно от твердой смоченной поверхности. В более сильных полях отрывается не вся капля, а лишь ее центральная часть. При этом объем оторвавшихся капель начинает уменьшаться (рис.3).

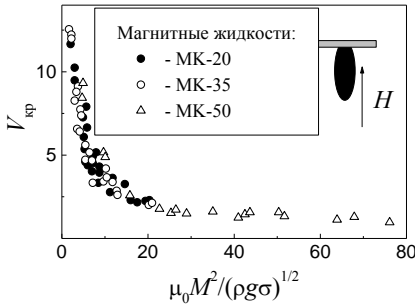


Рис. 2. Зависимость безразмерного критического объема капли на пластине от параметра в вертикальном магнитном поле.

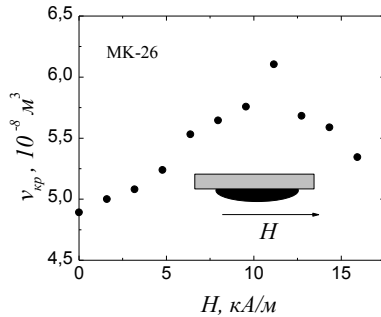


Рис.3. Влияние напряженности горизонтального магнитного поля на объем оторвавшихся капель от горизонтальной пластины.

Отрыв капель от среза капилляра имеет свои особенности. Если отрыв происходит непосредственно от среза капилляра (в случае малого диаметра капилляра), то магнитное поле практически не влияет на критический объем.

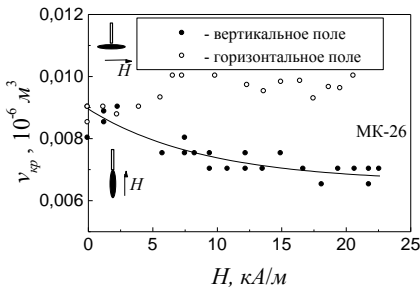


Рис.4. Зависимость критического объема капли от величины однородного магнитного поля при отрыве от капилляра диаметром  $1,5 \text{ мм}$ .

увеличивает и затем практически не оказывает действия (рис. 4).

*Отрыв капель в неоднородном магнитном поле.* В неоднородном магнитном поле с градиентом  $gradH$  на каплю помимо капиллярной силы и силы

тяжести дополнительно действует объемная магнитная сила  $\mu_0 M \text{grad} H$  ( $\mu_0$  - магнитная проницаемость вакуума). В рамках гравитационной аналогии величина результирующей силы на единицу объема капли магнитной жидкости зависит от направления градиента поля и определяется выражением  $\vec{f} = (\rho \vec{g} + \mu_0 M \text{grad} H)$ . Если градиент поля направлен вверх противоположно силе тяжести, то магнитная сила нейтрализует силу тяжести, прижимает подвешенную каплю к поверхности и препятствует ее отрыву. В результате критический объем капли увеличивается. В случае одинакового направления силы тяжести и градиента поля результирующая сила растет и критический объем уменьшается. Безразмерный критический объем капли определяется соотношением магнитной и гравитационных сил.

Форма подвешенной капли магнитной жидкости на плоской поверхности в полях с различным градиентом ( $\text{grad} H \uparrow \downarrow \vec{g}$ ) представлена на рис. 5. При уменьшении градиента поля капля вытягивается вниз, поскольку ослабевает действие направленной вертикально вверх магнитной силы. Площадь основания капли уменьшается, что способствует ее отрыву. Приведенная на рисунке эволюция формы капли характерна, если объем каплей превышает критическое значение в отсутствие поля. Капли меньшего размера при уменьшении градиента поля не увеличивают свою высоту, а наоборот, прижимаются к поверхности пластины, и отрыв не происходит.

Критический объем оторвавшейся капли растет с увеличением градиента магнитного поля, направленного противоположно силе тяжести. Обобщенная зависимость представлена на рис. 6 для магнитных жидкостей с намагниченностями насыщения 35 и 26 кА/м. Некоторое расслоение данных объясняется различным влиянием величины поля на форму капли, т.к. жидкости имеют различные магнитные характеристики.

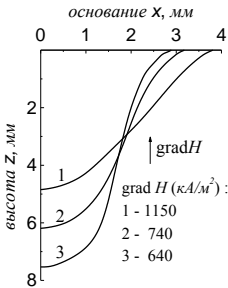


Рис. 5. Влияние градиента поля на форму подвешенной капли на пластине (с фотографии).

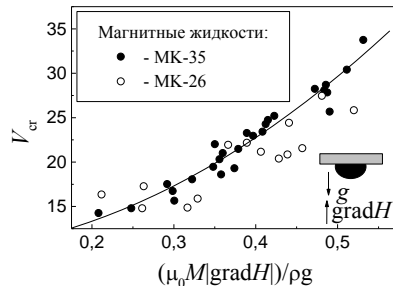


Рис. 6. Влияние градиента поля на безразмерный критический объем капли на пластине.

Исследования показали, что в неоднородном поле два механизма влияния поля на критический объем капли имеют противоположное действие. С одной стороны, в неоднородном поле объемная магнитная сила стремится уве-

личить критический объем. С другой стороны, магнитный скачок давления, связанный с постоянной составляющей магнитного поля и намагниченностью жидкости, уменьшает критический объем. В слабонеоднородных магнитных полях наблюдается не увеличение критического объема, а даже его уменьшение, обусловленное постоянной составляющей поля.

Полученные результаты показали, что магнитное поле может оказывать значительное влияние на условия отрыва капель магнитной жидкости от поверхностей различной конфигурации. Критический объем капель определяется геометрией твердых поверхностей, величиной и направлением магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Shoukry E, Hafez M., Hartland S., J. Coll.Inter.Sci. 53 № 5 (1975) 261-270.
2. Magnetic fluids and Applications Handbook, /Editor-in-chief: B.Berkovski, Editor: V.Bashtovoi/, (Begell House Inc. Publishers, New York, USA, 1996) 851 p.
3. Берковский Б.М., Полевиков В.К. Магнитная гидродинамика 4 (1983) 60-66.

## ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА ПЛАСТИНУ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ С ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ

**Вислович А.Н., Сухоцкий А.Б.**

Белорусский государственный технологический университет  
220013, г. Минск, ул. Свердлова 13, факс: (017) 227 87 30,  
email: wislowich@mail.ru



Вислович Анатолий Николаевич окончил Белорусский государственный университет в 1972 году, в 1976 - аспирантуру при БГУ. С 1976 по 1981 года работал младшим научным сотрудником ИТМО АН БССР, с 1981 года - доцент кафедры физики БГТУ. В 1978 году защитил диссертацию на соискание кандидата физико-математических наук по теме «Влияние магнитных пар сил на гидродинамику и теплообмен в магнитных жидкостях». Имеет более 150 научных публикаций, посвященных в основном исследованию магнитных жидкостей, в том числе две монографии, 30 авторских свидетельств на изобретения.



Сухоцкий Альберт Борисович окончил Белорусскую государственную политехническую академию в 1995 году. С 1995 по 1998 год аспирант в БГА. С 1998 года ассистент кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники БГТУ. Имеет 7 научных публикаций, в том числе 2 статьи в иностранном журнале.

**Введение.** В работах [1-3] изучалось магнитное взаимодействие тел, разделенных плоским зазором, который заполнен текучей линейномагнитивающей средой. Развита аналитическая теория взаимодействия протяженных периодически распределенных источников магнитостатического поля (магнитов и токовых слоев) между собой и с немагнитными телами. Характерной особенностью таких источников является экспоненциальное убывание модуля поля по мере удаления от поверхности источника. В работе [4] проведено экспериментальное исследование взаимодействия немагнитного тела и периодической системы постоянных магнитов, разделенных слоем нелинейномагнитивающей жидкости. Для описания результатов эксперимента в [4] использована простая модификация (однослойное квазилинейное приближение) теории [1-3], которая приближенно учитывает индуцированные жидкостью поля. В [5] разработана конечно-разностная модель для расчета магнитостатического поля слоя магнитной жидкости во внешнем поле с экспоненциальной неоднородностью, учитывающая все существенные факторы. Цель настоящей работы – численное исследование магнитной гидростатической силы в условиях эксперимента [4] на основе модели [5].

**Постановка задачи.** Геометрия задачи представлена на рис.1. Будем считать, что пространство разделено на три плоскопараллельных слоя  $(c, b)$ ;  $(b, b')$ ;  $(b', c')$  и два полупространства  $(-\infty, c)$ ;  $(c', +\infty)$ . Плоскопараллельный немагнитный слой  $(b, b')$  помещен в магнитную жидкость  $(c, c')$ . Неоднородное магнитостатическое поле типа «пространственная гармоника» формируется системой постоянных магнитов в области  $(-\infty, c)$ . Магнитная проницаемость вещества в слое  $(b, b')$  и в полупространствах равна единице.

Скалярный потенциал и вектор напряженности поля источника гармонически изменяются вдоль плоскости системы и экспоненциально убывают в нормальном направлении, модуль напряженности изменяется только в нормальном направлении:

$$\varphi^{(o)} = \xi_a e^{-y} \cos(x), \quad \mathbf{H}^{(o)} = -\nabla\varphi^{(o)} = \xi_a e^{-y} (\mathbf{i} \cos(x) + \mathbf{j} \sin(x)) \quad (1)$$

$$H^{(o)} = \left( H_x^{(o)2} + H_y^{(o)2} \right)^{1/2} = \xi_a e^{-y}, \quad \xi_a = H_a / H_h.$$

Здесь и далее в качестве единиц измерения выбраны: для напряженности поля - характерное значение поля  $H_h$ , связанное с законом намагничивания жидкости, для расстояния – размер  $\lambda/2\pi$ , связанный с пространственным периодом распределения поля.

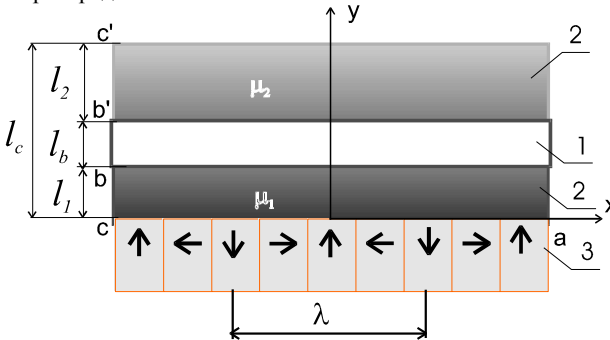


Рис. 1. Геометрия задачи. 1-немагнитное тело, 2-слой магнитной жидкости, 3-источник магнитного поля.

Уравнения магнитостатики позволяют ввести скалярный магнитный потенциал  $\Phi$  для поля, индуцируемого магнитной жидкостью, и представить напряженность результирующего поля в виде

$$\mathbf{H} = -\nabla(\varphi^{(o)} + \varphi). \quad (2)$$

Уравнение, определяющее  $\Phi$  в нелинейнонамагничивающейся среде имеет вид

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = -\mathbf{H} \cdot \nabla \mu / \mu \quad (3)$$

Систему (2), (3) замыкает закон намагничивания, который выбирается в виде:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad \mu = 1 + \chi_m / (1 + H), \quad \chi_m = M_s / H_h \quad (4)$$

Здесь  $M_s$  – намагниченность насыщения. При  $\mu=1$  из (2), (3) следует уравнение  $\nabla^2 \varphi(0) = 0$ , решением которого является (1).

На границах раздела сред с различными магнитными свойствами выполняются условия непрерывности нормальной составляющей магнитной индукции  $\mathbf{B}$  и тангенциальной составляющей напряженности  $\mathbf{H}$

$$\mu H_y = \mu^- H_y^-, \quad H_x = H_x^- \quad (5)$$

где  $H_i = H_i \Big|_{y=y+0}$ ,  $H_i^- = H_i \Big|_{y=y-0}$ ,  $i = x, y$ .

Обсудим возможные упрощения при решении задачи (1)-(5). В нелинейнонамагничивающейся жидкости имеются распределенные источники поля двух типов: объемные - в уравнениях поля (3), пропорциональные  $\mathbf{H} \cdot \nabla \mu / \mu$ , и поверхностные – в граничных уравнениях (5), связанные со скачком нормальной составляющей намагниченности на границах слоев. В линейно намагничивающейся среде объемные источники отсутствуют, поскольку  $\nabla \mu = 0$ . Упрощенную модель задачи в случае нелинейнонамагничивающейся среды получим, положив объемный источник равным нулю (квазилинейное приближение) и учитывая нелинейность закона намагничивания в поверхностных источниках. Возможны различные модификации квазилинейного приближения в зависимости от способа расчета  $\mu$  на границах. К примеру, два предельных случая представляют расчет  $\mu$  по внешнему полю и расчет по результирующему полю, равному суперпозиции внешнего и искомого индуцированного поля (самосогласованное квазилинейное приближение). В первом случае задача решается прямыми методами, во втором – итерационными. Возможны модификации квазилинейного приближения другого типа. Выше речь шла об однослойной модели, поскольку поверхностные источники распределены на границах каждого реального слоя магнетика. Более детализированная квазилинейная модель состоит в условном разбиении реального слоя на несколько подслоев (многослойная модель). В пределах каждого подслоя магнитную проницаемость  $\mu_i$  можно считать постоянной, равной некоторому постоянному значению. Поэтому в каждом подслое выполняется условие квазилинейного приближения  $f=0$ . На границах подслоев магнитная проницаемость изменяется скачкообразно, и уравнения поля на этих поверхностях записываются так же, как и на реальных границах слоя – в виде граничных условий. Сравнение рассмотренных приближений было проведено в [5].

Квазилинейные модели ограничивают спектр гармоник в распределении поля вдоль оси  $x$  одной гармоникой с пространственным периодом внешнего поля. Ясно, однако, что одним из результатов трансформации внешнего



поля в нелинейномагнитнивающейся среде должно быть появление высших гармоник. Исследуем этот эффект путем численного расчета.

Всю область определения покроем равномерно по  $x$  и  $y$  сеткой с шагом  $h = 1/n_x = l_1/n_{y1} = l_b/n_{y2} = l_2/n_{y3}$ ,  $n_y = n_{y1} + n_{y2} + n_{y3}$ . Узлы сетки будем обозначать  $(x_k, y_l)$ , где  $x_k = h \cdot k$ ,  $y_l = h \cdot l$ ,  $0 \leq k \leq n_x$ ,  $0 \leq l \leq n_y$ . Используя методику быстрого преобразования Фурье по координате  $x$ , запишем распределение потенциала в виде суммы гармоник

$$\varphi_l = \sqrt{\frac{2}{n_x}} \sum_{m=1}^{n_x-1} \phi_{m,l} \sin \frac{m\pi k}{n_x} \quad (6)$$

Распределение Фурье-амплитуд  $\phi_m$  по координате  $y$  определяется системой разностных уравнений

$$\left. \begin{aligned} \left( \lambda_m + \frac{2hm}{\mu} \right) \phi_{m,0} - 2\phi_{m,1} &= h^2 (F_{m,0} - V_m) \\ \lambda_m \phi_{m,l} - \phi_{m,l-1} - \phi_{m,l+1} &= h^2 F_{m,l} \quad n_{y1} \leq l \leq n_{y1}-1 \\ \lambda_m \phi_{m,l} - \frac{2\mu}{\mu+1} \phi_{m,l-1} - \frac{2}{\mu+1} \phi_{m,l+1} &= \frac{\mu}{\mu+1} h^2 (F_{m,l} + V_m) \quad n_{y1} < l < n_{y1} \\ \lambda_m \phi_{m,l} - \phi_{m,l-1} - \phi_{m,l+1} &= 0 \quad n_{y1} < l < n_{y1} + n_{y2} - 1 \\ \lambda_m \phi_{m,l} - \frac{2}{\mu+1} \phi_{m,l-1} - \frac{2\mu}{\mu+1} \phi_{m,l+1} &= \frac{\mu}{\mu+1} h^2 (F_{m,l} - V_m) \quad n_{y1} + n_{y2} < l < n_{y1} + n_{y2} \\ \lambda_m \phi_{m,l} - \phi_{m,l-1} - \phi_{m,l+1} &= h^2 F_{m,l} \quad n_{y1} + n_{y2} + 1 \leq l \leq n_y - 1 \\ \left( \lambda_m + \frac{2hm}{\mu} \right) \phi_{m,n_y} - 2\phi_{m,n_y-1} &= h^2 (F_{m,n_y} + V_m) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где  $\lambda_m = 2 \left( 2 - \cos \frac{m\pi}{n} \right)$ ,  $F_{m,l} = \sqrt{\frac{2}{n_x}} \sum_{n=1}^{n_x-1} f_{n,l} \sin \frac{m\pi n}{n_x}$ ,  $V_m = \frac{2}{h} \frac{\mu-1}{\mu} \varphi_{k,l}^{(o)}$

для  $m=1$  и  $V_m=0$  для  $m \neq 1$ ,

$$f_{k,l} = \left( \left( \varphi_{x}^{(o)} + \frac{\varphi_{k+1,l} - \varphi_{k-1,l}}{2h} \right) \mu_{k,x} + \left( \varphi_{y}^{(o)} + \frac{\varphi_{k,l+1} - \varphi_{k,l-1}}{2h} \right) \mu_{k,y} \right) / \mu \quad (8)$$

$$\mu_{k,l} = \chi_m / (H_{k,l} + 1) + 1.$$

Система (7) решается методом последовательных итераций, поскольку магнитная проницаемость  $\mu$  в уравнениях является функцией напряженности поля  $H$ . В первой итерации  $\mu$  определяется по внешнему полю. Затем методом факторизации определяются Фурье-амплитуды, рассчитываются потенциалы индуцированного поля, с помощью которых находятся новые значения  $H$  и  $\mu$ .

Представленные далее результаты расчетов получены при значениях параметров, соответствующих эксперименту [4]:  $\lambda=80$  мм,  $l_c=18,6$  мм,  $l_b=8$  мм,  $H_a=105$  кА/м. Переменным параметром является  $l_1$ . Типовые расчеты проводились при  $l_1=4,8$  мм.

Особенности распределения компонент и модуля поля иллюстрируют рис.2, 3. Поскольку распределение симметрично, достаточно рассматривать область в четверть периода. Значения модуля напряженности поля на рис.3 при  $x=0$  и  $x=\pi/2$  представляют собой также максимальные значения нормальной и тангенциальной составляющих, соответственно. Выводы, которые можно сделать на основе рис.2, 3 состоят в следующем. Во-первых, в магнитной жидкости уменьшаются обе компоненты поля, а следовательно, уменьшается и модуль напряженности по сравнению с внешним полем. Во-вторых, происходит «вытягивание» линий поля вдоль плоскости источника, т.е. происходит увеличение тангенциальной составляющей по сравнению с нормальной. Внутри немагнитного тела наблюдается обратная картина. Нормальная составляющая увеличивается по сравнению с внешним полем, а тангенциальная уменьшается, так что линии поля становятся более «крутыми». Эти изменения картины линий поля сказываются на зависимости его характеристик от координаты  $z$ . Наклон кривой тангенциальной составляющей поля связан обратным образом с магнитными свойствами среды: для немагнитного слоя ( $b, b'$ ) он круче, чем для слоев магнитной жидкости. Между наклоном кривой нормальной составляющей и магнитной проницаемостью среды видна прямая связь. Это соответствует представлениям линейной теории об отражении пространственной гармоники от границы раздела [1-3].

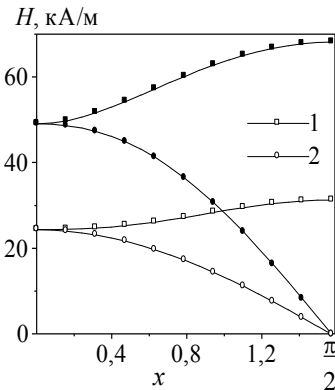


Рис.2.

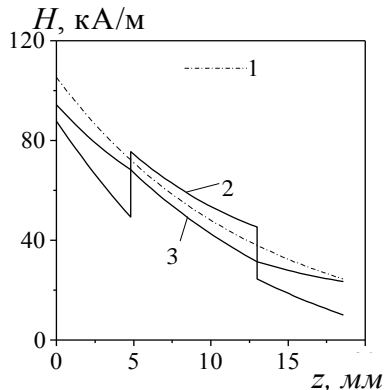


Рис.3.

Рис.2. Распределения модуля (1) и нормальной составляющей (2) напряженности поля вдоль оси  $x$  внутри жидкости: темные значки - на границе  $b$  слоя, светлые — на границе  $b'$ .  
Рис.3 Распределение модуля напряженности поля вдоль оси  $z$ : 1 - внешнее поле, 2,3 — результирующие поле при  $x=0$  и  $x=\pi/2$ , соответственно.

Рассмотрим влияние параметров (шага и числа Фурье компонент) конечно-разностной модели на результаты расчетов. Как видно из рис.4 влияние шага перестает сказываться при  $h > 0,015$ , что соответствует размерным значениям  $h > 0,2$  мм.

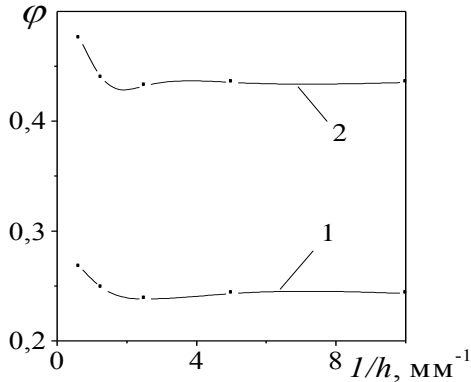


Рис.4. Зависимости потенциалов поля от величины, обратной шагу сетки при  $x=0$ :  
1 - на границе  $b'$  слоя, 2 - на границе  $b$ .

Влияние числа гармоник в разложении (6) показано на рис.5, 6. Расчет поля по одной гармонике приводит к увеличению нормальной составляющей поля в слое  $(c, b)$  и уменьшению тангенциальной составляющей поля в  $(b', c')$ . Квазилинейное многослойное приближение завышает модуль напряженности поля. Погрешность расчета поля по одной гармонике не превышает 1,7% по сравнению с полной конечно-разностной моделью. Погрешность применения квазилинейного однослойного приближения по сравнению с одногармоническим приближением не превышает 3%, по сравнению с полной конечно-разностной моделью - 4,5%. Влияние числа гармоник на расчет поля перестает сказываться при числе гармоник больше 5-ти.

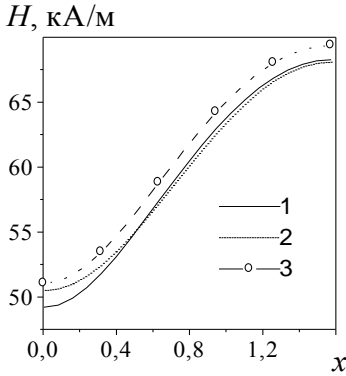


Рис.5.

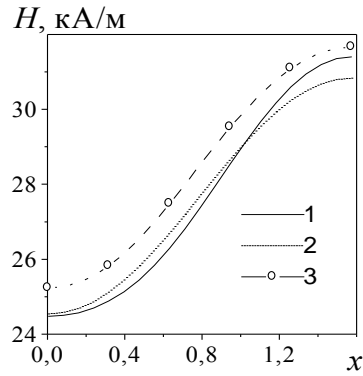


Рис.6.

Рис.5. Распределения модуля напряженности поля на границе  $b$  внутри жидкости вдоль оси  $x$ . 1, 2 – расчет по конечно-разностная модели при использовании 5 гармоник (1), одной гармоники (2), 3 – расчет по квазилинейной многослойной модели.

Рис.6 Распределения модуля напряженности поля на границе  $b'$  внутри жидкости вдоль оси  $x$ : нумерация кривых соответствует рис.4.

### Сила, действующая на плоскопараллельный слой в плоском магнито-жидкостном резервуаре.

Сила, отнесенная к единице площади пластины, (приведенная магнитная сила)  $\langle \sigma \rangle$  равна среднему значению суммы нормальных напряжений в жидкости вблизи поверхностей  $b$  и  $b'$ . При этом  $\langle \sigma_{nb} \rangle = \langle \sigma_{zb} \rangle$ ,  $\langle \sigma_{nb'} \rangle = \langle -\sigma_{zb'} \rangle$ , поскольку нормаль к поверхности  $b$  ориентирована противоположно оси  $z$ . Таким образом, для приведенной силы имеем выражение:

$$\langle \sigma \rangle = \langle \sigma_{zb'} \rangle - \langle \sigma_{zb} \rangle, \quad \sigma_z = p_m(x) + \mu_0 M_z^2 / 2 \quad (9)$$

$$p_m(x) = \mu_0 M_s H_h (H - \ln(1 + H)), \quad M_z = \frac{M_s H_z}{1 + H(x)} \quad (10)$$

$$i = b, b', \langle \dots \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \dots dx.$$

Здесь  $p_m$  – давление, связанное с действием магнитодипольных сил в объеме жидкости (магнито-жидкостное давление), а  $\mu_0 M_z^2 / 2$  – с действием магнитодипольных сил в поверхностном слое магнетика (магнитное давление).

Рис. 7 иллюстрирует распределения различных составляющих магнитной силы вдоль оси  $x$ . Из рисунка видно, что основной вклад в магнитную си-

лу вносит магнитожидкостное давление. Оно определяется модулем поля и поэтому имеет максимум там, где поле направлено по касательной к поверхности слоя ( $x = \pi/2$ ) и минимум в области, где поле направлено по нормали ( $x = 0$ ). Магнитное давление определяется нормальной составляющей поля, равно нулю при  $x = \pi/2$  и достигает максимального значения при  $x = 0$ .

Результаты расчета сил с учетом поля индуцированного жидкостью, полезно сравнить с «внешней» силой, которая рассчитывается по внешнему полю (безындукционное приближение). На рис.8. представлены результаты расчета приведенной силы на основе различных приближений. Ширина полосы, которую образуют кривая «внешней силы» и кривые, полученные с учетом собственного поля жидкости, характеризует вклад механизма самовоздействия жидкости в приведенную силу. Как видно кривые, полученные на основе квазилинейных приближений незначительно расходятся с результатами численного моделирования. На рис.9. представлены экспериментальные данные [4] и результаты расчета приведенной силы на основе конечно-разностной модели. Как видно, результаты расчета в целом соответствуют данным эксперимента. Некоторое несоответствие измеренных значений магнитной силы в области сильных полей можно объяснить отличием экспериментальной установки от расчетной модели, в частности, неоднородностью жидкости и конечными размерами пластины.

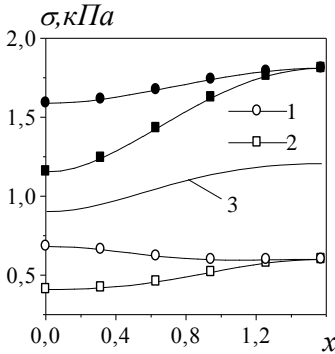


Рис.7

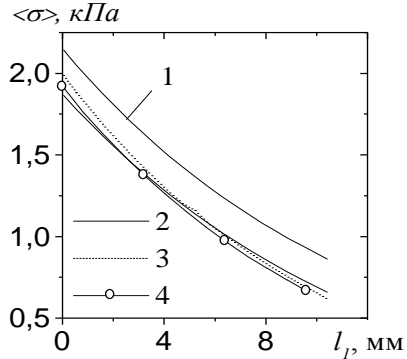


Рис.8

Рис.7. Распределения магнитных сил вдоль оси  $x$  на границах  $b$  (темные значки) и  $b'$  (светлые значки). 1 –  $\sigma_z$ , 2 –  $P_m$ , 3 –  $\sigma_z b' - \sigma_z b$ .

Рис.8. Зависимость приведенной силы от расстояния пластины до источника поля. 1 – «внешняя» сила, 2 – однослойное квазилинейное приближение, 3 – многослойное квазилинейное приближение, 4 – полная конечно-разностная модель.

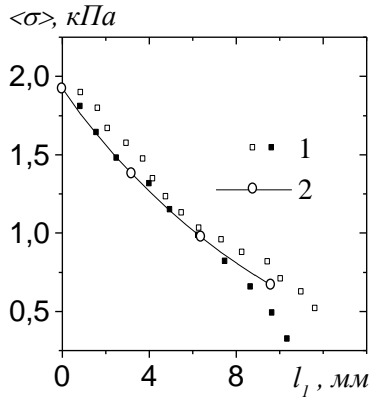


Рис.9. Зависимость приведенной силы от расстояния пластины до источника поля.  
1 – экспериментальные данные, 2 – полная конечно-разностная модель.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Vislovich A.N. Interactions of currents and magnets in the magnetic fluids // Eight international conference on magnetic fluid. Timisoara, Romania, 1998. – P.279-280.
2. Вислович А.Н., Тихонов М.М. Взаимодействие токов и магнитов в магнитной жидкости // Труды БГТУ. Вып. VI. физ.-мат. науки. Минск. 1998. С.56-64.
3. Вислович А.Н., Сухоцкий А.Б. Взаимодействие плоских источников погруженных в магнитную жидкость // Девятая Междунар. Плесская конф. по магнитным жидкостям. Плес, Россия. 2000. Т.1. С. 70-75.
4. Вислович А.Н., Сухоцкий А.Б. Силы, действующие на пластину в магнитной жидкости в магнитном поле с экспоненциальной неоднородностью // МЖГ. 2001. №6. С. 3-14
5. Вислович А.Н., Сухоцкий А.Б. Аналитические и численные модели трансформации магнитоэстатического поля в слое нелинейного неоднородного магнетика // Труды БГТУ, вып. X, физ.-мат. науки. Минск, 2002. - С.78-91.

## ВНЕШНЕЕ И ВНУТРЕННЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ТЕЛ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

А.Н. Вислович ; В.Н. Гаранин; В.В. Бирич

Белорусский Государственный технологический университет

220630, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

Тел. (017) 2271091; Факс: (017) 2271095.

**1. Введение.** Силы взаимодействия магнитов и немагнитных тел в магнитной жидкости зависят от большого числа геометрических и магнитных параметров. Основные особенности этих зависимостей рассматривают на примерах тел простейшей формы. Одну из базовых моделей представляют сферический магнитный диполь и немагнитная сфера. В работе [1] получены формулы для сил взаимодействия сферических тел, взвешенных в неограниченном объеме линейно намагничивающейся жидкости в однородном внешнем магнитном поле. Из этих формул, в частности, вытекают соотношения, описывающие взаимодействие магнитной и немагнитной сфер. В работе [2] рассмотрена задача о взаимодействии сферического сосуда с магнитной жидкостью и погруженного в нее сферического магнитного диполя. В настоящей работе рассмотрена аналитическая модель, которая объединяет «внешнее» [1] и «внутреннее» [2] взаимодействие сфер.

Сила, действующая на немагнитное тело, контактирующее с магнитной жидкостью, рассчитывается по формуле:

$$\vec{F} = - \iint (p + \frac{1}{2}\mu_0(\vec{M} \cdot \vec{n})^2) \vec{n} dS \quad (1)$$

где  $\vec{n}$  – единичный вектор нормали к элементу поверхности  $dS$  тела. Давление  $p$  определяется уравнением гидростатики

$$\nabla p = \rho \vec{g} + \mu_0 M \nabla H \quad (2)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $M$  – намагниченность жидкости. В дальнейшем сосредоточим внимание на магнитной силе. Поэтому действие объемной силы тяжести  $\rho \vec{g}$ , которой обусловлено гидростатическое давление, для краткости рассматривать не будем. Гидростатическое давление при интегрировании в (2) приводит к архимедовой силе. Магнитожидкостное давление равно

$$p = \mu_0 \int_0^H M dH = \frac{1}{2} \mu_0 \chi H^2 \quad (3)$$

Первое выражение в этой цепочке справедливо для любого закона намагничивания, второе – для линейно намагничивающейся жидкости  $M = \chi H$ ,  $\chi = \text{const}$ . В дальнейшем будем полагать, что выполняется линейный закон намагничивания.

**2. Внешнее взаимодействие.** Рассмотрим взаимодействие сферического магнитного диполя и немагнитной сферы, взвешенных в неограниченном объеме магнитной жидкости (рис 1). Распределения напряженности и квадрата

напряженности поля, индуцируемого сферическим диполем в неограниченной однородной среде можно представить в виде :

$$\vec{H} = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{3(\vec{P}_m \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{P}_m}{r^3} \right), \quad H^2 = P_m^2 \frac{1 + 3\cos^2\alpha}{16\pi^2 r^6}, \quad P_m = \frac{4\pi R_2^3 M_f}{1 + 2\mu}, \quad (4)$$

где  $\vec{r}$  – радиус–вектор, проведенный из центра диполя в точку наблюдения;  $\alpha$  – угол между векторами  $\vec{r}$  и  $\vec{P}_m$ ;  $\vec{P}_m$  – эффективный магнитный дипольный момент, который для сферического тела определяется его радиусом  $R_2$ , намагниченностью  $M_f$ , а также магнитной проницаемостью  $\mu$  окружающей среды.

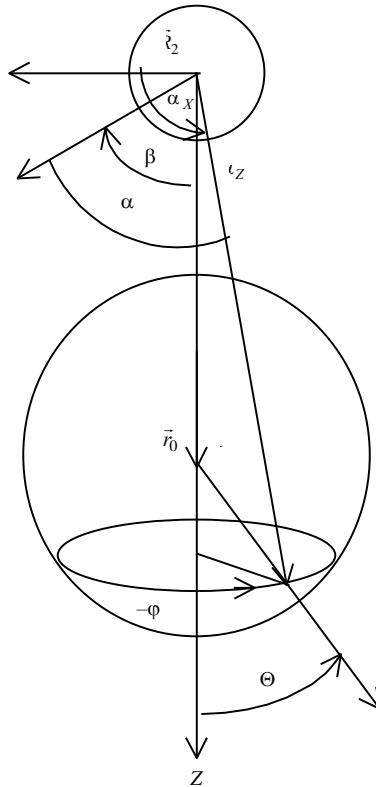


Рис. 1. Геометрия задачи о внешнем взаимодействии сферических тел в магнитной жидкости

В ситуации, изображенной на рис. 1 среда, окружающая магнитный диполь не является однородной, – сказывается присутствие немагнитной сферы. Тем не менее, при  $\chi \ll 1$  для вычисления сил магнитного взаимодействия можно использовать распределение поля (4), поскольку связанные с нарушениями условий однородности погрешности имеют порядок  $\chi^2$ . В этом же при-



ближении можно пренебречь вторым слагаемым в (1). Приведенные далее результаты получены в линейном по  $\chi$  приближении.

На рис.1 немагнитной является сфера радиусом  $R_1$ . Вычисление силы (1) проведем в сферической системе координат, связанной с этой сферой. Сила, действующая на магнитный диполь, равна по величине и противоположна по направлению вычисляемой далее силе.

Элемент поверхности сферы

$$dS = R_1^2 \sin\theta d\varphi d\theta = -R_1^2 d\varphi dt, t = \cos\theta. \quad (5)$$

Напряженность поля (4) представим в виде  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\parallel} + \mathbf{H}_{\perp}$ , где  $\mathbf{H}_{\parallel}$ ,  $\mathbf{H}_{\perp}$  – напряженности диполей, намагниченность которых ориентирована соответственно вдоль и поперек вектору смещения  $\vec{r}_0$  центров сфер. Тогда дифференциация силы магнитокаждостного давления равна

$$d\vec{F} = -p\vec{n}dS = -\frac{\mu_0\chi}{2}(H_{\parallel}^2 + H_{\perp}^2 + 2\vec{H}_{\perp} \cdot \vec{H}_{\parallel})\vec{n}dS. \quad (6)$$

Здесь

$$H_{\parallel}^2 = \frac{1 + 3\cos^2\alpha_z}{r^6} P_m^2 \cos^2\beta, \quad H_{\perp}^2 = \frac{1 + 3\cos^2\alpha_x}{r^6} P_m^2 \sin^2\beta,$$

$$\vec{H}_{\perp} \cdot \vec{H}_{\parallel} = \frac{3}{2} \frac{P_m^2}{r^6} \sin^2\beta \sin^2\alpha_x$$

Величины, входящие в (6), выразим через сферические переменные.

$$\left. \begin{aligned} r^2 &= r_0^2 + R_1^2 + 2r_0R_1\cos\theta = R_1^2(1 + a^2 + 2at), 1 < a = r_0/R_1 < \infty \\ \cos^2\alpha_z &= \frac{(r_0 + R_1\cos\theta)^2}{r^2} = \frac{(a+t)^2}{1+a^2+2at}; \cos^2\alpha_x = \sin^2\alpha_z \sin^2\varphi \\ n_z &= \cos\theta = t. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Интегрирование (6) по поверхности сферы приводит к следующим выражениям для продольной и поперечной смещению составляющих силы

$$F_z = \frac{1}{18} F_* b^4 (5I_0 - 3I_1) \sin^2\beta + (2I_0 + 6I_1) \cos^2\beta, \quad (8)$$

$$F_x = \frac{1}{18} F_* b^4 (2I_0 - 3I_1) \sin 2\beta, \quad (9)$$

где  $F_* = \mu_0\chi M_f^2 \pi R_2^2$ ,  $b = \frac{R_2}{R_1}$ .

$$I_0 = \int_{-1}^1 \frac{-tdt}{(1+a^2+2at)^3} = \frac{4a}{(1-a^2)^4} \quad (10)$$

$$I_1 = \int_{-1}^1 \frac{-(a+t)^2 dt}{(1+a^2+2at)^4} = \frac{-1}{8a^4} \ln\left(\frac{1+a}{1-a}\right) + \frac{3a^6 + 37a^4 - 11a^2 + 3}{12a^3(1-a^2)^4} \quad (11)$$

**3. Внутреннее взаимодействие сферических тел.** На рис. 2 приведен другой случай – сферический магнитный диполь радиусом  $R_2$  плавает в сферическом сосуде радиусом  $R_1$ , заполненном магнитной жидкостью. Отметим,

что в линейном по  $\chi$  приближении сила взаимодействия этих тел равна по модулю силе взаимодействия магнитного диполя, размещенного в немагнитной полости, и магнитной жидкости, заполняющей внешнюю по отношению к полости часть пространства.

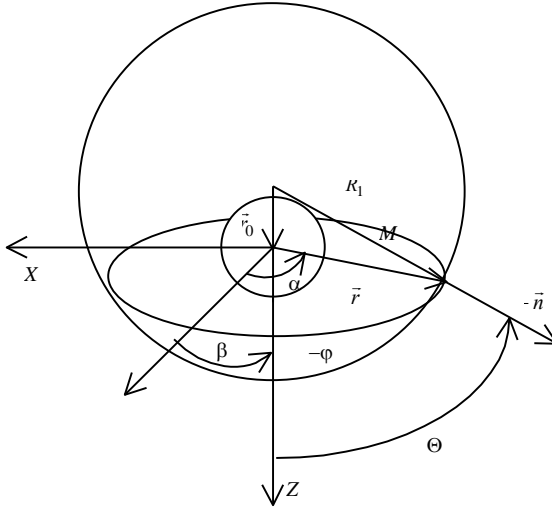


Рис. 2. Геометрия задачи о внутреннем взаимодействии сферических тел в магнитной жидкости.

Результирующую сил магнитожидкостного давления, действующих на стенки сосуда, вычисляем по формуле (1) в связанной с сосудом сферической системе координат, что позволяет воспользоваться соотношениями (5), (6).

При этом величины, входящие в  $d\vec{F}$ , определяются по формулам:

$$\left. \begin{aligned} r^2 &= r_0^2 + R_1^2 - 2r_0R_1\cos\theta = R_1^2(1 + a^2 - 2at), 0 < a = r_0 / R_1 < 1 \\ \cos\alpha_z &= \frac{R_1\cos\theta - r_0}{r} = \frac{t - a}{(1 + a^2 - 2at)^{1/2}}; \cos\alpha_x = \sin\alpha_z \sin\phi \\ n_z &= \cos\theta = -t. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Проведя в (12) замену переменной  $t$  на  $-t$ , приходим к (7), что доказывает идентичность дифференциала силы (6) для внутреннего и внешнего взаимодействия. Следовательно, формулы (8), (9) описывают силу в том и другом случаях. Различие состоит в области изменения переменной  $a$ .

**4. Зависимость силы взаимодействия от геометрических параметров.** Для иллюстрации зависимости силы от размеров сфер и расстояния между ними рассмотрим простейшие ориентации вектора  $\vec{P}_m$ . Пусть дипольный момент направлен вдоль оси  $z$  ( $H_{\perp}=0$ ). В этом случае имеем

$$F_{\parallel} = \frac{F_z}{F_*} = \frac{b^4}{9} (I_0 + 3I_1) = \frac{b^4}{36} \left( -\frac{3}{2a^4} \ln \left| \frac{1+a}{1-a} \right| + \frac{3-11a^2+53a^4+3a^6}{a^3(1-a^2)^4} \right) \quad (13)$$

Если дипольный момент ориентирован по нормали к  $z$ , получим

$$F_{\perp} = \frac{F_z}{F_*} = \frac{b^4}{18} (5I_0 - 3I_1) = \frac{b^4}{72} \left( \frac{3}{2a^4} \ln \left| \frac{1+a}{1-a} \right| - \frac{3-11a^2-43a^4+3a^6}{a^3(1-a^2)^4} \right). \quad (14)$$

Область изменения переменной  $a$  ограничена значениями, при которых поверхности сфер приходят в соприкосновение, а силы взаимодействия достигают максимума. Эти значения определяются отношением радиусов сфер. При внешнем взаимодействии  $a > a_m = 1 + b$ ,  $0 < b < \infty$ ; при внутреннем —  $a < a_m = 1 - b$ .

Подставив Предельные значения в (12), (13) получим выражения для силы взаимодействия контактирующих сфер:

$$F_{\parallel m} = F_{\parallel} \Big|_{a=1\pm b} = \frac{b^4}{24(1\pm b)^4} \ln \left| \frac{2\pm b}{\mp b} \right| + \frac{3-11(1\pm b)^2+53(1\pm b)^4+3(1\pm b)^6}{36(b\mp 2)^4}, \quad (15)$$

$$F_{\perp m} = F_{\perp} \Big|_{a=1\pm b} = \frac{b^4}{48(1\pm b)^4} \ln \left| \frac{2\pm b}{\mp b} \right| + \frac{3-11(1\pm b)^2-43(1\pm b)^4+3(1\pm b)^6}{36(b\mp 2)^4}. \quad (16)$$

Зависимости (15), (16) представлены на рис. 3а,б кривыми 5. Как видно, при внутреннем взаимодействии эти зависимости имеют максимумы.

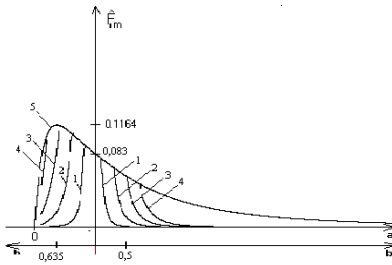


Рис. 3а

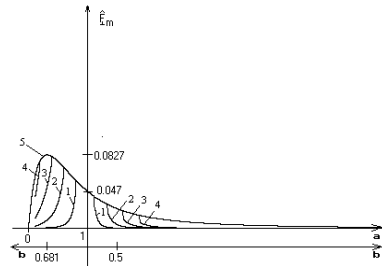


Рис. 3б

Рис. 3. Зависимости сил взаимодействия от безразмерного смещения центров сфер для различных отношений радиусов сфер 1 —  $b = 0,2$ ; 2 —  $0,4$ ; 3 —  $0,6$ ; 4 —  $0,8$ , при параллельной (а) и перпендикулярной (б) ориентациях векторов намагниченности смещения.

При больших значениях  $a$  в соответствии с [1] силы убывают обратно пропорционально седьмой степени смещения, а их отношение стремится

$$F_{\parallel} = \frac{1}{a^3} \left[ -\frac{3}{2a} \left( \frac{2}{a} + \frac{2}{3a^3} \right) + \frac{65}{a^4} + \frac{3}{a^2} \right] = \frac{64}{a^7}; \quad (29)$$

$$F_{\perp} = \frac{1}{2a^3} \left[ \frac{3}{2a} \left( \frac{2}{a} + \frac{2}{3a^3} \right) + \frac{31}{a^4} - \frac{3}{a^2} \right] = \frac{16}{a^7}. \quad (30)$$

При контакте малой магнитной и большой немагнитной сфер ( $b \rightarrow 0$ ,  $a \rightarrow 1$ ) отношение сил стремится к 2. Зависимость этого отношения во всем диапазоне значений параметра  $a$  представлена на рис. 4.

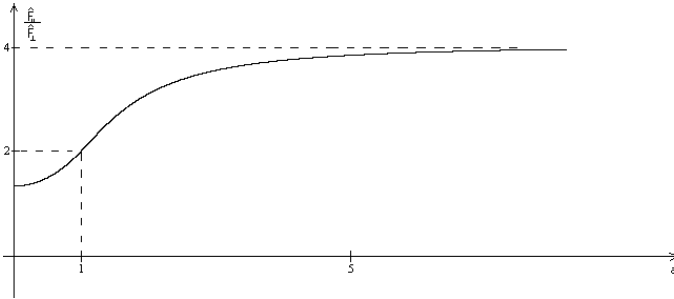


Рис. 4. Зависимость отношения сил взаимодействия при параллельной и поперечной ориентациях намагнитченности и смещения от безразмерного смещения центров сфер.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вислович А.Н., Лобко С.И., Лобко Г.С. Взаимодействие твердых тел, взвешенных в магнитной жидкости в однородном поле. *Магнитная гидродинамика*. 1986. №4. С.43–51.
2. Налетова В.А., Моисеева Л.А., Турков В.А. Левитация магнита в магнитной жидкости в сферическом сосуде. // *Вестник Моск. ун-та, Сер.1, математика, механика*. 1997. в 4. С. 32–34.

## ОРИЕНТАЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ В ВЯЗКОУПРУГОЙ ЖИДКОСТИ

**Райхер Ю. Л., Русаков В. В.**

Институт механики сплошных сред УрО РАН  
614013, г. Пермь, ул. Королева, 1. Факс: (3422) 336957, E-mails:  
[raikher@icmm.ru](mailto:raikher@icmm.ru) (Ю.Л.Р.), [vvr@icmm.ru](mailto:vvr@icmm.ru) (В.В.Р)



Райхер Юрий Львович окончил Пермский государственный университет в 1971 году и аспирантуру при нем в 1974 году. Работает в Институте механики сплошных сред Уральского отделения РАН с 1971 года. В 1996 году защитил диссертацию (в форме научного доклада) на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме «Магнитные и ориентационные свойства ансамблей однодоменных частиц в твердых и жидкокристаллических матрицах». С 1991 года заведует Лабораторией кинетики анизотропных жидкостей ИМСС УрО РАН. С 1991 года член секции «Магнетизм» Научного совета РАН по проблеме «Физика твердого тела». Имеет около 200 научных публикаций, в т.ч. 90 статей. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей и дисперсных ферромагнетиков поддерживалась грантами РФФИ (4), Минобразования РФ (1), Международного научного фонда (Фонд Сороса) (2), INTAS (3) и CRDF. (1).



Русаков Виктор Владимирович окончил Московский инженерно-физический институт в 1975 году и сразу стал работать младшим научным сотрудником в Лаборатории органических полупроводников при Пермском госуниверситете, откуда в 1979 году перешел в Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН. В 1987 году защитил диссертацию на тему "Ориентационные фазовые переходы в линейных и гребнеобразных полимерах" на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. В настоящее время является старшим научным сотрудником Лаборатории кинетики анизотропных жидкостей ИМСС УрО РАН. Имеет более 60 научных публикаций, в т.ч. около 30 статей. Научные исследования в области статистической физики магнитных жидкостей. Участник грантов РФФИ, Минобразования РФ, Международного научного фонда (Фонд Сороса), INTAS.

Для расчета кинетических свойств слабоконцентрированных магнитных жидкостей успешно используется модель суспензии не взаимодействующих между собой броуновских частиц [1,2]. До недавнего времени рассматривались только ньютоновские жидкости-носители, которые характеризуются единственным реологическим параметром — вязкостью  $\eta$ . Оценки показывают, что в силу малости размеров магнитных частиц ( $\sim 10$  нм) для описания их

ориентационного движения в широком частотном интервале можно использовать безынерционное приближение. Это приближение позволяет представить кинетическое уравнение для функции распределения частиц в виде уравнения диффузии в ориентационном пространстве [1,2].

Целью настоящей работы является обобщение модели ориентационной диффузии частиц на случай вязкоупругой среды-носителя и оценка области применимости такого описания.

Для упрощения математических выкладок рассмотрим двумерную модель, в которой ориентация частицы с жестко закрепленным в ней дипольным моментом  $\mu$  описывается единственным углом  $\theta$  по отношению к внешнему магнитному полю  $H$ . Система уравнений, описывающая ориентационное движение такой броуновской частицы в жидкости Максвелла имеет следующий вид [3]

$$I\dot{\Omega} = -\frac{\partial U}{\partial \theta} + Q(t), \quad \dot{\theta} \equiv \frac{d\theta}{dt} = \Omega, \quad (1)$$

$$\tau_M \dot{Q} + Q = -\zeta \Omega + \sqrt{\zeta T} y(t), \quad \langle y(t)y(t') \rangle = 2\delta(t-t')$$

Здесь  $y(t)$ -нормализованный белый шум и введены следующие обозначения:  $I$  — момент инерции частицы,  $U$  — энергия взаимодействия дипольного момента с внешним полем,  $Q$  — момент сил трения, моделирующий диссипационное взаимодействие частицы со средой-носителем,  $\tau_M$  — время упругой релаксации среды - еще один реологический параметр в дополнение к вязкости, через которую по Стоксу выражается коэффициент вращательного трения  $\zeta = 6\eta V$ , где  $V$  — объем частицы,  $T$  — температура в энергетических единицах ( $k_B = 1$ ).

В случае ньютоновской жидкости ( $\tau_M = 0$ ) система уравнений (1) сводится к простому стохастическому уравнению (уравнению Ланжевена)

$$I\dot{\Omega} + \zeta \Omega = -\frac{\partial U}{\partial \theta} + \sqrt{\zeta T} y(t). \quad (2)$$

Из него хорошо видно, что величина  $\tau_I = I/\zeta$  — это характерное время (инерционное), определяющее темп релаксации угловой скорости. Для сферической частицы радиуса  $a \sim 10$  нм в воде ( $\eta \sim 10^{-2}$  Пз) получаем оценку  $\tau_I \sim 10^{-10}$  с. Таким образом оказывается, что первым слагаемым в левой части уравнения (2) можно пренебречь в широком диапазоне частот:  $\omega \ll 1/\tau_I \sim 10^{10}$  с $^{-1}$ . Это и составляет сущность безынерционного приближения.

Полной системе уравнений Ланжевена (1) соответствует кинетическое уравнение для функции распределения  $W(\theta, \Omega, Q, t)$  — так называемое уравнение Фоккера-Планка — получаемое стандартными способами, см., например, [4,5]. Это уравнение описывает временную эволюцию статистического ансамбля в фазовом пространстве трех переменных: угла (ориентации), угловой скорости и момента сил трения. Как показано в работах [4,5], равновесным решением кинетического уравнения является обобщенное распределение Максвелла-Больцмана

$$W_0(\theta, \Omega, Q) \propto \exp \left[ - \left( \frac{1}{2T} I \Omega^2 + \frac{1}{T} U + \frac{\tau_M Q^2}{2\zeta T} \right) \right]. \quad (3)$$

Интегрирование распределения (3) по переменной  $Q$  переводит его в стандартное распределение Максвелла-Больцмана, которое, как хорошо известно, является следствием термодинамического равновесия ансамбля частиц с окружающей средой-термостатом и не зависит от конкретного механизма диссипационного взаимодействия частиц со средой-носителем. После интегрирования по фазовым переменным  $\Omega$  и  $Q$  равновесная функция распределения (3) приобретает стандартный больцмановский вид

$$W_B(\theta) \propto \exp(-U/T). \quad (4)$$

Для получения безынерционного приближения в случае максвелловской жидкости исключим из системы уравнений (1) момент сопротивления  $Q$ . Таким образом вместо двух уравнений получаем одно уравнение Ланжевена в виде

$$I(\tau_M \ddot{\Omega} + \dot{\Omega}) + (\zeta + \tau_M U'')\Omega = -U'(\tilde{H}) + \sqrt{\zeta T} y(t); \quad (5)$$

здесь штрих означает дифференцирование по углу, а тильдой отмечено внешнее поле, перенормированное согласно  $\tilde{H} \equiv H + \tau_M \dot{H}$ . Формальный переход к безынерционному приближению производится путем отбрасывания в левой части уравнения (5) первой скобки, пропорциональной моменту инерции  $I$  частицы. Затем получившееся стохастическое уравнение по известным правилам преобразуется в кинетическое уравнение Фоккера-Планка. Прямой анализ показывает, однако, что у этого уравнения отсутствует равновесное решение, имеющее вид распределения Больцмана (4). Поскольку существование такого решения есть прямое следствие термодинамического равновесия частиц со средой и, таким образом, есть обстоятельство фундаментальное, то полученное несоответствие прямо указывает на то, что уравнение (5) при  $I = 0$  не является верным уравнением Ланжевена для рассматриваемой безынерционной задачи. Для разрешения ситуации необходима такая модификация уравнения Ланжевена, чтобы ему отвечало "правильное" кинетическое уравнение. Это утверждение лежит в основе метода получения корректных стохастических уравнений (т.н. К-форма), разработанного и примененного Климонтовичем [7] к решению широкого круга задач теории броуновского движения. Следуя основной идее метода, запишем стохастическое уравнение безынерционного приближения в виде

$$\dot{\theta} = -\gamma(\theta)U'(\tilde{H}) + A(\theta) + g(\theta)y(t), \quad \gamma(\theta) \equiv 1/\zeta_{\text{эф}}(\theta) \equiv 1/(\zeta + \tau_M U''), \quad (6)$$

где  $A(\theta)$  и  $g(\theta)$  — неизвестные пока функции, а  $y(t)$ , как и выше, нормализованный белый шум. Отметим существенные различия между стохастическим уравнением (6) и тем, что получается из (5) при  $I = 0$ . Во-первых, в модифици-

рованном уравнении (6) появилось дополнительное дрейфовое слагаемое и, во-вторых, шум в нем стал мультипликативным (т.е. зависящим от динамической переменной  $\theta$ ) в отличие от аддитивного шума в уравнении (5). Используя стандартный путь (см., например, [7]), получим уравнение Фоккера-Планка, соответствующее уравнению Ланжевена (6):

$$\frac{\partial}{\partial t} W(\theta, t) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \gamma U' - A + g \frac{\partial}{\partial \theta} g \right) W(\theta, t). \quad (7)$$

Это кинетическое уравнение, как и исходное стохастическое уравнение, еще требует замыкания, так как функции  $A(\theta)$  и  $g(\theta)$  еще не определены. Для того, чтобы сделать это, используем следующие соображения. Легко видеть, что уравнение (7) является уравнением непрерывности

$$\frac{\partial}{\partial t} W(\theta, t) + \frac{\partial}{\partial \theta} (\hat{j} W(\theta, t)) = 0, \quad (8)$$

$$\hat{j} W(\theta, t) \equiv \left( -\gamma U' + A - g g' - g^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \right) W(\theta, t);$$

для потока вероятности  $\hat{j} W$  в фазовом пространстве системы. В изучаемом нами случае поток вероятности должен совпадать, с точностью до нормировочной постоянной, с потоком частиц, и поэтому должен выполняться диффузионный закон Фика:

$$\hat{j} W(\theta, t) = - \left( \gamma U'' + D \frac{\partial}{\partial \theta} \right) W(\theta, t), \quad (9)$$

который выпажает тот простой факт, что поток вероятности (числа частиц) определяется в результате совместного действия внешней вынуждающей силы, организующей направленный поток, и диффузии, стремящейся сделать распределение однородным. В кинетической терминологии величину  $\gamma$  принято называть подвижностью, а  $D$  — коэффициентом диффузии. Из сравнения кинетического уравнения в форме (8) с законом Фика (9) следует связь искомых функций с коэффициентом диффузии:

$$g(\theta) = \sqrt{D(\theta)}, \quad A(\theta) = \frac{1}{2} D'(\theta). \quad (10)$$

Осталось найти коэффициент диффузии как функцию материальных параметров системы. Для этого рассмотрим систему в равновесии. В постоянном внешнем поле в ней за конечное время устанавливается стационарное состояние, описываемое распределением Больцмана (4). При этом поток (9) должен обратиться в нуль, так как диффузия полностью уравнивает дрейфовую составляющую:



$$\hat{j}W_B(\theta) = -\left(\gamma U' - D \frac{U'}{T}\right) W_B(\theta) = 0.$$

Отсюда и получаем искомую связь коэффициента диффузии с подвижностью и температурой:

$$D(\theta) = \gamma(\theta)T = \frac{T}{(\zeta + \tau_M U'')} . \quad (11)$$

Эта формула представляет собой один из многочисленных вариантов записи т.н. флуктуационно-диссипационного соотношения. Подставляя выражения (10) и (11) в (7), получим окончательную форму кинетического уравнения, описывающего ориентационную диффузию броуновских частиц в вязкоупругой (максвелловской) жидкости:

$$\frac{\partial}{\partial t} W(\theta, t) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \gamma W(\theta, t) \frac{\partial}{\partial \theta} \left( U(\tilde{H}) + T \ln W(\theta, t) \right) \right], \quad (12)$$

$$\gamma = 1/(\zeta + \tau_M U''), \quad \tilde{H} = H + \tau_M \dot{H},$$

Как и следовало ожидать, при  $\tau_M \rightarrow 0$  уравнение Фоккера-Планка (12) превращается в хорошо изученное уравнение ориентационной диффузии частиц в обычной вязкой (ньютоновской) жидкости, см., например, [2]. Наличие конечного времени памяти в системе приводит к существенной модификации уравнения ориентационной диффузии. Прежде всего, обращает на себя внимание то обстоятельство, что ориентационная подвижность частицы оказывается зависящей от вида потенциала, т.е. становится анизотропной. В той области углов, где  $U'' > 0$ , эффективный коэффициент трения возрастает и, наоборот, он уменьшается там, где  $U'' < 0$ . Это означает, что по сравнению со случаем ньютоновской жидкости броуновская частица в среде с памятью дополнительно задерживается вблизи энергетически выгодных ориентаций (минимумов потенциала), а невыгодные окрестности максимумов покидает быстрее. Потенциал, которым обладает во внешнем магнитном поле  $H$  однодоменная частица с магнитным моментом  $\mu = IV$ , где  $I$  — намагниченность материала, а  $V$  — объем частицы, имеет вид

$$U = -\mu H \cos \theta, \quad (13)$$

и поэтому для эффективного коэффициента трения, с учетом формулы Стокса, можно ввести эффективную вязкость, которая содержит составляющую, зависящую от поля:

$$\zeta_{\text{eff}} = \zeta + \mu H \cos \theta \equiv 6\eta_{\text{eff}}V, \quad \eta_{\text{eff}} = \eta + (\tau_M IH/6V) \cos \theta . \quad (14)$$

Второй важный эффект, обусловленный конечной памятью системы, состоит в перенормировке величины поля, действующего на частицу, см. вторую строку соотношения (12). Этот эффект вполне корректно можно назвать динамическим (нефлуктуационным) эффектом памяти, поскольку перенорми-

рованное поле входит только в вынуждающую, атермическую силу и перенормировка отсутствует при статическом воздействии  $\dot{H} = 0$ .

Условие применимости безынерционного приближения следует из анализа порядка величины членов уравнения (5). Хорошо видно, что отброшенная инерционная составляющая уравнения движения пренебрежимо мала по сравнению с оставленной вязкой при условии

$$I\tau_M\omega^2 \ll \zeta + \tau_M U'' ; \quad (15)$$

здесь  $\omega$  — характерная частота задачи. В отсутствие внешнего поля, условие (15) принимает вид

$$\omega \ll \omega_M \equiv 1/\sqrt{\tau_I\tau_M} , \quad (16)$$

что ограничивает область применимость диффузионного приближения частотами, низкими по сравнению с резонансной частотой ориентационных колебаний частицы в вязкоупругой матрице, см. [3]. Ввиду малости  $\tau_I$  условие (16) не является, однако, слишком жестким. Другое дело, случай ненулевых полей. Для потенциала (13) условие (15) очевидно нарушается в области углов  $\zeta + \tau_M \mu H \cos\theta \leq 0$ . Таким образом возникает дополнительное ограничение: требование, чтобы  $\tau_M$  было много меньше дебаевского времени тепловой ориентационной диффузии  $\tau_D = \zeta/T$ . Полученная оценка является ограничением, накладываемым на  $\tau_M$  сверху. В обычных магнитных жидкостях при слабых концентрациях магнитной фазы время  $\tau_D$  по порядку величины составляет от  $5 \times 10^{-8}$  (жидкость с вязкостью воды) до  $5 \times 10^{-5}$  (жидкость с вязкостью глицерина). Небольшая величина дебаевского времени означает, что безынерционное приближение можно использовать только в случае относительно слабой вязкоупругости, что сужает область применимости диффузионного приближения. Этим магнитная суспензия наночастиц в вязкоупругой матрице существенно отличается от магнитной жидкости на основе ньютоновской жидкости, где диффузионное приближение является фактически универсальным. В жидкости же Максвелла сохранить корректность описания для широкого диапазона изменения времени  $\tau_M$  релаксации напряжений удается, только используя расширенное кинетическое уравнение, явно учитывающее инерцию магнитных частиц; основы такого подхода намечены в работе [3].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке со стороны проектов PE-009-0 от Фонда гражданских исследований США и 02-02-17221 от Российского фонда фундаментальных исследований.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шлиомис М.И. // Успехи физ. наук. 1974. Т.112. №3. С.427–453.
2. Raikher Yu.L., Shliomis M.I. // Advances in Chemical Physics. 1994. V.87. P.595–751.
3. Райхер Ю.Л., Русаков В.В. // ЖЭТФ. 1996. Т.110. №5. С.1797–1811.
4. Райхер Ю.Л., Русаков В.В. // Коллоидный журнал, 1996. Т.58. №4. С.539–545.
5. Déjardin J.-L. // Phys. Rev. E. 1998. V.58. No.3. P.2808–2817.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568с.
7. Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. М.: Янус, 1995. 624с.

## МОДЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

ГОЛУБЯТНИКОВ А.Н.

Московский государственный университет,  
механико-математический факультет

119992, Москва, Россия. E-mail: golubiat@mech.math.msu.su



Голубятников Александр Николаевич окончил МГУ им. М.В.Ломоносова в 1966 г. После окончания аспирантуры с 1969 г. работает на кафедре гидромеханики механико-математического факультета МГУ. В 1970 г. защитил кандидатскую, а в 1999 г. докторскую диссертацию на тему "Аффинная симметрия и проблемы механики ориентируемых жидкостей". Опубликовал 7 монографий, в основном, учебного характера и свыше 130 статей. С 2000 г. является профессором кафедры гидромеханики.

Рассматривается классификация возможных видов внутренних энергий анизотропных магнитных жидкостей. В основу положено полное описание, проведенное ранее автором, непрерывных подгрупп группы линейных преобразований лагранжевых переменных, сохраняющих объем. Показано, что, если не рассматривать образование жидкокристаллических или твердых фаз, то, помимо изотропной, возможны только три анизотропные магнитные жидкости, которые соответствуют образованию плоских или вытянутых структурных элементов, а также их некоторого их объединения. Кроме того исследование возможных симметрий поверхностной энергии приводит только к одному типу анизотропной магнитожидкостной структуры поверхности магнитной жидкости.

### 1. Введение

В настоящее время, как во многих технических приложениях, так и в научных исследованиях, получили широкое распространение так называемые мягкие среды (жидкие кристаллы, магнитные жидкости, коллоидные растворы, суспензии, полимеры) как субстанции, имеющие различные агрегатные состояния, промежуточные между анизотропным твердым телом и изотропной жидкостью. Изучение механических и термодинамических свойств таких сред, а также общие принципы классификации и составления в рамках механики сплошной среды каталога достаточно простых моделей трехмерных сред и их поверхностного натяжения представляют значительный научный интерес.

Ниже рассматриваются вопросы групповой классификации моделей анизотропных сплошных сред, описываемых в длинноволновом приближении полугиперболической (без мнимых характеристик) системой уравнений в частных производных с эллиптическими граничными условиями.

## 2. Аффинная симметрия энергии магнитных сред

При структурировании магнитной жидкости в простейшем случае возникают среды, удельная внутренняя энергия которых имеет вид

$$\begin{aligned} U(S, g_{\alpha\beta}, B^\alpha, R_k), \quad B^\alpha = \epsilon^{\alpha\beta\gamma} \partial A_\gamma / \partial \xi^\beta, \\ g_{\alpha\beta} = \delta_{ij} x_\alpha^i x_\beta^j, \quad x_\alpha^i = \partial x^i / \partial \xi^\alpha, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mathbf{B}$  — индукция магнитного поля,  $\mathbf{A}$  — вектор-потенциал,  $\epsilon$  — тензор Леви-Чивита ( $\epsilon^{123} = 1/\det(x_\alpha^i)$ ),  $x^i(\xi^\alpha, t)$  — закон движения среды, который связывает ортогональные эйлеровы  $x^i$  и лагранжевы  $\xi^\alpha$  координаты,  $S$  — удельная энтропия,  $R_k$  — скалярные параметры порядка, ответственные за описание фазовых переходов.

В адиабатическом случае (когда энтропия есть функция только лагранжевых переменных  $S(\xi^\alpha)$ ) уравнения движения среды и магнитного поля могут быть получены, например, с помощью вариационного принципа Лагранжа с удельным лагранжианом  $|\mathbf{v}|^2/2 - U$ , где  $\mathbf{v}$  — вектор скорости. Выпуклость функции  $U$  по отношению к аргументам  $x_\alpha^i$  есть необходимое условие полугиперболичности.

Согласно [1] можно классифицировать возможные модели сплошных сред по группам симметрии функции  $U$ , используя группы линейных преобразований лагранжевых переменных, сохраняющих объем, — подгруппы группы  $SL_3$ . Полная классификация непрерывных подгрупп группы  $SL_3$  дана в [2, 3]. Вырожденные случаи могут быть выделены с помощью подгрупп полной линейной группы  $GL_3$ .

Энергия неструктурированной жидкости инвариантна относительно группы  $SL_3$  и имеет вид

$$U(S, \rho, |\mathbf{B}|),$$

где  $\rho = \rho_0 / \det(x_\alpha^i)$  — плотность среды. При структурировании группа симметрии уменьшается.

При сужении симметрии возникают две возможности, связанные с инвариантностью относительно двух 6-параметрических групп, которые имеют следующие наборы метрических инвариантов

$$G_{6.1} - \rho, \quad |\mathbf{B}|, \quad \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}, \quad G_{6.2} - \rho, \quad |\mathbf{B}|, \quad \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|},$$

где  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{Q}$  — соответственно ковектор и вектор с постоянными лагранжевыми компонентами.

Для 5-параметрических групп симметрии имеем инварианты

$$\begin{aligned} G_{5.1} - & \rho, \quad |\mathbf{B}|, \mathbf{B} \cdot \mathbf{q}/|\mathbf{q}|, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|, \\ G_{5.2} - & \rho, \quad |\mathbf{B}|, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{q}, \quad |\mathbf{q}|, \\ G_{5.3} - & \rho, \quad |\mathbf{B}|, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{Q}, \quad |\mathbf{Q}|, \end{aligned}$$

причем  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{Q} = 0$ .

В случае 4-параметрических групп симметрии уже при отсутствии магнитного поля большая часть групп приводит к неустойчивым средам [4], которые можно опустить. Остаются два случая с инвариантами

$$\begin{aligned} G_{4.1} - & \rho, \quad |\mathbf{B}|, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{q}, \quad |\mathbf{q}|, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|, \\ G_{4.2} - & \rho, \quad |\mathbf{B}|, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{Q}, \quad |\mathbf{Q}|, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{q}/|\mathbf{q}|. \end{aligned}$$

где также  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{Q} = 0$ .

Действуя аналогично, можно выписать инварианты и в случаях более низкой симметрии, однако такие среды относятся скорее к твердым телам, чем к жидкостям.

Прослеженная цепочка симметрий заканчивается на 3-параметрической группе симметрии с инвариантами

$$\rho, \quad |\mathbf{B}|, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{q}, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{Q}, \quad |\mathbf{q}|, \quad |\mathbf{Q}|,$$

но могут быть и другие последовательности симметрий. Собственно говоря, последние два инварианта уже не связаны с магнитным полем. Их присутствие относит среду к классу жидких кристаллов. В этом смысле при классификации анизотропных намагничивающихся жидкостей достаточно рассматривать только две цепочки симметрий:

$$SL_3 \supset G_{6.1} \supset G_{5.1}, \quad SL_3 \supset G_{6.2} \supset G_{5.1}, \quad (2)$$

которые соответствуют появлению уплощенных или вытянутых структурных элементов, а также их комбинации.

### 3. Симметрии поверхностной энергии

Имеет смысл также учитывать зависимость поверхностной энергии от магнитного поля [5]. В расчете на единицу площади

$$U_\Sigma(S, a_{\sigma\tau}, B_{n\Sigma}, m^\tau, R_k),$$

где  $B_{n\Sigma}$  — нормальная составляющая поверхностной магнитной индукции,  $\mathbf{m}$  — касательная составляющая поверхностной намагниченности,  $a_{\sigma\tau}$  — сопутствующие компоненты поверхностной метрики.

Здесь возможны следующие симметрии [6]:

$$SL_2 - \rho_\Sigma, \quad |\mathbf{m}|, \quad G_2 - \rho_\Sigma, \quad |\mathbf{m}|, \quad \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}, \quad (3)$$

где  $\rho_\Sigma = \rho_{0\Sigma}(\det(a_{\sigma\tau}))^{-1/2}$  — поверхностная плотность массы,  $\mathbf{q}$  — касательный вмороженный ковектор.

Далее возможен переход в жидкокристаллическую пленку или непосредственно в изотропное твердотельное состояние поверхности

$$\begin{aligned} G_{1.1} - \rho_\Sigma, \quad |\mathbf{m}|, \quad \mathbf{m} \cdot \mathbf{q}, \quad |\mathbf{q}|, \\ G_{1.2} - \rho_\Sigma, \quad |\mathbf{m}|, \quad (\mathbf{m} \cdot \mathbf{q}_1)^2 + (\mathbf{m} \cdot \mathbf{q}_2)^2, \quad |\mathbf{q}_1|^2 + |\mathbf{q}_2|^2, \end{aligned}$$

где  $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$  — два касательных вмороженных ковектора. Здесь мы опустили неустойчивый случай однопараметрической группы типа группы Лоренца.

Таким образом, с учетом кристаллических состояний имеются две последовательности симметрий

$$SL_2 \subset G_2 \supset G_{1.1}, \quad SL_2 \supset G_{1.2}.$$

В случае полностью анизотропного поверхностного натяжения поверхностная энергия зависит от всех указанных аргументов.

Итак, основные результаты данной работы могут быть представлены формулами (2), (3).

Автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 02-01-00694) за финансовую поддержку.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

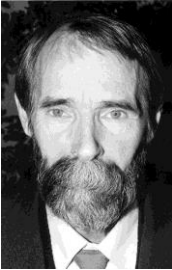
1. Трусделл К. Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. — М.: Мир, 1975. 592 с.
2. Голубятников А.Н. Непрерывные группы симметрии жидких кристаллов — Докл. АН СССР, 1978. Т. 240, № 2, с. 298-301.
3. Голубятников А.Н. Аффинная симметрия сплошных сред. — М.: Изд-во МГУ, 2001. — 94 с.
4. Голубятников А.Н., Калугин А.Г. Об устойчивости несжимаемых сплошных сред с высокой аффинной симметрией — Вестн. Моск. ун-та, 1996. Сер. 1, № 2, с. 59-62.
5. Голубятников А.Н., Субханкулов Г.И. О поверхностном натяжении магнитной жидкости — Магнитная гидродинамика, 1986, № 1, с. 73-78.
6. Голубятников А.Н. К теории аффинной симметрии поверхностного натяжения — Вестн. Моск. ун-та, 1998. Сер. 1, № 5, с. 61-63.

## ГЕНЕРАЦИЯ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В МАГНЕТИКАХ С ЖЕСТКО ЗАКРЕПЛЕННЫМИ ДОМЕННЫМИ ГРАНИЦАМИ

**Родионов А.А., Игнатенко. Н. М, Петрова Л.П.**

Курский государственный технический университет  
305039, г.Курск, ул. 50 лет Октября, 94; Факс: (071-2) 56-19-07;

E-mail : [raa41@inbox.ru](mailto:raa41@inbox.ru)



Родионов Александр Андреевич окончил КГПИ (Кемерово) в 1963 году, где и работал, а в 1966г. поступил в аспирантуру КГПИ (Красноярск). В 1971г. защитил кандидатскую диссертацию по физике магнитных явлений. С 1971 по 1979 ст. преподаватель, затем доцент кафедры теоретической физики Кемеровского госуниверситета. С 1979 года работает в КГТУ (Курск) доцентом. В 1995 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме "Релаксационные эффекты в ферромагнетиках в сложных полях" по специальности "физика твердого тела", "физика магнитных явлений". Имеет 195 научных публикаций, из них 187 статей, 1 авторское свидетельство, 1 патент, 4 статьи в иностранных журналах, 2 монографии, 2 учебных пособия по теор. физике. С 1994г заведующий кафедрой теор. и экспериментальной физики, доктор физ.-мат наук, с 1997г. профессор. Член двух диссертационных советов: кандидатского и докторского. Работает в области релаксационных явлений в магнитоупорядоченных средах.



Игнатенко Николай Михайлович работает в КГТУ (Курск) с 1977года. В 1984 году защитил кандидатскую диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме «Дисперсная система магнитных частиц как преобразователь энергии переменного магнитного поля в упругие колебания» по специальности «физика твердого тела», «физика магнитных явлений». Имеет 68 научных публикаций, из них 47 статей, 1 патент. С 1987 года - доцент кафедры физики КГТУ.



Петрова Людмила Павловна обучалась на физико-математическом факультете КГПУ (г. Курск), который закончила в 2000году. В настоящее время аспирантка кафедры ТиЭФ КГТУ. Имеет 8 научных публикаций, из них 6 в центральной печати.

При помещении полидоменного магнетика в переменное магнитное поле  $H = H_0 \cos \omega t$  в нем происходят процессы смещения доменных границ и вращения векторов спонтанной намагниченности  $\vec{I}_S$  доменов. Это при-

водит к генерации в них упругих волн, обусловленных явлением магнито-стрикции, причем, практически линейной ее составляющей, которая для рассматриваемого нами ниже случая малых (много меньших поля анизотропии) магнитных полей доминирует в сравнении с объемной магнитострикцией. Особенностью диссипации упругих волн в магнетиках здесь в сравнении со случаем наложения переменных внешних упругих воздействий является синфазность возникающих напряжений по всему объему магнетика в приближении квазистационарности магнитного поля, когда  $\frac{d}{c} \ll \frac{2\pi}{\omega}$ , где  $d$  и  $c$  соот-

ветственно размер образца и скорость света в вакууме. Для расчета диссипативных параметров, таких как коэффициенты акустического поглощения гармоник  $\alpha_1, \alpha_2$ , фазовых запаздываний, амплитуд упругих напряжений и прочих, ограничимся часто реализующимся случаем жестко закрепленных доменных границ, когда вклад в генерацию гармоник вносят лишь процессы обратимых вращений векторов  $\vec{I}_S$ . Заметим, что вклад смещений доменных границ в рассматриваемые процессы описан нами в [1]. Остановимся вначале на рассмотрении трехосных магнетиков. При заданной ориентации поля  $\vec{H}(\gamma_i, t)$  относительно базисных осей кристалла  $\langle 100 \rangle$  с направляющими косинусами  $\gamma_i$  в магнетике с шестью магнитными фазами с  $c_1$  и  $c'_1$  концентрациями и исходными (до наложения поля) ориентациями  $\vec{I}_S$  вдоль  $[100]$  и  $[\bar{1}00]$  соответственно,  $c_2$  и  $c'_2$  и  $c_3$  и  $c'_3$  (для Y и Z – осей), записывая уравнения вращательных моментов, подобно тому как это было сделано в [3-5], где описана анизотропия магнитоупругих потерь, связанная с процессами вращений в знакопеременных упругих полях, получим в линейном по  $\phi_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, 6$ ) приближении уравнения для (вначале) трех фаз с концентрациями  $c_1, c_2, c_3$  в виде

$$\begin{aligned} \beta' \dot{\phi}_1 + 2K_1 \phi_1 &= I_S H (\cos \gamma_2 - \phi_1 \cos \gamma_1 - \phi_1 \phi_2 \cos \gamma_3); \\ \beta' \dot{\phi}_2 + 2K_1 \phi_2 &= I_S H (\cos \gamma_3 - \phi_2 \cos \gamma_1 - \phi_1 \phi_2 \cos \gamma_2); \\ \beta' \dot{\phi}_3 + 2K_1 \phi_3 &= I_S H (\cos \gamma_1 - \phi_3 \cos \gamma_2 - \phi_3 \phi_4 \cos \gamma_3); \\ \beta' \dot{\phi}_4 + 2K_1 \phi_4 &= I_S H (\cos \gamma_3 - \phi_4 \cos \gamma_2 - \phi_3 \phi_4 \cos \gamma_1) \quad (1) \\ \beta' \dot{\phi}_5 + 2K_1 \phi_5 &= I_S H (\cos \gamma_1 - \phi_5 \cos \gamma_3 - \phi_5 \phi_6 \cos \gamma_2); \\ \beta' \dot{\phi}_6 + 2K_1 \phi_6 &= I_S H (\cos \gamma_2 - \phi_6 \cos \gamma_3 - \phi_5 \phi_6 \cos \gamma_1). \end{aligned}$$



Здесь  $\varphi_1, \varphi_2$  – углы отклонений  $\vec{I}_S$  от направления  $[100]$  в плоскостях  $(001)$  и  $(010)$  соответственно и аналогично  $\varphi_3, \varphi_4$  – углы отклонений  $\vec{I}_S$  от направления  $[010]$  в плоскостях  $(001)$  и  $(100)$  соответственно, а  $\varphi_5, \varphi_6$  – для фазы с  $\vec{I}_S // [001]$ ,  $\beta'$  – диссипативный коэффициент, имеющий несколько составляющих [6],  $K_1$  – первая константа магнитокристаллической анизотропии. Решая (1) вначале в нулевом, а затем, оставляя в правой части этой системы линейные по  $\varphi_i$  члены, для, например,  $\varphi_1$  находим

$$\varphi_1 \cong \overset{\circ}{\varphi}_{10} \cos(\omega t - \frac{\omega r}{v} + \delta) e^{-\alpha_1 r} + \frac{U_1}{2} e^{-\alpha_2 r} \cdot ((2\omega\beta')^2 + 4K_1^2)^{-1/2} \times \\ \times \cos(2\omega t - \frac{2\omega r}{v} + \delta + \delta_1) + \frac{U_1}{2} \cos(-\frac{\omega r}{v} + \delta), \quad (2)$$

где  $v = \frac{\omega}{k}$ ,  $k$  – волновое число, направление  $\vec{r}$  определяется углами  $\beta_i$  с

осями  $\langle 100 \rangle$ ,

$$\overset{\circ}{\varphi}_{10} = I_S H_0 \cos \gamma_2 \cdot ((\beta' \omega)^2 + 4K_1^2)^{-1/2} = I_S H_0 \cos \gamma_2 \cdot T_2, \\ T_2 = ((\beta' \omega)^2 + 4K_1^2)^{-1/2}, \\ tg \delta = -\frac{\beta' \omega}{2K_1}, \quad tg \delta_1 = -\frac{\beta' \omega}{K_1}, \quad U_1 = -I_S H_0 \overset{\circ}{\varphi}_{10} e^{-\alpha_1 r} \cos \gamma_1.$$

Аналогично получим

$$\overset{\circ}{\varphi}_{20} = I_S H_0 \cos \gamma_3 \cdot T_2, \quad U_2 = -I_S H_0 \cos \gamma_1 \cdot \overset{\circ}{\varphi}_{20} e^{-\alpha_1 r}, \\ \overset{\circ}{\varphi}_{30} = I_S H_0 \cos \gamma_1 \cdot T_2, \quad U_3 = -I_S H_0 \cos \gamma_2 \cdot \overset{\circ}{\varphi}_{30} e^{-\alpha_1 r}, \\ \overset{\circ}{\varphi}_{40} = I_S H_0 \cos \gamma_3 \cdot T_2, \quad U_4 = -I_S H_0 \cos \gamma_2 \cdot \overset{\circ}{\varphi}_{40} e^{-\alpha_1 r}, \\ \overset{\circ}{\varphi}_{50} = I_S H_0 \cos \gamma_1 \cdot T_2, \quad U_5 = -I_S H_0 \cos \gamma_3 \cdot \overset{\circ}{\varphi}_{50} e^{-\alpha_1 r}, \\ \overset{\circ}{\varphi}_{60} = I_S H_0 \cos \gamma_2 \cdot T_2, \quad U_6 = -I_S H_0 \cos \gamma_3 \cdot \overset{\circ}{\varphi}_{60} e^{-\alpha_1 r}.$$

Найдем компоненты тензора напряжений, наводимых полем  $H$  для волны напряжений вдоль  $\vec{r}(\beta_i)$ . Для этого используем правые части системы

(1) имеющие соответственно для 1-3 магнитных фаз (фазы 1' – 3' пока не берем !) для  $\Phi_1, \dots, \Phi_6$  следующий вид:

$$\begin{aligned}
 & 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_1 \cos \beta_2 + 3\lambda_{100}\sigma \cos^2 \beta_2 \cdot \Phi_1 + 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_2 \cos \beta_3 \cdot \Phi_2, \\
 & 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_1 \cos \beta_3 + 3\lambda_{100}\sigma \cos^2 \beta_3 \cdot \Phi_2 + 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_2 \cos \beta_3 \cdot \Phi_1, \\
 & 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_1 \cos \beta_2 + 3\lambda_{100}\sigma \cos^2 \beta_1 \cdot \Phi_3 + 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_1 \cos \beta_3 \cdot \Phi_4, \quad (3) \\
 & 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_2 \cos \beta_3 + 3\lambda_{100}\sigma \cos^2 \beta_3 \cdot \Phi_4 + 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_1 \cos \beta_3 \cdot \Phi_3, \\
 & 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_1 \cos \beta_3 + 3\lambda_{100}\sigma \cos^2 \beta_1 \cdot \Phi_5 + 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_1 \cos \beta_2 \cdot \Phi_6, \\
 & 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_2 \cos \beta_3 + 3\lambda_{100}\sigma \cos^2 \beta_2 \cdot \Phi_6 + 3\lambda_{111}\sigma \cos \beta_1 \cos \beta_2 \cdot \Phi_5.
 \end{aligned}$$

Здесь  $\lambda_{100}, \lambda_{111}$  – константы магнитоотрицания. Для однородного растяжения или сжатия магнетика  $\sigma_{ij} = \sigma \cos \beta_i \cos \beta_j$ , где  $i=1,2,3$ , по (7). Поэтому из (1) и (3) в нулевом приближении для первой магнитной фазы с концентрацией  $c_1$  получаем

$${}^1\sigma_{12} = \frac{I_s H}{3\lambda_{111}} \cos \gamma_2, \quad {}^1\sigma_{13} = \frac{I_s H}{3\lambda_{111}} \cos \gamma_3,$$

для второй -  ${}^2\sigma_{12} = \frac{I_s H}{3\lambda_{111}} \cos \gamma_1, \quad {}^2\sigma_{23} = \frac{I_s H}{3\lambda_{111}} \cos \gamma_3$

и для третьей  ${}^3\sigma_{13} = \frac{I_s H}{3\lambda_{111}} \cos \gamma_1, \quad {}^3\sigma_{23} = \frac{I_s H}{3\lambda_{111}} \cos \gamma_2$ . Для соответ-

ствующих фазам 1-3 «антифаз» 1', 2', 3' знаки  $\sigma_{ij}$  противоположны. Для нахождения эффективного значения амплитуды волны напряжений  $\sigma_{\mathcal{E}}$ , распространяющейся вдоль  $\vec{r}(\beta_i)$ , введем систему координат  $X', Y', Z'$  с осями  $X' \parallel (\alpha'_1, \beta'_1, \gamma'_1), Y' \parallel (\alpha'_2, \beta'_2, \gamma'_2), Z' \parallel (\alpha'_3, \beta'_3, \gamma'_3)$ , то есть в принятых обозначениях  $\alpha'_3 = \beta_1, \beta'_3 = \beta_2, \gamma'_3 = \beta_3$ . Тогда для продольной волны для первой фазы и прочих из тензорности  $\sigma_{ij}$  получаем

$$\begin{aligned}
 & {}^1\sigma_{\mathcal{E}П} = \sigma_{Z'Z'} = 2\beta'_3 \alpha'_3 {}^1\sigma_{12} + 2\gamma'_3 \alpha'_3 {}^1\sigma_{13} = -{}^1\sigma'_{\mathcal{E}П}, \\
 & {}^2\sigma_{\mathcal{E}П} = 2\beta'_3 \alpha'_3 {}^2\sigma_{12} + 2\gamma'_3 \beta'_3 {}^2\sigma_{23} = -{}^2\sigma'_{\mathcal{E}П}, \quad (4) \\
 & {}^3\sigma_{\mathcal{E}П} = \sigma_{Z'Z'} = 2\gamma'_3 \alpha'_3 {}^3\sigma_{13} + 2\gamma'_3 \beta'_3 {}^3\sigma_{23} = -{}^3\sigma'_{\mathcal{E}П}.
 \end{aligned}$$

В том случае, когда в системе есть лишь магнитные фазы 1-3 (состояние с остаточной намагниченностью), удобнее для расчета амплитуды генерируемых полем  $H$  упругих волн ввести средние по этим магнитным фазам значения компонент тензора напряжений:

$$\sigma_{12} = {}^1\sigma_{12}c_1 + {}^2\sigma_{12}c_2, \quad \sigma_{13} = {}^1\sigma_{13}c_1 + {}^3\sigma_{13}c_3, \quad \sigma_{23} = {}^3\sigma_{23}c_3 + {}^2\sigma_{23}c_2, \quad (5)$$

а по ним аналогично находим

$$\sigma_{ЭПО} = 2\beta'_3\alpha'_3\sigma_{12} + 2\gamma'_3\alpha'_3\sigma_{13} + 2\gamma'_3\beta'_3\sigma_{32}.$$

Для нахождения акустического коэффициента поглощения волны

$$\sigma_{ЭП}(r, t) = \sigma_{ЭПО} e^{-\alpha_1 r} \cos\left(\omega t - \frac{\omega r}{v}\right)$$

деформацию для случая (5) из [3] в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_{.мех} = & \frac{3}{2}\lambda_{100}[c_1(\varphi_1^2 \cos^2 \beta_2 + \varphi_2^2 \cos^2 \beta_3) + c_2(\varphi_3^2 \cos^2 \beta_1 + \\ & + \varphi_4^2 \cos^2 \beta_3) + c_3(\varphi_5^2 \cos^2 \beta_1 + \varphi_6^2 \cos^2 \beta_2)] + \\ & + 3\lambda_{111}[c_1(\varphi_1 \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \varphi_2 \cos \beta_1 \cos \beta_3 + \\ & + \varphi_1 \varphi_2 \cos \beta_2 \cos \beta_3) + c_2(\varphi_3 \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \varphi_4 \cos \beta_2 \cos \beta_3 + \\ & + \varphi_3 \varphi_4 \cos \beta_1 \cos \beta_3) + c_3(\varphi_5 \cos \beta_1 \cos \beta_3 + \varphi_6 \cos \beta_2 \cos \beta_3 + \\ & + \varphi_5 \varphi_6 \cos \beta_1 \cos \beta_2)]. \end{aligned} \quad (6)$$

Подставляя далее  $\varepsilon_{.мех} + \varepsilon_G$ , где  $\varepsilon_G$  - гуковская деформация, и  $\sigma_{ЭП}(r, t)$  в волновое уравнение с учетом (2) и аналогичных соотношений для прочих магнитных фаз с концентрациями  $c_1, c_2, c_3$  и приравнивая коэффициенты в его левой и правой частях при  $\sin\left(\omega t - \frac{\omega r}{v}\right)$ , а также при  $\cos\left(\omega t - \frac{\omega r}{v}\right)$ , окончательно получаем в нулевом приближении (как это вид-

но из (4)), ограничиваясь лишь линейными по  $\varphi_i$  членами в  $\varepsilon_{.мех}$ , величину

$$\alpha_1^2 = \frac{A_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{A_1}{2}\right)^2 + B_1}, \quad (7)$$

где  $A_1 = \frac{AH_m \cos \delta}{\sigma_{\text{ЭПО}}} - \frac{\omega^2}{v_0^2}$ ,  $A = -3\rho\omega^2\lambda_{111}$ ,  $\rho$  - плотность магнетика,

$$B = \frac{A^2 H_m^2 \sin^2 \delta}{4\sigma_{\text{ЭПО}}^2}, \quad v_0 = (E_0 / \rho)^{1/2}, \quad E_0 - \text{модуль Юнга для } \vec{r}(\beta_i)$$

направления в нулевом приближении (без учета механострикции), а скорость волны с учетом  $\epsilon_{\text{мех}}$  (уточненная)

$$v = \frac{2\omega\sigma_{\text{ЭПО}}}{AH_m \sin \delta} \alpha_1. \quad (8)$$

Здесь

$$H_m = c_1 (\overset{\circ}{\varphi}_{10} \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \overset{\circ}{\varphi}_{20} \cos \beta_1 \cos \beta_3) + c_2 (\overset{\circ}{\varphi}_{30} \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \overset{\circ}{\varphi}_{40} \cos \beta_2 \cos \beta_3) + c_3 (\overset{\circ}{\varphi}_{50} \cos \beta_1 \cos \beta_3 + \overset{\circ}{\varphi}_{60} \cos \beta_2 \cos \beta_3), \text{ при } \sum_i^3 c_i = 1.$$

Аналогично для второй гармоники получаем

$$\alpha_2 = \frac{M_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{M_1}{2}\right)^2 - M_2}, \quad (9)$$

где  $M_1 = 2\alpha_1 - \frac{c'}{\Gamma}$ ,  $\frac{c'}{\Gamma} = -4\frac{\omega}{v} \text{tg}(\delta + \delta_1)$  (по (2)  $\text{tg}(\delta + \delta_1) < 0$ ),

$$M_2 = -\frac{c'}{\Gamma} \alpha_1 - 4\frac{\omega^2}{v^2} + 4\frac{\omega^2}{v_0^2} + \alpha_1^2. \text{ Точно также с учетом найденных}$$

значений  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для амплитуды генерируемой гармоники

$$F_2' e^{-\alpha_2 r} \sin(2\omega - 2\frac{\omega}{v} r) \text{ имеем } F_2' = \frac{c'(e^{-\alpha_1 r} - e^{\frac{(\alpha_2 - \lambda)}{2} r})}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 - 4\frac{\omega^2}{v^2} + 4\frac{\omega^2}{v_0^2}}, \quad (10)$$

где  $\lambda = 4\omega\sqrt{\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_0^2}}$  (здесь  $v(\beta_i)$  и  $v_0(\beta_i)$ ),

$$c' = 12 \frac{\rho \lambda_{111} \omega^2 T_2}{R} \sin(\delta + \delta_1) \cdot [c_1 (U_{10} \cos \beta_1 \cos \beta_2 + U_{20} \cos \beta_1 \cos \beta_3) + c_2 (U_{30} \cos \beta_1 \cos \beta_2 + U_{40} \cos \alpha_2 \cos \beta_3) + c_3 (U_{50} \cos \beta_1 \cos \beta_3 + U_{60} \cos \beta_2 \cos \beta_3)], \quad (11)$$

а определяющиеся по (2)  $U_i = U_{i0} e^{-\alpha_1 r}$ . Таким образом, все интересующие нас величины:  $\alpha_1, \alpha_2, \sigma_{zn}(r, t), F_2'(r, t), v, \delta,$  и  $\delta_1$  определяются через магнитоструктурные параметры магнетика в зависимости от  $\omega, \vec{H}_0(\gamma_i) \cos \omega t$ .

Для одноосных магнетиков специфика симметрии гексагональных кристаллов приводит к тому, что расчет наводимых полей  $\vec{H}_0 \cos \omega t$  эквивалентных компонент тензора напряжений оказывается более громоздким в сравнении с трехосными магнетиками. Здесь, рассматривая вначале лишь одну (из двух) магнитную фазу с вектором  $\vec{I}_S$ , отклоняющимся от направления  $[001] \parallel Z$  под влиянием внешнего воздействия на малый угол  $\Phi_3$  и на малый угол  $\Psi$  (в плоскости  $(001)$ ) от первоначальной ориентации проекции  $\vec{I}_S$  на  $(001)$ , составляющей угол  $\Psi_0$  с направлением  $[100] \parallel X$  (тогда  $Y \parallel [120]$ ) и записывая по [3], [5], [8] уравнения вращательных моментов для этой магнитной фазы для  $\Phi_3$  и  $\Psi$  координат, когда внешнее воздействие задается знакопеременным упругим полем, и сопоставляя с моментами наводимыми (синфазно по объему магнетика) магнитным полем и собирая в сопоставляемых моментах члены одинаковых порядков малости по  $\Phi_3$  в нулевой, первой и второй степенях, окончательно получим систему из восьми уравнений, две пары из которых оказываются попарно идентичными. Таким образом, для нахождения шести компонент  $\sigma_{ij}$  получаем систему, легко разрешаемую:

$$\sigma_{XZ} \sin \Psi_0 - \sigma_{YZ} \cos \Psi_0 = \frac{I_S H_0}{2\lambda_E} (\cos \gamma_1 \sin \Psi_0 - \cos \gamma_2 \cos \Psi_0),$$

$$\sigma_{XZ} \cos \Psi_0 + \sigma_{YZ} \sin \Psi_0 = \frac{I_S H_0}{2\lambda_E} (\cos \gamma_1 \cos \Psi_0 + \cos \gamma_2 \sin \Psi_0), \quad (12)$$

где константа магнитострикции  $\lambda_E = 2\lambda_B - \frac{(\lambda_A + \lambda_C)}{2}$ , и

$$\begin{aligned} & (\lambda_A \cos^2 \psi_0 + \lambda_B \sin^2 \psi_0) \sigma_{XX} + (\lambda_A \sin^2 \psi_0 + \lambda_B \cos^2 \psi_0) \sigma_{YY} + \\ & + \lambda_C \sigma_{ZZ} + (\lambda_A - \lambda_B) \sin 2\psi_0 \sigma_{XY} = -\frac{I_S H_0 \cos \gamma_3}{2}, \\ & (\lambda_B - \lambda_A) \sin 2\psi_0 \cdot \sigma_{XX} + (\lambda_A - \lambda_B) \sin 2\psi_0 \cdot \sigma_{YY} + 0 \cdot \sigma_{ZZ} + \\ & + 2(\lambda_A - \lambda_B) \cos 2\psi_0 \cdot \sigma_{XY} = 0, \\ & -\sin 2\psi_0 \sigma_{XX} + \sin 2\psi_0 \sigma_{YY} + 0 \cdot \sigma_{ZZ} + 2 \cos 2\psi_0 \sigma_{XY} = 0, \quad (13) \\ & -\cos 2\psi_0 \sigma_{XX} + \cos 2\psi_0 \sigma_{YY} + 0 \cdot \sigma_{ZZ} - 2 \sin 2\psi_0 \sigma_{XY} = 0. \end{aligned}$$

В (12) и (13) величина  $\psi_0$  определяется знаком константы магнитной анизотропии  $K_4$ . При  $K_4 > 0$  угол  $\psi_0 = 90^\circ$ , а при  $K_4 < 0$   $\psi_0 = 0$ . Здесь значения  $\sigma_{ij}$  получаются в нулевом (главная часть) приближении. Через них в тех же обозначениях, что и в (4) для продольной компоненты имеем (для  $\vec{r}(\beta_i)$  - направления, где  $\beta_i$  - направляющие косинусы)

$$\begin{aligned} \sigma_{ZZ'} = \sigma_{ЭПО} = & 2\beta_1 \beta_2 \sigma_{XY} + 2\beta_1 \beta_3 \sigma_{XZ} + 2\beta_2 \beta_3 \sigma_{YZ} + \beta_1^2 \sigma_{XX} + \\ & + \beta_2^2 \sigma_{YY} + \beta_3^2 \sigma_{ZZ}. \end{aligned} \quad (14)$$

Далее, записывая по [3]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{max} = & (4\lambda_D - \lambda_A - \lambda_C)(\beta_1 \beta_3 \cos \psi_0 + \beta_2 \beta_3 \sin \psi_0) \varphi_3 + \\ & + \left\{ \lambda_A (\beta_1 \cos \psi_0 + \beta_2 \sin \psi_0)^2 + \lambda_B [(1 - \beta_3^2) - (\beta_1 \cos \psi_0 + \right. \\ & \left. + \beta_2 \sin \psi_0)^2] + \lambda_C \beta_3^2 \right\} \varphi_3^2 = \\ = & T \varphi_3 + R' \varphi_3^2, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $T$  и  $R'$  - удобные очевидные обозначения, после подстановки в волновые уравнения аналогично (7), (8) получим систему нахождения  $\alpha_1$  и  $v$  в пренебрежении квадратичными по  $\varphi_3$  величинами:

$$\alpha_1 = -\frac{\rho \Gamma \omega v \varphi_{30} \sin \delta}{2\sigma_{ЭПО}}, \quad (16)$$

$$\frac{\rho^2 T^2 v^2 (\overset{\circ}{\varphi}_{30})^2 \sin^2 \delta}{4\sigma^2_{\text{ЭПО}}} - \frac{1}{v^2} + \frac{1}{v_0^2} = \frac{\rho T \overset{\circ}{\varphi}_{30} \cos \delta}{\sigma_{\text{ЭПО}}}, \quad (17)$$

где в нулевом приближении  $\overset{\circ}{\varphi}_{30} = \frac{I_S H_m (\cos \gamma_1 \cos \psi_0 + \cos \gamma_2 \sin \psi_0)}{\sqrt{(\beta' \omega)^2 + 4K_1^2}}$ ,

$v_0 = (E_0(\beta_1)/\rho)^{1/2}$ , выражение модуля Юнга  $E_0(\beta_1)$  получено в [3], [5] без учета магнитострикции. Из (17) находим  $v(\beta_i)$ , затем  $\alpha_1$ . Далее из волнового уравнения аналогично получаем систему дисперсионных уравнений, из которых окончательно имеем

$$\alpha_2 = \frac{M_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{M_1}{2}\right)^2 - M_2}, \quad (18)$$

$$F'_2 = \frac{c'(e^{-\alpha_1 r} - e^{(\alpha_2 - \frac{\lambda}{2})r})}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 - 4\frac{\omega^2}{v^2} + 4\frac{\omega^2}{v_0^2}}, \quad (19)$$

где  $M_1 = 2\alpha_1 - \frac{c'}{\Gamma} \cdot \frac{\lambda}{2} = 2\omega \sqrt{\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_0^2}} \geq 0$

$$M_2 = -\frac{c'}{\Gamma} \alpha_1 - 4\frac{\omega^2}{v^2} + 4\frac{\omega^2}{v_0^2} + \alpha_1^2 + \frac{\lambda}{2} c' e^{(\alpha_1 + \alpha_2 - \frac{\lambda}{2})r},$$

$\frac{c'}{\Gamma} = 4\frac{\omega}{v} \text{tg}(\delta + \delta_1)$ , в отличие от трехосных магнетиков

$c' = 2\rho T \omega^2 \sin(\delta + \delta_1) \cdot U_{10} T_2$ , а  $T$  соответствует (15). Заметим, что последним членом в  $M_2$  можно пренебречь, поскольку обычно при

$\frac{\lambda}{2} > \alpha_1 + \alpha_2$  его наибольшее влияние на  $M_2$  будет при малых  $r$ , где  $F'_2$  (19) невелико и тогда на полученные соотношения можно смотреть как на итерационные.

Для расчета суммарных сигналов, как для основной частоты, так и для гармоники  $2\omega$ , генерируемых переменным магнитным полем необходимо в соответствии с принципом суперпозиции просуммировать их по всем слоям магнетика с учетом затухания амплитуды и фазы. Подобным же образом можно

рассчитать интересующие нас параметры для произвольно ориентированной сдвиговой волны напряжений в кристалле с учетом ее поляризации.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Родионов А.А., Игнатенко Н.М., Петрова Л.П.// Сб.трудов 11 сессии РАО акуст. общ-ва. М.2001, Т-2, с.230-235.
2. Родионов А.А., Петрова Л.П.// Известия КГТУ, Курск, 2001, № 6. с.117-121.
3. Родионов А.А., Красных П.А.//Известия вузов. Физика, 1992, № 10. с.66-70 и 1992, № 10. с.75-78.
4. Родионов А.А.// Известия вузов. Физика, 1995, №6. с.59-62.
5. Родионов А.А., Красных П.А.// Известия вузов. Физика. 1998, № 3. с.55-59.
6. Красных П.А., Родионов А.А.//Физика металлов и металловедение, 1987, т.54, № 4. с.829-832.
7. Вонсовский С.В., Шур Я.С.Ферромагнетизм. – М.: ГИТТЛ, 1948. – 818 с.
8. Родионов А.А. Магнитные свойства вещества ч.3, кн.2 – Курск: КГТУ, 2001. – 222с.



## ВОЛНОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В СТРАТИФИЦИРОВАННОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НАД ПОРИСТЫМ ДНОМ

Егерева Э.Н.

Мордовский государственный университет  
430000, г. Саранск, ул. Большевикская, 68, E – mail egereva\_en@hotmail.com



Егерева Эльвира Николаевна окончила Мордовский ГУ в 1991 году. С 1991 по 1994 аспирантка математического факультета Мордовского ГУ. В 1995 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: “Распространение поверхностных волн в слоях жидкостей на пористом основании”. С 1998 года избрана доцентом кафедры теоретической механики и математического моделирования Мордовского ГУ. Имеет 19 научных публикаций. В настоящее время является доцентом на кафедре математики и теоретической механики Мордовского ГУ.

**Введение.** В настоящей работе построена полная модель процесса распространения поверхностных волн в двухслойной магнитной жидкости, которая находится на пористом недеформируемом основании. Рассмотрен частный случай, когда невозмущенное магнитное поле параллельно вектору ускорения свободного падения и пористая среда заменена слоем магнитной жидкости с постоянной магнитной проницаемостью. Получено и проанализировано дисперсионное уравнение для поверхностных волн в стратифицированной магнитной жидкости на твердом дне. Найдено выражение для частоты колебаний волны и исследованы ее зависимости от волнового числа и других параметров, характеризующих магнитную жидкость.

**1. Постановка задачи.** Рассматривается распространение гравитационных поверхностных волн в неэлектропроводной намагничивающейся двухслойной жидкости, находящейся на недеформируемом пористом основании. Нижняя магнитная жидкость проникает в пористое основание, а снизу пористая среда ограничена твердой непроницаемой стенкой.

Приняты следующие обозначения: толщины плоских слоев пористой среды, нижнего слоя неэлектропроводной намагничивающейся жидкости с постоянной магнитной проницаемостью и верхнего слоя неэлектропроводной намагничивающейся жидкости с другой постоянной магнитной проницаемостью обозначены соответственно  $h_1, h_2, h_3$ . Магнитные проницаемости нижнего и верхнего слоев магнитной жидкости обозначены  $\mu_2, \mu_3$  соответственно ( $\mu_2 \neq \mu_3$ ). Далее все величины, относящиеся к пористой среде, слоям нижней, верхней магнитных жидкостей с различными плотностями ( $\rho_1 > \rho_2$ ) и атмосфере обозначены номерами 1,2,3 и 4 соответственно. Эффективная

магнитная проницаемость совокупности пористой среды и магнитной жидкости рассчитывается по формуле [3]:  $\mu_1 = \varepsilon \cdot \mu_2 + (1 - \varepsilon) \cdot \mu_5$ , где  $\varepsilon$  - пористость матрицы,  $\mu_5$  - магнитная проницаемость пористой среды (слой1)  $\mu_5 = 1$ , т.е. пористая среда немагнитная.

Выражение для силы в намагничивающейся среде имеет вид [4,5]:

$$\vec{f}_m = -\frac{1}{4 \cdot \pi} \nabla \int_0^h [\mu - \rho \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial \rho} \right)_{H,T}] \cdot H dH + \frac{\mu}{8 \cdot \pi} \nabla H^2, \quad (1)$$

где  $\mathbf{H} = |\vec{H}|$ ,  $\vec{H}$  - напряженность магнитного поля,  $\mu = \mu(\rho, T, H)$ ,  $\rho$  - плотность,  $T$  - температура. Пусть  $\rho = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ . Ограничимся далее случаем начального участка кривой намагничивания, при этом  $\frac{\partial \mu}{\partial H} = 0$ ,

т.е.  $\mu = \text{const}$ . Более общий случай, когда  $\frac{\partial \mu}{\partial H} \neq 0$ , не давая ничего принципиально нового, лишь усложняет расчеты.

Уравнения движения жидкости в пористой среде имеют вид [1,3,4]:

$$\frac{\rho_2}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \vec{u}_1}{\partial t} = -\nabla \rho_1 + \rho_2 \vec{g} + \frac{\eta}{K} \cdot \vec{u}_1, \quad \text{div } \vec{u}_1 = 0, \quad (2)$$

где  $\vec{u}_1$  - макроскопическая скорость фильтрации,  $\eta$  - вязкость,  $K$  - коэффициент проницаемости пористой среды.

В областях 2,3 исходные уравнения движения намагничивающейся жидкости с постоянной магнитной проницаемостью имеют вид [2]:

$$\rho_i \frac{\partial \vec{u}_i}{\partial t} = -\nabla \rho_i + \rho_i \cdot \vec{g}, \quad \text{div } \vec{u}_i = 0 \quad (i=2,3) \quad (3)$$

В нижнем и верхнем слоях магнитной жидкости потенциалы скоростей  $\varphi_i$  ( $\vec{u}_i = \nabla \varphi_i(x, y, z, t)$  ( $i=2,3$ ))

удовлетворяют уравнению Лапласа [2]:  $\Delta \varphi_i = 0$  ( $i=2,3$ ) (4)

Скалярные потенциалы магнитного поля находятся из уравнений:

$$\Delta \psi_j = 0 \quad (j=1,2,3,4) \quad (5)$$

Поскольку  $\text{rot } \vec{H}_j = \mathbf{0}$  и  $\text{div } \vec{H}_j = 0$ , ( $j=1,2,3,4$ ), то  $\vec{H}_j = \nabla \psi_j$ . (6)

Граничные условия на поверхностях раздела имеют вид. На дне ( $z = -h_1$ ):  $u_{1z}=0$ ;  $\psi_1=0$ . На поверхности раздела нижний слой стратифицированной магнитной

жидкости – пористая среда ( $z=0$ ):  $u_{1z}=u_{2z}$ ;  $\psi_1 = \psi_2$ ;

$\mu_1 \vec{n} \cdot \nabla \psi_1 = \mu_2 \cdot \vec{n} \cdot \nabla \psi_2$ , где  $\vec{n}$  – вектор нормали к поверхности раздела  $z=0$ ;

$p_1 - \mu_1 \frac{H_{1n}^2}{4\pi} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_1} \mu_1 H dH = p_2 - \mu_2 \frac{H_{2n}^2}{4\pi} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_2} \mu_2 H dH$ . На поверхности

раздела двух слоев двухслойной магнитной жидкости ( $z=h_2 + \xi_1(x,y,t)$ ):

$u_{2z} = \frac{\partial \xi_1}{\partial t}$ , где  $\xi_1 = \xi_1(x,y,t)$  – отклонение возмущенной поверхности нижнего

слоя магнитной жидкости от плоскости;  $u_{2z}=u_{3z}$ ;  $\psi_2 = \psi_3$ ;

$\mu_2 \vec{n} \cdot \nabla \psi_2 = \mu_3 \vec{n} \cdot \nabla \psi_3$ , здесь  $\vec{n}$  – вектор нормали к поверхности раздела  $z=h_2 + \xi_1(x,y,t)$ ;

$p_2 - \frac{\mu_2}{4\pi} H_{2n}^2 + \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_2} \mu_2 H dH = p_3 - \frac{\mu_3}{4\pi} H_{3n}^2 + \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_3} \mu_3 H dH - \alpha_1 \Delta \xi_1(x,y,t)$ ,

где  $\alpha_1$  – коэффициент поверхностного натяжения поверхности раздела  $z=h_2 + \xi_1(x,y,t)$ . На свободной поверхности стратифицированной жидкости

( $z=h_2 + h_3 + \xi_2(x,y,t)$ ):  $u_{3z} = \frac{\partial \xi_2}{\partial t}$ , где  $\xi_2 = \xi_2(x,y,t)$  – отклонение воз-

мущенной поверхности верхнего слоя двухслойной магнитной жидкости от плоскости;  $\psi_3 = \psi_4$ ;  $\mu_3 \vec{n} \cdot \nabla \psi_3 = \mu_4 \vec{n} \cdot \nabla \psi_4$ , где  $\vec{n}$  – вектор нормали к свободной поверхности стратифицированной магнитной жидкости;

$p_3 - \frac{\mu_3}{4\pi} H_{3n}^2 + \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_3} \mu_3 H dH = p_4 - \frac{\mu_4}{4\pi} H_{4n}^2 + \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_4} \mu_4 H dH - \alpha_2 \Delta \xi_2(x,y,t)$

здесь  $\alpha_2$  – коэффициент поверхностного натяжения поверхности

$z=h_2 + h_3 + \xi_2(x,y,t)$ . В атмосфере ( $z \rightarrow +\infty$ ):  $\psi_4 = 0$ . (7)

**2.Решение.** Решение исходных уравнений (2)-(5) с граничными условиями (7) ищем в виде затухающих бегущих волн:

$$u_{1z}(x, y, z, t) = v(z) \exp[-\gamma \cdot t + i(k_1 x + k_2 y)];$$

$$\varphi_i(x, y, z, t) = \Phi_i(z) \exp[-\gamma \cdot t + i(k_1 x + k_2 y)] \quad (i=1,2); \quad (8)$$

$$\Psi_j(x, y, z, t) = \Psi_j(z) \exp[-\gamma \cdot t + i(k_1 x + k_2 y)] \quad (j=1,2,3,4),$$

где  $k_1, k_2$  – вещественные волновые числа, характеризующие периодичность волновых решений по направлениям  $x, y$  соответственно,  $\gamma = \text{Re}(\gamma) + i\text{Im}(\gamma)$ ,

$\beta = \text{Re}(\gamma)$  – декремент затухания колебаний волны,  $\omega = \text{Im}(\gamma)$  – частота колебаний волны.

В связи с громоздкостью выражений ограничимся далее случаем  $H_{0jx} = H_{0jy} = 0$  ( $j=1,2,3,4$ ), т.е. невозмущенное магнитное поле параллельно вектору

$\vec{g}$ , и случаем, когда  $\varepsilon \rightarrow 1, \frac{\eta}{K} \rightarrow 0$  ( $K \rightarrow \infty$ ), который соответствует

замене пористой среды слоем магнитной жидкости с постоянной магнитной проницаемостью  $\mu_2$ . Дисперсионное уравнение для данного частного случая имеет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\rho_2}{(gk)^2} \cdot \left\{ (\mu_2 - \mu_3) \cdot (-\mu_1 a_9 + \mu_2 a_{10}) - (\mu_2 + \mu_3) (\mu_1 a_7 + \mu_2 a_8) \right\} + \rho_1 (\mu_2 - \mu_3) (-\mu_1 a_{12} + \mu_2 a_{14}) - \\ & - (\mu_2 + \mu_3) (\mu_1 a_{11} + \mu_2 a_{16}) \} \omega^4 - \left\{ \frac{\mu_2 \mu_3}{4\pi g^2} \cdot (H_{02z} - H_{03z})^2 \cdot [\rho_2 (\mu_1 a_2 + \mu_2 a_3) + \rho_1 (\mu_1 a_4 + \mu_2 a_1)] \right\} + \\ & + \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi g^2} (H_{01z} - H_{02z})^2 \rho_2 [(\mu_2 + \mu_3) \cdot a_{16} - (\mu_2 - \mu_3) \cdot a_{14}] + \frac{\rho_2}{gk} \left( \rho_1 - \rho_2 + \frac{\alpha_1 k^2}{g} \right) \cdot \{ -(\mu_2 + \mu_3) \cdot (\mu_1 a_{16} + \\ & + \mu_2 a_{13}) + (\mu_2 - \mu_3) (-\mu_1 a_{14} + \mu_2 a_{15}) \} + 2\rho_2 \frac{\mu_1 \mu_2 \mu_3}{\pi g^2} (H_{01z} - H_{02z})(H_{02z} - H_{03z}) \cdot a_{19} + \left( \rho_2 + \frac{\alpha_2 k^2}{g} \right) \cdot \frac{1}{gk} * \\ & * \left\{ \rho_2 [(\mu_2 - \mu_3) (-\mu_1 a_{14} + \mu_2 a_{15}) - (\mu_2 + \mu_3) (\mu_1 a_{16} + \mu_2 a_{13})] + \rho_1 [(\mu_2 - \mu_3) [-\mu_1 a_{17} + \mu_2 a_9] - (\mu_2 + \mu_3) * \right. \\ & * (\mu_1 a_{18} + \mu_2 a_7) \left. \right\} \omega^2 - \frac{\mu_1 \mu_2 \mu_3}{(4\pi g)^2} k^2 (H_{01z} - H_{02z})^2 (H_{02z} - H_{03z})^2 \cdot a_1 + \frac{\mu_2 \mu_3}{4\pi g} k (H_{02z} - H_{03z})^2 (\rho_1 - \rho_2 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\alpha_1 k^2}{g} (\mu_1 a_6 + \mu_2 a_5) + \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi g} k (H_{01z} - H_{02z})^2 (\rho_2 + \frac{\alpha_2 k^2}{g}) \{ (\mu_2 + \mu_3) a_7 - (\mu_2 - \mu_3) a_9 \} + (\rho_2 + \frac{\alpha_2 k^2}{g}) * \\
& * (\rho_1 - \rho_2 + \frac{\alpha_1 k^2}{g}) \{ (\mu_2 - \mu_3) (-\mu_1 a_9 + \mu_2 a_{10}) - (\mu_2 + \mu_3) (\mu_1 a_7 + \mu_2 a_8) \} = 0, \quad (9)
\end{aligned}$$

где  $a_1 = d_1 e^{4k(h_1+h_2)} - 2d_4 e^{2k(h_1+h_2)} + d_7$ ,  $a_2 = d_1 e^{4k(h_1+h_2)} + 2d_4 e^{2k(h_1+h_2)} + d_7$ ,  
 $a_3 = d_3 e^{4k(h_1+h_2)} - d_9$ ,  $a_4 = d_2 e^{4k(h_1+h_2)} - d_8$ ,  
 $a_5 = d_3 e^{4k(h_1+h_2)} - 2d_5 e^{2k(h_1+h_2)} + d_9$ ,  $a_6 = d_1 e^{4k(h_1+h_2)} - d_7$ ,  
 $a_7 = e^{2k(h_1+h_2)} (d_1 e^{2k(h_1+h_2)} - d_4)$ ,  $a_8 = e^{2k(h_1+h_2)} (d_3 e^{2k(h_1+h_2)} - d_5)$ ,  
 $a_9 = d_4 e^{2k(h_1+h_2)} - d_7$ ,  $a_{10} = d_5 e^{2k(h_1+h_2)} - d_9$ ,  $a_{11} = e^{2k(h_1+h_2)} (d_2 + d_6)$ ,  
 $a_{12} = d_6 e^{2k(h_1+h_2)} + d_8$ ,  $a_{13} = e^{2k(h_1+h_2)} (d_3 e^{2k(h_1+h_2)} + d_5)$ ,  
 $a_{14} = d_4 e^{2k(h_1+h_2)} + d_7$ ,  $a_{15} = d_5 e^{2k(h_1+h_2)} + d_9$ ,  $a_{16} = e^{2k(h_1+h_2)} (d_1 e^{2k(h_1+h_2)} + d_4)$ ,  
 $a_{17} = d_6 e^{2k(h_1+h_2)} - d_8$ ,  $a_{18} = e^{2k(h_1+h_2)} (d_2 e^{2k(h_1+h_2)} - d_6)$ ,  
 $a_{19} = d_4 e^{2k(h_1+h_2)}$ ,  $d_1 = e^{4kh_1} - 1$ ,  $d_2 = e^{4kh_1} + 2e^{2kh_1} + 1$ ,  
 $d_3 = e^{4kh_1} - 2e^{2kh_1} + 1$ ,  $d_4 = d_1 e^{2kh_1}$ ,  $d_5 = d_3 e^{2kh_1}$ ,  $d_6 = d_2 e^{2kh_1}$ ,  
 $d_7 = d_1 e^{4kh_1}$ ,  $d_8 = d_2 e^{4kh_1}$ ,  $d_9 = d_3 e^{4kh_1}$ .

При отсутствии магнитного поля ( $\vec{H}_{0i} = 0$  ( $i=1,2,3,4$ ),  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ ,  $\mu_1 = \mu_2 = 1$ ), когда  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$  из уравнения (10) получается известное дисперсионное уравнение для поверхностных волн в слое жидкости на твердом дне [4]:  $\omega^2 = gk \cdot th(k(h_1 + h_2))$ .

**3. Основные результаты.** Результаты расчетов приведены в виде графика зависимости частоты колебаний волны от исходных параметров на рис. 1.

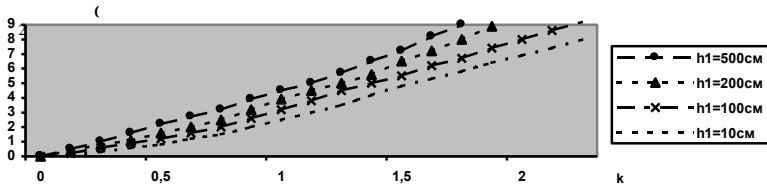


Рис.1 Зависимость частоты колебаний волны от волнового числа  $k$  ( $k = 2\pi / \lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны) при различных значениях толщины нижнего слоя стратифицированной магнитной жидкости.

Из графика видно, что при увеличении волнового числа и фиксированном значении толщины нижнего слоя магнитной жидкости, частота колебаний волны увеличивается, также как и при фиксированном значении волнового числа и увеличении толщины нижнего слоя стратифицированной магнитной жидкости.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коллинз Р. Течения жидкостей через пористые материалы. - М.: Мир, 1964. 350 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. - М.: Наука, 1986. - 736 с.
3. Полубаринова - Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. - М.: Наука, 1977. - 664 с.
4. Тактаров Н.Г. Движение намагничивающихся жидкостей в пористых средах // Магн. гидр. - 1980. - №3. - с. 38-42.
5. Тактаров Н.Г. Уравнения фильтрации электролитов и магнитных жидкостей // Современные проблемы электродинамики (ред. Л.И.Седов, В.В.Гогосов) / М.: Изд-во МГУ. - 1984. - с. 23-38.

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ В ПОТОКЕ С ПАРАБОЛИЧЕСКИМ ПРОФИЛЕМ СКОРОСТИ

**Мартынов С.И.**

Мордовский государственный университет  
430000, г. Саранск, ул. Большевикская, 68, E-mail: [martynovsi@mrsu.ru](mailto:martynovsi@mrsu.ru)

**Петухова О.А.**

Няганский филиал Тюменского государственного университета  
628181, г. Нягань, Тюменская обл., ул. Первоуральская, 7



Автор, Мартынов Сергей Иванович, окончил Мордовский ГУ в 1979 году. С 1979 по 1982 годы аспирант механико-математического факультета Московского ГУ. В 1985 году защитил диссертацию на соискание степени кандидата физико-математических наук по теме: «Течения намагничивающихся жидкостей». С 1982 года работает в Мордовском ГУ. В настоящее время - заведующий кафедрой математики и теоретической механики математического факультета. В 2000 году защитил диссертацию на соискание степени доктора физико-математических наук по теме: «Взаимодействие частиц в суспензии». Научно-исследовательская работа в области дисперсных сред поддерживалась грантами РФФИ и Норвежского Совета по научным исследованиям (Norwegian Research Council).



Петухова Ольга Анатольевна, окончила Мордовский ГУ в 1990 г. С 1991 по 1999 г.г. – ассистент кафедры информатики и вычислительной техники. С 1999 г. по настоящее время старший преподаватель кафедры математики и информатики Няганского филиала Тюменского ГУ.

В [1,2] предложен метод аналитического решения задачи о гидродинамическом взаимодействии частиц в потоке со скоростью на бесконечности, представляемой в виде многочлена произвольной целой степени. В [3] решена задача о взаимодействии двух твердых частиц в параболическом потоке. Показано, что поведение частиц в течении с параболическим профилем скорости, существенным образом отличаться от поведения частиц в течении с линейным профилем скорости. Так частицы в параболическом потоке стремятся занять устойчивое положение в плоскости, проходящей через ось течения, и на одинаковом расстоянии от этой оси. Такое поведение частиц качественно согласуется с экспериментальными результатами по распределению частиц в течении Пуазейля в трубе. Представляет интерес изучения влияния не гидродинамических сил, действующих на частицы, например, со стороны магнитного поля, на их поведение в параболическом потоке.

**1. Постановка задачи.** Рассмотрим гидродинамическое взаимодействие двух твердых сферических частиц  $A$  и  $B$  одинакового радиуса  $a$ , которые помещены в неограниченную несжимаемую магнитную жидкость с вязкостью

$\eta$  и магнитной проницаемостью  $\mu = \text{const.}$ . Считается, что приложено внешнее неоднородное магнитное поле  $\vec{H}_0$  и размеры частиц достаточно малы, так что число Рейнольдса  $Re \ll 1$  было меньше единицы. Скорость жидкости на бесконечности  $\vec{U}$  есть квадратичная функция координат

$$U_i = C_{ijk} x_j x_k, \quad C_{iik} = C_{iki} = 0.$$

Положение центров сфер  $A, B$  относительно потока обозначим векторами  $\vec{r}_a$  и  $\vec{r}_b$  соответственно. Уравнения для скорости  $\vec{u}(\vec{x})$  и давления  $p(\vec{x})$  в жидкости записываются в приближении Стокса

$$\text{div} \vec{u} = 0, \quad -\nabla p + \eta \Delta \vec{u} = 0.$$

На поверхности частиц имеем условия прилипания

$$u_i + U_i(A) + EE_{ij}(A)x_{aj} + W_{ij}(A)x_{aj} + C_{ijk} x_{aj} x_{ak} = V_i^a + \Gamma_{ij}^a x_{aj}, \quad |\vec{x}_a| = a,$$

$$u_i + U_i(B) + EE_{ij}(B)x_{bj} + W_{ij}(B)x_{bj} + C_{ijk} x_{bj} x_{bk} = V_i^b + \Gamma_{ij}^b x_{bj}, \quad |\vec{x}_b| = a.$$

На бесконечности выполняются условия

$$u_i \rightarrow 0, p \rightarrow 0, \quad |\vec{x}| \rightarrow \infty$$

Здесь введены следующие сокращения:

$$EE_{ij}(A) = (C_{ijk} r_{ak} + C_{jik} r_{ak}), \quad W_{ij}(A) = (C_{ijk} r_{ak} - C_{jik} r_{ak})$$

$$EE_{ij}(B) = (C_{ijk} r_{bk} + C_{jik} r_{bk}), \quad W_{ij}(B) = (C_{ijk} r_{bk} - C_{jik} r_{bk})$$

Векторами  $\vec{U}^a, \vec{U}^b, \vec{r}^a, \vec{r}^b$  обозначены абсолютные линейные и угловые скорости сфер  $A$  и  $B$ , а векторами  $\vec{U}(A), \vec{U}(B)$  – скорость невозмущенного потока жидкости в точках, занимаемых центрами сфер  $A$  и  $B$  соответственно. Линейные и угловые скорости сфер есть неизвестные функции вектора  $\vec{r} = \vec{x}_a - \vec{x}_b$  и параметра  $\varepsilon = a/r$ .

Уравнения движения частиц записываются в виде

$$\vec{F}_a^h + \vec{F}_a^m = 0, \quad \vec{F}_b^h + \vec{F}_b^m = 0,$$

$$\vec{T}_a^h + \vec{T}_a^m = 0, \quad \vec{T}_b^h + \vec{T}_b^m = 0.$$

Здесь  $\vec{F}_a^h, \vec{F}_b^h$  – гидродинамические силы,  $\vec{F}_a^m, \vec{F}_b^m$  – магнитные силы, а  $\vec{T}_a^h, \vec{T}_b^h$  – гидродинамические моменты сил,  $\vec{T}_a^m, \vec{T}_b^m$  – моменты сил, со стороны магнитного поля, действующие на частицы  $A$  и  $B$  соответственно.

**2. Решение.** Аналогично случаю, рассмотренному в [3], решение будем представлять, в силу линейности уравнений гидродинамики и граничных условий, как сумму решений нескольких задач. Их решение приведено в [3]. Вычисления дают следующий результат для сил и моментов, действующих на частицы



$$4\pi\eta a \{EE_{jk} \frac{r_j r_k r_i}{r^2} f_1 + \Delta EE_{jk} \frac{r_j r_k r_i}{r^2} f_2 + EE_{ij} r_j f_3 + \Delta EE_{ij} r_j A \varepsilon^5\} + F_i -$$

$$6\pi\eta a [U_i^{a//} (1 + \frac{9}{4} \varepsilon^2) - U_i^{b//} (\frac{3}{2} \varepsilon + \frac{19}{8} \varepsilon^3) + U_i^a \perp (1 + \frac{9}{16} \varepsilon^2) - U_i^b \perp (\frac{3}{4} \varepsilon +$$

$$\frac{59}{64} \varepsilon^3) + \omega_{ij}^b r_j \varepsilon^3] + F_{ai}^m = 0,$$

$$4\pi\eta a \{EE_{jk} \frac{r_j r_k r_i}{r^2} f_1 + \Delta EE_{jk} \frac{r_j r_k r_i}{r^2} (f_1 - f_2) + EE_{ij} r_j f_3 + \Delta EE_{ij} r_j \frac{27}{4} \varepsilon^5\} + F_i -$$

$$6\pi\eta a [U_i^{b//} (1 + \frac{9}{4} \varepsilon^2) - U_i^{a//} (\frac{3}{2} \varepsilon + \frac{19}{8} \varepsilon^3) + U_i^b \perp (1 + \frac{9}{16} \varepsilon^2) - U_i^a \perp (\frac{3}{4} \varepsilon + \frac{59}{64} \varepsilon^3) +$$

$$\omega_{ij}^a r_j \varepsilon^3] + F_{bi}^m = 0,$$

$$\varepsilon_{ijk} \pi \eta \alpha^3 [(E_{kl} + EE_{kl} + \Delta EE_{kl}) \frac{r_l r_j}{r^2} 20 \varepsilon^3 - (C_{jss} r_k - C_{kss} r_j) (\varepsilon^2 - \frac{3}{4} \varepsilon^4)] +$$

$$8\pi\eta \varepsilon_{ijk} \alpha^3 [U_k^a \perp \frac{r_j}{r^2} (\frac{3}{4} \varepsilon + \frac{27}{64} \varepsilon^3) - U_j^b \perp \frac{r_k}{r^2} (\frac{9}{16} \varepsilon^3 + \frac{273}{256} \varepsilon^4)] +$$

$$+ 4a^3 \pi \eta \varepsilon_{ijk} [\omega_{ij}^a + \omega_{ks}^b \frac{r_s r_j}{r^2} 3 \varepsilon^3] + T_{ai}^m = 0,$$

$$\varepsilon_{ijk} \pi \eta \alpha^3 [(E_{kl} + EE_{kl}) \frac{r_l r_j}{r^2} 20 \varepsilon^3 + (C_{jss} r_k - C_{kss} r_j) (\varepsilon^2 - \frac{3}{4} \varepsilon^4)] + 8\pi\eta \varepsilon_{ijk} \alpha^3 [U_k^b \perp \frac{r_j}{r^2} (\frac{3}{4} \varepsilon$$

$$+ \frac{27}{64} \varepsilon^3) - U_j^a \perp \frac{r_k}{r^2} (\frac{9}{16} \varepsilon^3 + \frac{273}{256} \varepsilon^4)] + 4a^3 \pi \eta \varepsilon_{ijk} [\omega_{kj}^b + \omega_{ks}^a \frac{r_s r_j}{r^2} 3 \varepsilon^3] + T_{bi}^m = 0.$$

Здесь введены следующие обозначения:  $\vec{U}^{a//}$ ,  $\vec{U}^{b//}$  - скорости поступательного движения частиц вдоль, а  $\vec{U}^{a\perp}$ ,  $\vec{U}^{b\perp}$  перпендикулярно вектору  $\vec{r}$ ; угловые скорости частиц  $\vec{\omega}^a$ ,  $\vec{\omega}^b$  относительно жидкости;

$$f_1 = \frac{15}{4} \varepsilon^3 + \frac{45}{8} \varepsilon^4 - \frac{25}{16} \varepsilon^5 + \frac{381}{32} \varepsilon^6, \quad f_2 = \frac{15}{4} \varepsilon^3 - \frac{25}{16} \varepsilon^5, \quad f_3 = 4\varepsilon^5 + \frac{27}{4} \varepsilon^6,$$

$$F_i = 4\pi\eta a [C_{ikk} \frac{a^2}{4} (2 - \frac{3}{2} \varepsilon + \frac{9}{8} \varepsilon^2 - \frac{19}{32} \varepsilon^3) + C_{jkk} \frac{a^2 r_j r_i}{r^2} (-\frac{1}{2} \varepsilon + \frac{33}{32} \varepsilon^2 -$$

$$\frac{9}{128} \varepsilon^3) - C_{ijk} \frac{a^2 r_k r_i}{r^2} \frac{9}{16} \varepsilon^3 - C_{jik} \frac{a^2 r_j r_k}{r^2} \frac{15}{4} \varepsilon^3 - C_{jkl} \frac{a^2 r_i r_j r_k r_l}{r^4} \frac{105}{16} \varepsilon^3].$$

Полученные алгебраические уравнения позволяют определить неизвестные скорости  $\bar{U}^{a//}$ ,  $\bar{U}^{b//}$ ,  $\bar{U}^{a\perp}$ ,  $\bar{U}^{b\perp}$ ,  $\bar{\omega}^a$ ,  $\bar{\omega}^b$ . Относительно друг друга частицы движутся с линейной скоростью, определяемой соотношением

$$V_i = U_i^b - U_i^a = \Omega_{ij} r_j + E_{ij} r_j (1 - B) + E_{jl} \frac{r_j r_l r_i}{r^2} (B - A) + [2C_{ijk} r_j^a r_k + C_{ijk} r_j r_k] + [EE_{ij} + \frac{1}{2} \Delta EE_{ij}] r_j (1 - B) + [EE_{jk} + \frac{1}{2} \Delta EE_{jk}] \frac{r_j r_k r_i}{r^2} (B - A) + F_{bi}^m - F_{ai}^m .$$

Здесь коэффициенты  $A$  и  $B$  равны:  $A = 5\varepsilon^5 - 8\varepsilon^5 + 25\varepsilon^6$ ,  $B = \frac{16}{3} \varepsilon^5$ .

Полученное выражение для относительной скорости частиц сводится к найденному в [3] в случае, когда  $F_{bi}^m - F_{ai}^m = 0$ , то есть на частицы действуют одинаковые силы со стороны магнитного поля. Это возможно, например, когда немагнитные частицы находятся в сильном неоднородном магнитном поле. Как известно, в этом случае на частицы действует сила, имеющая вид

$$\bar{F}_a^m = k_\mu \nabla H_0^2 + \bar{F}_{ab}, \quad \bar{F}_b^m = k_\mu \nabla H_0^2 + \bar{F}_{ba} .$$

Здесь  $k_\mu$  - коэффициент, учитывающий отличие магнитных проницаемостей жидкости и частиц,  $\bar{F}_{ab}$ ,  $\bar{F}_{ba}$  - силы взаимодействия частиц через магнитное поле. Если характерный размер  $L$  изменения градиента напряженности магнитного поля  $\nabla H_0^2$  много больше расстояния между частицами  $r$ :  $L \gg r$ , то можно считать с точностью до слагаемых порядка малости  $(r/L)$ , что  $\bar{F}_a^m = \bar{F}_b^m$ . В этом случае частицы качественно ведут себя так же, как и отсутствии магнитного поля, то есть стремятся расположиться в плоскости, проходящей через ось симметрии течения и на одинаковом расстоянии от этой оси.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мартынов С.И. Гидродинамическое взаимодействие частиц. Изв. РАН. МЖГ., 1998, №2. С.112-119.
2. Мартынов С.И. Взаимодействие частиц в суспензии. - Казань: Казанское математическое обществ. 1998. - 135 с.
3. Мартынов С.И. Взаимодействие частиц в течении с параболическим профилем скорости. Изв. РАН, МЖГ., 2000, №1. С.84-91.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ КАПЛИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ СРЕДАХ

Урбан О.С.

Ставропольский государственный университет  
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1 E-mail: [genphys@pm.stavsu.ru](mailto:genphys@pm.stavsu.ru)



Урбан Оксана Сергеевна окончила Ставропольский государственный университет в 2001 году, в настоящее время является аспиранткой кафедры общей физики СГУ. Автор 2 опубликованных работ

Интерес к исследованию движения капель жидкости в вязкой среде связан с проблемами физики аэрозолей, в частности с их движением в поле сил тяготения. В настоящей работе рассмотрено движение капли магнитной жидкости в магнитном поле, воздействие которого может приводить как к изменению формы капли, (что дает возможность изменять коэффициент сопротивления) так и к появлению дополнительной силы в случае неоднородного поля.

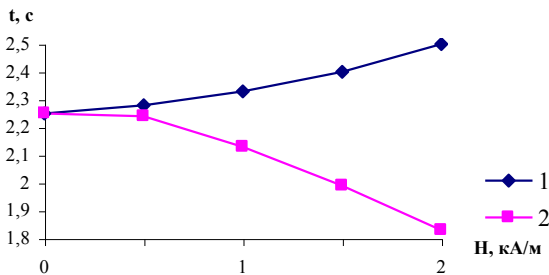


Рис.1.

Зависимость времени падения капли магнитной жидкости от напряженности магнитного поля

При исследовании движения капли в однородном магнитном поле, последнее создавалось с помощью кубической намагничивающей системы, сконструированной согласно [2]. Измерение времени падения капли проводилось с помощью фотодатчика и электронного секундомера с точностью до 0,01 секунды. На рис.1 представлены результаты исследования времени падения капли в воде от величины напряженности однородного поля в случае, когда маг-

нитное поле перпендикулярно силе тяжести (кривая 1) и параллельно силе тяжести (кривая 2).

Анализ представленных зависимостей позволяет заключить, что скорость капли в первом случае с увеличением напряженности поля уменьшается, тогда как во втором увеличивается. Очевидно, это связано с деформацией капли под воздействием магнитного поля, приводящей к изменению силы сопротивления, испытываемой ею при движении. Действительно, уравнение движения деформированной капли в вязкой среде может быть записано в виде:

$$gV(\rho - \rho_1) - 6\pi\eta RU = m \frac{dU}{dt}, \quad (1)$$

где  $\rho, V$  - плотность и объем капли соответственно;

$\rho_1, \eta$  - плотность и вязкость среды соответственно;

$U$  - скорость движения капли;

$R$  - радиус «эквивалентной» сферы.

Согласно [5] радиус «эквивалентной» сферы может быть определен в случае сплюснутого эллипсоида выражением:

$$R = \frac{4a\varphi}{3[\ln(2\varphi) + 1/2]}, \quad (2)$$

где  $\varphi = \frac{c}{a}, b = a$ .

И в случае вытянутого эллипсоида

$$R = \frac{2c\varphi}{3[\ln(2\varphi) - 1/2]}, \quad (3)$$

где  $\varphi = \frac{a}{c}, b = c; a, b, c$ , - полуоси.

Решение уравнения (1) дает для скорости движения деформированной капли выражение:

$$U = \frac{gV(\rho - \rho_1)}{6\pi\eta R} \left(1 - \exp\left(-\frac{6\pi\eta Rt}{m}\right)\right). \quad (4)$$

Использование результатов экспериментальных исследований и уравнения (1) позволяет определить радиус «эквивалентной» сферы

$$R_э = \frac{t^2 gV(\rho - \rho_1) - 2m\gamma}{12\pi\eta t}. \quad (5)$$

$t$  - время падения капли с высоты  $y$

Кроме того, возможен расчет зависимости радиуса «эквивалентной» сферы от напряженности поля с помощью формул (2) и (3), который, как и следовало ожидать, дает увеличение  $R_э$  в случае, когда магнитное поле направлено перпендикулярно направлению движения и уменьшение, когда

направление поля совпадает с вектором скорости. Сравнение экспериментально полученного значения радиуса «эквивалентной» сферы  $R_1$  с вычисленным по формуле (2) и (3)  $R_2$  показало, что во всех случаях  $R_1 > R_2$ , при этом  $(R_1 - R_2)$  увеличивается с повышением напряженности магнитного поля. Одной из причин этого является отклонение формы деформированной капли от эллипсоидальной при больших значениях напряженности поля, другой – необходимость учета возникновения течений внутри жидкой капли, перемещающейся в вязкой среде.

В случае движения капли в неоднородном магнитном поле, направленном перпендикулярно силе тяжести на нее кроме сил тяжести и трения действует пондеромоторная сила со стороны поля, направленная перпендикулярно скорости движения. В результате этого движение капли становится криволинейным. Отклонение капли от первоначального направления полета может быть рассчитано из уравнения движения, записанного в проекциях на ось  $x$ , совпадающей с горизонталью:

$$F_M - F_{\text{сопр}} = m \frac{dU_x}{dt}, \quad (6)$$

где  $F_M = MV \frac{\partial B}{\partial x}$  – сила, действующая на каплю со стороны неоднородного магнитного поля.

Решение уравнения (6) дает для отклонения капли магнитной жидкости в неоднородном поле за время  $t$  следующее выражение:

$$x = \frac{F_M}{6\pi\eta r} \left( t + \frac{m}{6\pi\eta r} \exp\left(-\frac{t6\pi\eta r}{m}\right) - \frac{m}{6\pi\eta r} \right). \quad (7)$$

Оказалось, что рассчитанное значение  $x$  с помощью (7) несколько превышает измеренное экспериментально, что, по-видимому, объясняется недостаточно точным расчетом силы сопротивления.

Кроме выше описанных исследований были проведены также исследования движения заряженной капли магнитной жидкости в воздушной среде при совместном действии неоднородного магнитного и однородного электрического полей. Неоднородное магнитное поле создавалось прямоугольной катушкой с размерами каркаса  $0,6 \times 0,15 \times 0,08$  м, а электрическое – двумя параллельными тонкими алюминиевыми пластинками, на которые подавалось постоянное напряжение. Регистрация движения капли осуществлялась с помощью луча лазера и фотодатчика. В отсутствии поля при прохождении капли через луч лазера на выходе фотодатчика наблюдается электрический импульс. При включении электрического поля, вследствие притяжения капли к одному из электродов, ее траектория становилась криволинейной и переставала пересекаться с лучом лазера. Это приводило к исчезновению электрического импульса, вызываемого фотодатчиком. При дополнительном включении магнитного поля можно было добиться компенсации действия электрического поля. В этом случае фотодатчик вновь начинал выдавать сигнал. При этом сила со

стороны магнитного поля  $F_M = MV \frac{\partial B}{\partial x}$  направлена противоположно силе

электрической  $F_{\mathcal{O}} = qE$ , что дает возможность в случае компенсации их действия определить величину заряда капли:

$$q = \frac{\chi HV}{E} \frac{\partial B}{\partial x}$$

При освещении капли ультрафиолетовым светом, вследствие уменьшения заряда капли, компенсация действия магнитной и электрической силы происходит при более низкой напряженности магнитного поля. Анализ результатов последних исследований позволяет сделать предположение о возможности совершенствования методики определения заряда электрона при применении в качестве заряженных частиц микрокапель магнитной жидкости.

В заключение автор выражает благодарность Ю.И. Диканскому за руководство настоящей работой.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беляев С.П., Никифорова Н.К., Смирнов В.В. Оптико-электронные методы изучения аэрозолей. – М.: Энергоиздат, 1981 г. – 230 стр.
2. Кифер И.И. Испытания ферромагнитных материалов. – Л.: Госэнергоиздат, 1962. – 544 с.
3. Тарг С.М. Краткий курс теоретической механики. – М.: Наука, 1998 г. – 415 стр.
4. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. - М.: Издательство АН СССР, 1955 г. – 351 стр.
5. Хаппель Дж. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – М.: Мир, 1976. – 630 с.

## УСТАНОВКИ ДЛЯ БЕСКОНТАКТНОГО ОМАГНИЧИВАНИЯ ВОДЫ В ПОТОКЕ

**Таранов М.А.**

Азово-черноморская государственная агроинженерная академия, (863-59) 34-855, E-mail achgaa @ zern. donrac. ru

**Кобеляцкий В.Г., Ковалева Г.Е.**

Ставропольский государственный аграрный университет, 355014, Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12.  
(865-2) 34-58-70, 34-72-33

Таранов Михаил Алексеевич окончил Азово-черноморский институт механизации сельского хозяйства в 1974 году по специальности инженер-электрик. Работает в АЧГАУ с 1978г. В 1985 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему «Электропривод оросительных насосных станций на базе асинхронных двигателей с полюспереключающимися обмотками». С 1986 г. доцент кафедры электрических машин и эксплуатации электрооборудования. В 1998г. избран профессором. В 2001 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктор сельскохозяйственных наук по теме «Повышение эффективности функциональных устройств в сельском хозяйстве». Имеет 88 научных публикаций, в том числе 6 книг (монографии, учебные пособия), 8 авторских свидетельств на изобретения. В настоящее время является ректором АЧГАУ и заведующим кафедрой электрических машин и эксплуатации электрооборудования. Награжден званием «Почетный работник образования РФ» и «Почетный энергетик Минтопэнерго РФ».

Стародубцева Галина Петровна окончила физико-математический факультет СГПИ. С 1975 г. Работает в СГСХА на кафедре физики. В 1988 г. Защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук по теме «Влияние предпосевной обработки семян в электрических полях на посевные качества и продуктивность подсолнечника». В 1989 г. Избрана доцентом кафедры физики, а с 1993 г.-зав. этой же кафедры в 1998 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени доктора с.х. наук по теме «Повышение посевных, урожайностных качеств семян и адаптивных свойств сельскохозяйственных культур», избрана профессором, имеет 136 публикаций, в том числе 131 статью и 3 уч. пособия под грифом Главного управления высших заведений министерства с.х. и продовольствия Р.Ф., 2 патента Р.Ф., 2 статьи в иностранных журналах. В настоящее время является зав. Каф. физики СГАУ и руководителем аккредитованной Учебно-научной испытательной лаборатории. Поощрялась грамотами министерства с.х. и правительства края.



Ковалева Галина Евгеньевна окончила ГПИ в 1989г. Работает в СГСХА с 1995г. С 2000г. соискатель СГСХА. Имеет 32 публикации, в том числе 31 статью. В настоящее время является ст. преп. Кафедры физики СГАУ.

Использование омагниченной воды в медицинских целях и в пищевой промышленности предъявляет особые требования к ее качеству, например, сохранение прежним химического состава ее после обработки, то есть, недопущение электролитической диссоциации[1]. Поэтому омагничивание воды в проточных и непроточных установках желательно проводить бесконтактным способом. В непроточных установках это требование выполняется за счет использования стеклянной или иной неметаллической тары [2].

При омагничивании воды, идущей на приготовление теста, желательно и в проточных установках исключить ее контакт с металлом полюсов, то есть проводить омагничивание так называемым бесконтактным методом. Из последних разработок нашей организации наиболее интересны установки трубчатого и дискового исполнения, допускающие регулировку рабочего зазора и времени воздействия магнитного поля на поток [3]. Обе установки выполнены для осуществления предложенного нами способа регулировки толщины слоя жидкости, идущей на омагничивание в потоке без вмешательства в него. Способ регулировки заключается в следующем: конструктивно предусматривается разбиение тракта водовода на кольцевые полости, отличающиеся объемом и толщиной слоя. А так же выполнение подвижным одного полюса в каждой паре чередующихся полюсов. Перемещением и фиксацией их положения над заданной полостью определяется толщина слоя в последовательном потоке тракта.

Конструкция трубчатой установки для омагничивания воды, с возможностью регулировки рабочего зазора без вмешательства в поток жидкости, обеспечивает легкую сборку, разборку, промывку и замену узлов. Трубчатая проточная установка содержит размещенные коаксиально: немагнитный трубопровод, намагничивающую катушку, трубчатый сердечник и цилиндрический магнитопровод, соединенный резьбой с торцевыми крышками, рис. 1. Сердечник выходит за пределы магнитопровода и выполнен с уступами одного направления на обоих концах. Торцевые крышки магнитопровода могут быть жестко связаны тягой с возможностью совместного перемещения при вращении. Сердечник соединяется с трубопроводом с натягом и установлен в нем так, что уступы сердечника образуют кольцевые рабочие зазоры с поверхностями торцевых крышек. При выставлении любой из предусмотренных величин зазора расстояние между чередующимися полюсами остается постоянным. Для обеспечения бесконтактного омагничивания воды конструкция установки предусматривает изоляцию жидкости от полюса фторопластовым водоводом. Изоляция другого полюса осуществляется покрытием его полимерным



материалом, например, тефлоном, [4,5]. Сталь сердечника и магнитопровода соединены между собой электрически и заземлены.

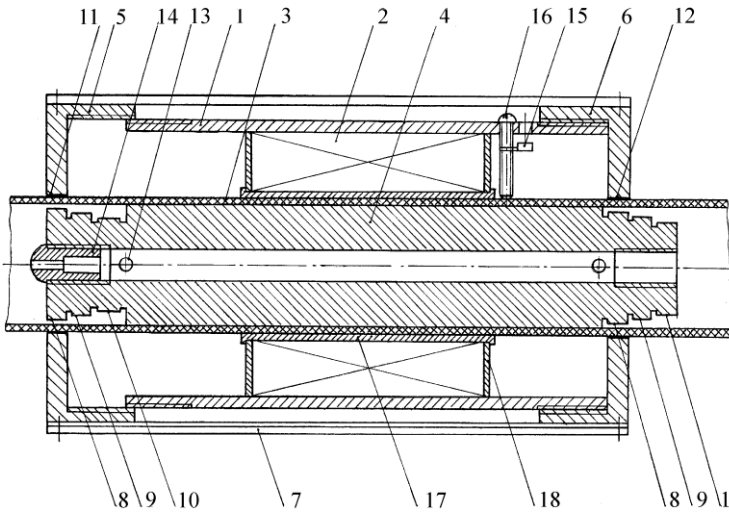


Рис. 1. Установка трубчатая водомагнивающая проточная, 1-цилиндрический магнитопровод, 2-намагнивающая катушка, 3- немагнитный трубопровод, 4- полый сердечник, 5, 6- торцевые крышки, 7- тяга, 8, 9, 10- ступени сердечника, 11, 12- поверхности сквозных отверстий торцевых крышек, 13- осевые отверстия, 14- заглушка, 15- штекерный разъем, 16- фиксирующий винт, 17- гильза катушки, 18- шека.

Заземление на рисунке условно не показано.

Жидкость, обрабатываемая в магнитном поле трубчатой проточной установки, движется перпендикулярно направлению силовых линий магнитного поля.

В отличие от других, в проточной трубчатой установке нагрев воды, из-за его незначительности, не является фактором, который нужно учитывать. Кроме того, снижена мощность активных потерь при заданном числе ампервитков. Установка позволяет непосредственно сравнить ее с прототипом, имеющем металлический водовод, изменением его материала.

Установка трубчатая водомагнивающая проточная активирует воду переменным электромагнитным полем (ПеЭМП) промышленной частоты на одной и двух парах полюсов, позволяет вести обработку воды электромагнитным полем постоянного тока, изменять соотношение воды, идущей на омагничивание, (используя заглушки с калиброванными отверстиями, закрывающие тракт полого сердечника), с потоком, не подвергающимся обработке. Установка может обрабатывать ПеЭМП семена и сыпучие материалы, для чего сердечник удаляется из катушки. Она имеет следующие преимущества по сравнению с известными установками:

- Предусмотрены три диапазона регулирования, позволяющие устанавливать различную толщину слоя жидкости в потоке.

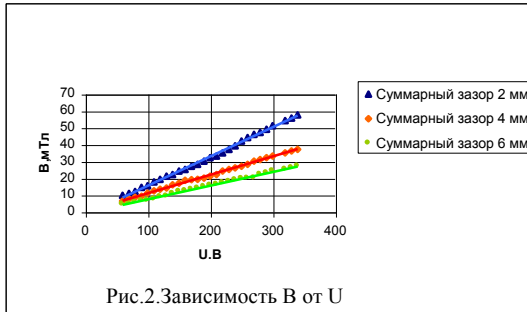
- Работает на переменном и постоянном токе.
- Работоспособно при любой ориентации в пространстве.
- Позволяет пропускать жидкость без обработки от входного патрубка к выходному и наоборот. Вход и выход установки взаимозаменяемы.
- Имеет малую потребляемую мощность.
- Позволяет вести омагничивание как одной, так и двумя парами чередующихся полюсов.
- При необходимости обрабатывает часть жидкости, проходящей через устройство.

Кроме регулировки толщины слоя жидкости, устройство может исполняться в вариантах, позволяющих изменять величину времени воздействия электромагнитного поля на поток за счет увеличения протяженности зоны обработки в 2–3 раза по сравнению с исходной. В сочетании с возможностью регулировки скорости потока, это позволяет расширить диапазон применяемых режимов обработки.

Расширение зоны воздействия поля на любом рабочем зазоре происходит за счет применения ферромагнитных концентраторов поля, выполненных в виде колец, одеваемых на ступени сердечника и водовод. Ферромагнитные концентраторы сразу после включения в цепь катушки устройства удерживаются на ступенях сердечника и магнитопровода магнитным потоком и не требуют фиксации.

На рис. 2. приведен график зависимости индукции от напряжения для трех величин кольцевых зазоров. Для толщины слоя жидкости 1 мм суммарный зазор между полюсами в магнитной системе равен 5 мм (в легенде указан суммарный зазор по жидкости). Первый и второй зазоры обеспечивают требуемый режим работы при величине напряжения 220 В, а третий требует применения регулятора напряжения. При переменном напряжении питания обмотки 220В в установленном тепловом режиме превышение температуры обмотки над окружающей средой составляет  $28^{\circ}\text{C}$ , сердечника –  $33,2^{\circ}\text{C}$ , а поверхности магнитопровода -  $13,5^{\circ}\text{C}$ . При подаче воды эти приращения значительно ниже.

Конструкция дисковой водоомагничивающей проточной установки собирается из нескольких одинаковых модулей, обмотки которых включаются с учетом получения чередующихся пар полюсов. Каждый модуль содержит 2 диска, входящие один в другой сторонами, образующими сердечник. Требуемое количество пар полюсов набирается насадкой дисков на фторопластовый водовод, внутренняя поверхность которого контактирует с обрабатываемой жидкостью.



Вода проходит по кольцевому зазору, образованному водоводом и фторопластовым сердечником, содержащим тонкие ферромагнитные разомкнутые кольца. Рабочий магнитный поток замыкается между полюсами модулей и ферромагнитными кольцами через слой жидкости, идущий на омагничивание.

### Выводы

1. Предложенные проточные установки позволяют вести бесконтактную магнитную обработку воды, применяемой в хлебопекарной промышленности, как на переменном токе, так и на постоянном практически без ограничения скорости потока в водоводах жилых и производственных помещений.
2. В обеих установках омагничивание жидкости проводится с изменением толщины слоя без вмешательства в общий поток без заметного ее разогрева и изменения химического состава.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Симонов, Н.М. Электроактивация водных растворов, применяемых в технологических процессах в АПК / Н.М. Симонов // Механизация и электрификация сельского хозяйства, 2000. -№ 5 –С. 31-32.
2. Ковалева, Г. Е. Устройства для электромагнитной обработки воды, применяемой в хлебопечении /Г.Е. Ковалева //Методы и технические средства повышения эффективности применения электроэнергии в сельском хозяйстве: Сб. науч. тр./СГАУ – Ставрополь, 2001.-С.95-100.
3. Кобеляцкий, В.Г. Способ регулирования величины слоя жидкости при омагничивании и устройство для его осуществления /В.Г. Кобеляцкий, Г.П. Стародубцева, Г.Е. Ковалева // Методы и технические средства повышения эффективности применения электроэнергии в сельском хозяйстве: Сб. науч. тр./СГАУ – Ставрополь, 2001.- С.135-138.
4. Горяйнов, А.В. Фторопласты в машиностроении /А.В. Горяйнов, Г.К. Божков, М.С. Тихонов - М.: Машиностроение, 1971.-233 с.
5. Применение полимерных материалов в качестве покрытий /С.В. Генель, В.А. Белый, В.Я. Булгаков, Г.А. Гехман – М.: Издательство Химия, 1968.-238 с.

# **ТЕПЛО- И МАССООБМЕН**

## РАССЛОЕНИЕ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**Гогосов В. В.**

Институт механики Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова  
119192, Москва, Мичуринский пр., 1, E-mail: gogosov@imec.msu.ru

**Симоновский А.Я.**

Ставропольский государственный университет  
355014, Ставрополь, ул. Пушкина, 1, E-mail: stavs@stavs.ru

**Зубенко Е.В.**

Ставропольский государственный аграрный университет  
355014, Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12, E-mail: mich\_kobozev@mail.ru



Гогосов Вадим Владимирович окончил в 1957 г. механико-математический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ). С 1957 по 1960 год аспирант Института механики АН СССР. В 1961 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата, а в 1973 году - доктора физико-математических наук. Тема кандидатской диссертации - "Распад произвольного разрыва в магнитной гидродинамике"; тема докторской диссертации - "Исследование течений многокомпонентных и многофазных сред в электромагнитных полях". С 1960 года работает в МГУ. Заведующий лабораторией физико-химической гидродинамики в Институте механики МГУ, профессор кафедры гидромеханики механико-математического факультета МГУ. Имеет более двухсот публикаций в отечественной и зарубежной печати.



Симоновский Александр Яковлевич окончил Ставропольский сельхозинститут в 1978 г. С 1985 по 1988 гг. соискатель кафедры гидромеханики МГУ. В 1999 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме «Проблемы тепло- и массопереноса в магнитных жидкостях». Опубликовал более 80 научных работ, в том числе более 30 статей, авторское свидетельство на изобретение, около 10 статей в иностранных журналах. В настоящее время профессор, заведующий кафедрой математического анализа Ставропольского государственного университета. Научно-исследовательская работа поощрялась грантами РФФИ №94-01-00402а, №96-01-01747, №99-01-01057



Зубенко Елена Васильевна в 1988 г. окончила Ставропольский сельскохозяйственный институт по специальности «механизация сельского хозяйства». Опубликовала 4 работы. В настоящее время работает старшим преподавателем кафедры технологии и сопротивления материалов Ставропольского государственного аграрного университета.

## Абстракт

Изучаются процессы, происходящие в капле магнитной жидкости при ее контакте с горячей поверхностью. Показано, что уже в первые секунды контакта магнитная жидкость в капле расслаивается. Вместо капли образуется сгусток гелеобразного намагничивающегося вещества, окруженный жидкой оболочкой. Поверхность сгустка покрыта трещинами. Со временем, жидкая оболочка испаряется, ширина и глубина трещин увеличиваются. Расположение трещин на поверхности сгустка и их размеры зависят от величины и направления магнитного поля. В каплях магнитных жидкостей другой природы структурирование происходит на поверхности капли в виде образования гелеобразного слоя-оболочки, окружающей каплю. Вид структурирования зависит от типа поверхностно-активного вещества, используемого при изготовлении магнитных жидкостей, и способа их синтеза.

Ключевые слова: магнитные жидкости, тепломассоперенос, структурирование

## 1. Введение

Изучаются явления, происходящие при нагревании капель магнитных жидкостей на горячей поверхности. Обнаружено, что при нагревании внутри капель происходит расслоение жидкостей, их структурирование и фазовые переходы. Вид структурирования и фазовых переходов зависит от типа поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых при изготовлении магнитных жидкостей, и способа синтеза магнитных жидкостей.

Так, внутри капель магнитных жидкостей одного типа, далее будем называть эти жидкости МЖ1, при нагревании образуется сгусток гелеобразного вещества, состоящего из магнитных частиц и поверхностно - активного вещества. Поверхность сгустка уже в первые секунды его образования покрыта трещинами. Магнитная жидкость другого типа, МЖ2, при нагревании также расслаивается. При этом сгустка внутри капли не образуется. Расслоившаяся часть магнитной жидкости собирается на поверхности капли в виде слоя - оболочки, окружающей каплю. Поверхность слоя - оболочки испещрена отверстиями от прорывающихся сквозь нее пузырьков пара.

## 2. Описание экспериментов.

Проводились следующие эксперименты. На нагретую поверхность из немагнитного материала падает капля магнитной жидкости. Проводилось наблюдение за поведением капли как без магнитного поля, так и при наличии горизонтального или вертикального относительно поверхности нагревателя однородного магнитного поля разной интенсивности. Для фиксирования отдельных моментов процесса испарения капля фотографировалась фотокамерой при виде сверху.

В экспериментах использовались 2 типа магнитных жидкостей МЖ1 и МЖ2 на водной основе, изготовленных по различным технологиям с использованием различных поверхностно-активных веществ. Одна жидкость, будем называть ее МЖ1, с плотностью  $1240 \text{ кг/м}^3$ , намагниченностью насыщения  $M_s$ , равной  $25 \text{ кА/м}$ , и содержанием объемной концентрации фазы магнитных частиц  $\varphi = 5,7\%$  и жидкость МЖ2 с плотностью  $1322 \text{ кг/м}^3$ , намагниченностью насыщения  $M_s = 20 \text{ кА/м}$  и содержанием объемной концентрации фазы магнитных частиц  $\varphi = 7,6\%$ . Указанные составы жидкостей считались концентрированными составами. Концентрированная магнитная жидкость МЖ1 разбавлялась водой без внесения стабилизатора в 2 раза, - 50% воды и 50% магнитной жидкости, и в 4 раза, - 75% воды и 25% магнитной жидкости - двух и четырехкратно разбавленные составы магнитной жидкости, соответственно.

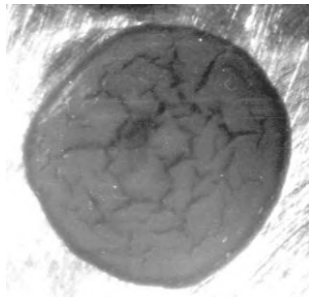
## 3. Поведение капель МЖ1 на поверхности нагревателя при различной его температуре без магнитного поля.

Концентрированная МЖ1 имеет цвет черной сажи. Это обстоятельство не позволяет наблюдать внутри капли концентрированной МЖ1 при ее нагреве каких-либо изменений не свойственных обычным жидкостям.

Эксперименты показали, что при температурах поверхности нагревателя порядка  $100^\circ\text{C}$  и выше в каплях двукратно и четырехкратно разбавленных МЖ1 происходит расслоение магнитной жидкости. Процесс расслоения существенно зависит от температуры поверхности нагревателя, концентрации магнитных частиц в жидкости, а также от величины и направления магнитного поля относительно поверхности капли.

Обнаружено, что при расслоении внутри капли разбавленных МЖ1 образуется сгусток, состоящий из гелеобразного вещества темно-коричневого цвета, окруженный слоем прозрачной жидкости и имеющий форму сплющенного шара. Фотография поверхности сгустка через несколько секунд после помещения четырехкратно разбавленной капли МЖ1 на поверхность нагревателя, нагретого до температуры  $T=110^\circ\text{C}$  без магнитного поля приведена на фиг.1, - темное круглое пятно в центре фотографии

В первые секунды пребывания капли на поверхности нагревателя на поверхности



Ри с.1

сгустка появляются тонкие, более темного цвета, по сравнению с цветом всей капли, змеевидного очертания полоски, которые при ближайшем рассмотрении оказываются трещинами древовидной формы хаотически, в отсутствие магнитного поля, расположенными на поверхности сгустка. По-видимому, можно говорить о переходе магнитной жидкости в гелеобразное или жидкокристаллическое состояние. С увеличением времени пребывания капли на поверхности нагревателя число трещин возрастает, а их глубина и ширина существенно увеличиваются. В местах образования темных полосок появляются глубокие разломы, с явно выраженными боковыми стенками, фотография на фиг.2, сделанной через десятки секунд после фотографии фиг.1.

Время пребывания капли, показанной на фиг.2, на нагретой поверхности несколько больше, чем время пребывания капли, показанной на фиг.1. В основном времена наблюдения за каплями, находящейся на нагретой поверхности, составляли от долей секунды до 60 секунд от начала попадания капли на поверхность нагревателя (некоторые наблюдения проводились до 20 минут). Заметим, что при временах испарения более 60 секунд в основном никаких заметных изменений с остатком испарившихся капель не происходило).

Темное пятно сгустка, видимое на фотографии фиг.1, зафиксировавшей состояние капли в первые доли секунды испарения, покрыто слоем прозрачной жидкости. Пленку прозрачной жидкости, являющейся оболочкой сгустка, начиная с момента его образования, можно различить по световым бликам, возникающим в результате отражения от нее света ламп на фотографии фиг.2.

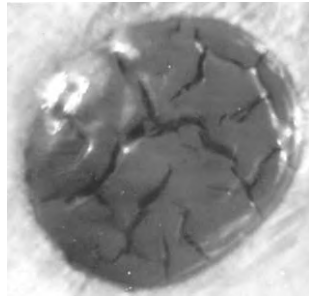


Рис.2

С течением времени прозрачная оболочка капли испаряется, а на месте испарившейся капли остается круглой формы темный осадок гелеобразного вещества, напоминающего густую смазку с очень большой вязкостью, фотография на фиг.2. Видно, что на поверхности капли в левой верхней части фотографии имеются яркие блики света, отраженного от жидкой прозрачной оболочки. Темные области на фотографии - гелеобразный осадок. В связи с тем, что капля на рис.2 испарялась более длительное время, мелкие трещины на поверхности капли стали более глубокими и широкими (превратились уже в глубокие разломы).

При контакте капли с поверхностью нагревателя вначале испаряется жидкая прозрачная оболочка капли. Одновременно с испарением жидкой оболочки увеличивается степень раскрытия трещин-разломов на ее поверхности. Затем испарение происходит уже с поверхности темной части сгустка, как с его гладких участков, так и с поверхности разломов, что, несомненно, сказывается на уменьшении времени испарения капель. К концу испарения осадок имеет консистенцию гелеобразной густой смазки. При температуре поверхности нагревателя, превышающей точку кипения магнитной жидкости, составляющую примерно 100°C, осадок состоит из загустевших пузырьчатых обра-



зований, похожих на застывшую пену. Фотография описанного осадка четырехкратно разбавленной МЖ1 в конце испарения приведена на фиг.3. Скопления пузырьков, застывших в сильно вязком гелеобразном осадке капли, говорит о возникновении пузырькового кипения в придонной части капли, вследствие того, что температура нагревателя была выше точки кипения магнитной жидкости

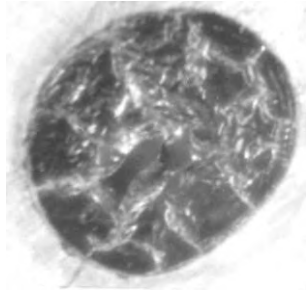


Рис.3

Пузырчатые загустевшие образования, видные на поверхности капли на фиг.3 в виде светлых пятен, при испарении, без включения магнитного поля, хаотически распределены по поверхности сгустка и далее со временем практически не изменяют вида и консистенции.

В магнитном поле своего направление застывших пузырящихся структур - гребней существенно зависит от направления и величины приложенного внешнего магнитного поля. Светлый вид пятен объясняется многократным отражением света от тонких стенок пузырьковых структур.

При падении капли МЖ1 на ту же поверхность, нагретую до температуры  $T=130-135^{\circ}\text{C}$ , процесс расслоения отличается от происходящего при температуре  $110^{\circ}\text{C}$ . В этом случае при соприкосновении с поверхностью магнитная жидкость в капле практически мгновенно расслаивается с образованием двух фракций - прозрачной жидкой оболочки, внутри которой возникает в два-три раза меньший, чем при температуре, равной  $110^{\circ}\text{C}$ , сгусток темного цвета. Этот процесс происходит почти взрывообразно. Объем воды, окружающей сгусток, при  $T=130-135^{\circ}\text{C}$  был существенно больше объема, выделяющегося при  $T=110^{\circ}\text{C}$ .

При температуре нагревателя, равной  $110^{\circ}\text{C}$  жидкая прозрачная оболочка испаряется заметное время. При температурах  $T=130-135^{\circ}\text{C}$  этот процесс происходит почти мгновенно. Жидкая прозрачная водяная оболочка взрывообразно закипает, при этом из нее наружу выбрасывается сгусток на расстоянии в несколько сантиметров от места испарения основной массы жидкости. Сгусток имеет пористую структуру и бесформенные очертания. Трещины на поверхности маленького сгустка не образуются.

Сгусток, снятый с поверхности нагревателя, взаимодействует с магнитным полем - легко притягивается к поднесенному магниту. В тоже время, из-за большой вязкости сгусток с трудом перемещается по поверхности нагревателя под действием магнита. При температуре порядка и выше  $170^{\circ}\text{C}$  капля при контакте с горячей поверхностью мгновенно с нее скатывается.

По-видимому, в МЖ1 при ее нагревании происходят процессы аналогичные процессам, происходящим в мицеллярных дисперсиях поверхностно-активного вещества - образование геля. Однако, молекулы поверхностно-активного вещества в магнитных жидкостях связаны с диспергированными в них магнитными частицами. Поэтому, образующиеся мицеллы и гель состоят не только из молекул ПАВ, но и из магнитных частиц.

4. Поведение капель МЖ1 на поверхности нагревателя в приложенном однородном горизонтальном магнитном поле

Расположение трещин на поверхности сгустка и их структура существенно зависят от направления магнитного поля относительно поверхности нагревателя, а, следовательно, относительно поверхности капли. На рис.4 приведена фотография поверхности капли четырехкратно разбавленной МЖ1 в начальный период контакта с поверхностью, нагретой до  $T=110^{\circ}\text{C}$ . Вектор горизонтального магнитного поля на фотографии фиг.4 располагается в плоскости рисунка и направлен слева направо. Напряженность магнитного поля равнялась 10 кА/м. Округлое темное пятно в центре фиг.4 – сгусток, образовавшийся в капле магнитной жидкости.. На поверхности образовавшегося внутри капли сгустка видны извилистые темные полосы с явно выраженным направлением, перпендикулярным к направлению приложенного горизонтального магнитного поля. Полоски представляют собой трещины, ориентированные перпендикулярно к направлению магнитного поля. С течением времени ширина раскрытия трещин увеличивается. Как и в случае без магнитного поля, сгусток также окружен прозрачной жидкой оболочкой, испаряющейся в первую очередь. При испарении жидкой оболочки происходит одновременное увеличение ширины раскрытия трещин.

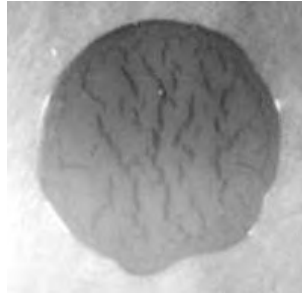


Рис.4

Параллельные трещины разрастаются, значительно увеличивая суммарную поверхность испарения, что приводит, как показывают эксперименты, к уменьшению времени испарения капель в горизонтальном магнитном поле. По-видимому, трещины в этом случае образуются не только под действием силы тяжести, но и под действием магнитных напряжений, вытягивающих каплю в направлении приложенного магнитного поля.

В конце испарения на стенке нагревателя остаются светлые полосы загустевших пузырчатых образований, причина появления которых уже была объяснена выше. На фиг.5 приведена фотография высоко консистентного существенно загустевшего в магнитном поле 10 кА/м осадка четырехкратно разбавленной МЖ1. Видно, что в отличие от хаотического расположения загустевших пузырчатых образований при испарении капли без магнитного поля, при наличии поля пузырчатые образования довольно отчетливо ориентированы в направлении перпендикулярном полю.. Снимок сделан примерно через 60 секунд после начала охлаждения. Дальнейшее пребывание остатка капли на



Рис.5

поверхности нагревателя не приводило к существенным изменениям размеров и консистенции осадка.

Следует отметить, что величина приложенного магнитного поля значительно влияет на время испарения капли разбавленной МЖ1. При этом просматривается связь между временем испарения капли и размерами трещин на поверхности образовавшегося в капле сгустка. Существует интервал напряженности горизонтально магнитного поля от 5 до 10 кА/м, при котором испарение капель четырехкратно разбавленной МЖ1 происходит наиболее быстро. Наблюдения за поведением трещин на поверхности сгустка показали, что размер трещин в этом интервале магнитных полей имеет наибольшую величину раскрытия.

На фиг.6 для примера приведена фотография капли четырехкратно разбавленной МЖ1 в начальный период испарения. Видно, что в горизонтальном магнитном поле напряженностью 7 кА/м в средней части капли образуется глубокий разлом, ориентированный перпендикулярно приложенному магнитному полю. При этом увеличивается площадь поверхности испарения капли, что и приводит к значительному уменьшению времени ее испарения. Как при меньших, так и при больших значениях напряженности горизонтального магнитного поля трещины и расколы на поверхности капли имеют значительно меньшие размеры. Уменьшая таким образом площадь поверхности испарения капли путем увеличения или уменьшения интенсивности магнитного поля, можно увеличивать время испарения капель по сравнению со временем испарения их в поле 7 кА/м.

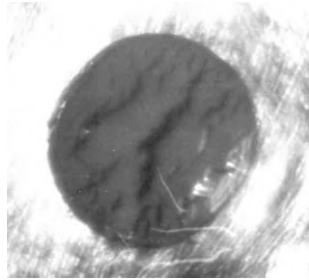


Рис.6

### 5. Поведение капель МЖ1 на поверхности нагревателя в однородном вертикальном магнитном поле

Вертикально направленное по отношению к поверхности нагревателя однородное внешнее магнитное поле, как показали наблюдения, также значительно влияет на процессы расслоения магнитной жидкости в капле и на время испарения капель МЖ1. Однако, происходящие явления заметно отличаются от характера их поведения в горизонтальном магнитном поле. На фиг.7 приведена фотография четырехкратно разбавленной МЖ1 в начальный период испарения в однородном вертикальном магнитном поле. Силовые линии магнитного поля перпендикулярны поверхности фотографии. Напряженность магнитного поля составляла 10 кА/м. Сгусток на фотографии занимает центральную часть рисунка, имея более темный цветовой оттенок и форму округлого вида, за пределами которой видна более светлая поверхность нагревателя.

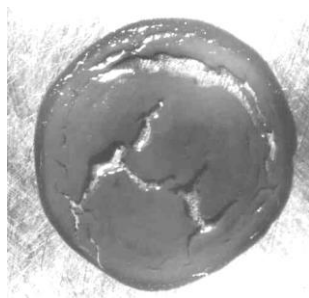


Рис.7

Трещины-разломы на поверхности сгустка, изображенного на фотографии фиг.7, в основном повторяющие округлую форму капли и сгустка, хорошо видны на поверхности. Как следует из того же рисунка трещины-разломы имеют случайный неориентированный характер. Однако, многократные наблюдения показывают хорошую воспроизводимость округлой формы трещин-разломов поверхности сгустка МЖ1. По-видимому, такая форма трещин обусловлена действием магнитных напряжений, стремящихся вытянуть каплю в направлении вертикального магнитного поля.

На рис.8 приведена фотография только что описанного остатка испарившихся капли и сгустка четырехкратно разбавленной МЖ1. На фотографии видна неровная поверхность остатка сгустка, в центральной части которого имеется углубление в виде кратера, дном которого является поверхность нагревателя. Края кратера на фиг.7 окружены невысокими загустевшими пузырчатыми образованиями. Загустевшие пузырчатые образования, получающиеся в конце испарения сгустка при температуре поверхности нагревателя, равной 110°С, как указывалось выше, возникают и в отсутствие поля. При наличии магнитного поля форма верхней видимой части поверхности сгустка после испарения может быть различной при одной и той же величине и направлении магнитного поля.

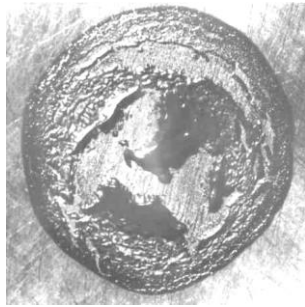


Рис.8

Для примера на фиг.9 приведена фотография поверхности сгустка, когда в результате испарения на его поверхности возникают гребенчатые образования в виде светлых концентрических окружностей. Эти образования представляют собой скопления пузырьков, находящихся в загустевшей сильно вязкой среде, в целом похожей на застывшую пену. Светлые кольца на фотографии фиг.9 возникают в результате многократного отражения света от тонких стенок застывших пузырьков, образующих гребенчатые структуры.

Наличие пузырьков, как уже ранее объяснялось, связано с более высокой температурой поверхности нагревателя, по сравнению с температуры кипения магнитной жидкости, что приводит к пузырьковому кипению в придонном слое сгустка. Сгусток на фиг.9 окружена светлым фоном поверхности нагревателя.

В экспериментах, проводившихся как в горизонтальном, так и в вертикальном магнитном поле, поле существенно влияет на время испарения капель. Такое влияние, по-видимому, связано с появлением трещин на поверхности сгустка и увеличением суммарной площади поверхности испарения.

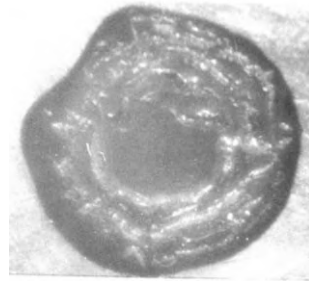


Рис. 9

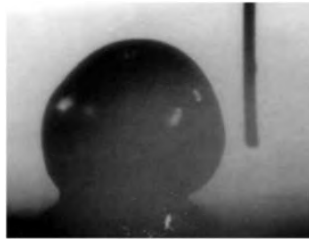
### 5. Структурообразование в МЖ2.

В МЖ2 образования сгустка и смятых оболочек внутри нагреваемой капли не происходит. По-видимому, это можно объяснить тем, что при изготовлении МЖ1 и МЖ2 использовались разные технологии и различные ПАВ.

Интересной особенностью поведения капель концентрированной МЖ2, технология приготовления которой, как указывалось выше, отличается от технологии изготовления МЖ1, является ее поведение в интервале температур поверхности нагревателя от  $175^{\circ}\text{C}$  до  $600^{\circ}\text{C}$ . На рис.10а-г приведены фотографии испаряющейся капли жидкости МЖ2 при виде сбоку. В начальный период испарения капля имеет форму близкую к шарообразной и придонной частью прилипает к поверхности нагревателя, фиг.10а.



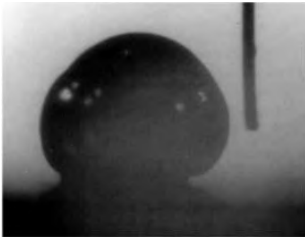
Фиг.10а



Фиг.10б

Вертикальная темная полоска рядом с каплей на photographиях – штырь, диаметром 0,25 мм, установленный для определения размеров капли.

Испарение происходит не только со свободной поверхности капли, но и внутрь объема капли от ее поверхности, контактирующей с поверхностью нагревателя. При этом в объеме капли образуются пузырьки пара. Это приводит к увеличению диаметра капли в 1,5-2 раза, фиг.10б. В последующие моменты времени в результате испарения размер капли начинает уменьшаться, фиг.10в.



Фиг.10в



Фиг.10г

По окончании испарения на поверхности нагревателя вместо капли остается осадок, имеющий вид смятой сферической оболочки, фиг.10г.

По-видимому, оболочка возникла при испарении капли, в процессе которого на ее поверхности образовался спекшийся слой расщепившихся магнитных частиц и остатка поверхностно - активного вещества. Препарирование

остатка капли тонким лезвием показывает, что в конце испарения она представляет собой полую тонкостенную оболочку, испещренную дырочками – местами выхода формирующихся пузырьков пара через поверхность оболочки. В вертикальном магнитном поле капля МЖ2 вытягивается вверх вдоль поля.

Выражаем благодарность РФФИ за поддержку работы, грант № 02-01-00694.

## СТРУКТУРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ В ТОНКОМ СЛОЕ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

Диканский Ю. И., Нечаева О. А.

Ставропольский государственный университет  
355009 Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;  
E-mail: genphys@pm.stavsu.ru

Ранее в [1,2] сообщалось о структурных превращениях и развитии электрогидродинамической неустойчивости под воздействием электрического поля в магнитной жидкости с микрокапельными агрегатами, в работах [3,4] обнаружено также и формирование новых структурных образований в тонких слоях первоначально “однородных” магнитных жидкостей в результате действия электрического поля. В настоящей работе приведены результаты исследования возникновения и трансформации структурной решетки в магнитном коллоиде (МК) при совместном действии электрического и магнитного полей в широком температурном интервале.

Для изучения возникновения новой, более концентрированной фазы, а также трансформации ее структуры под воздействием различных факторов использовалось явление дифракционного рассеяния луча гелий-неонового лазера, направленного перпендикулярно тонкому слою магнитной жидкости, заключенному между двумя стеклянными пластинами с прозрачным токопроводящим покрытием. В качестве объекта исследования использовалась магнитная жидкость на основе керосина с магнетитовыми частицами и олеиновой кислотой в качестве стабилизатора.

Действие постоянного электрического поля, направленного вдоль лазерно-

го луча перпендикулярно плоскости слоя первоначально однородной магнитной жидкости, приводит при некотором пороговом значении напряжения  $U_p$  к интенсивному росту светорассеяния, обусловленного возникновением при этих условиях агрегативных образований.

При повышении температуры от 20 до 70°C первоначально происходит снижение порогового значения напряжения  $U_p$  электрического поля, соответствующего началу интенсивного роста светорассеяния, при дальнейшем повышении температуры  $U_p$  начинает увеличиваться (рис.1). Дополнительное воздействие магнитного поля приводит к уменьшению

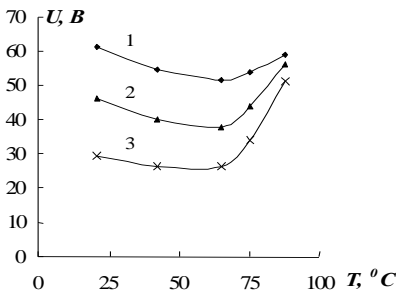


Рис. 1. Зависимость напряжения, соответствующего возникновению структурной решетки, от температуры при различных значениях напряженности магнитного поля H: 1 - 0, 2 - 1,7 кА/м, 3 - 3,5 кА/м.

$U_p$ , которое наиболее существенно при совпадении направлений напряженностей электрического и магнитного полей (рис.2).

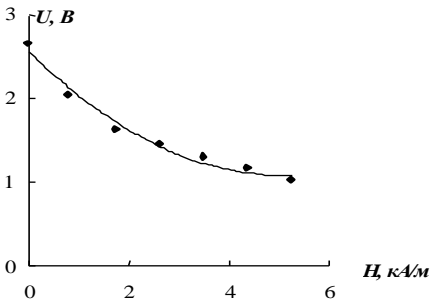


Рис. 2. Зависимость напряжения, соответствующего возникновению структурной решетки, от напряженности магнитного поля.

несколько дифракционных колец, диаметр которых увеличивается при повышении напряжения на ячейке. При достижении некоторого, критического значения напряженности электрического поля в образце развиваются электрогидродинамические вихревые течения (описание которых ранее приводилось в [5]), в результате чего лабиринты приобретают подвижность и в дальнейшем разрушаются. Оказалось, что регулирование размерным параметром лабиринтной структуры, полученной в электрическом поле возможно и с помощью дополнительного воздействия магнитным полем. На рис.3 представлены фотографии лабиринтной структуры, когда магнитное поле отсутствует (а), и в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости слоя магнитной жидкости (вдоль вектора напряженности электрического поля) при напряженности  $H = 1,6$  кА/м. Дифракционная картина в этом случае также представляет собой дифракционное кольцо (рис.3в), диаметр которого зависит от величины напряженности магнитного поля. Так при увеличении напряженности магнитного поля от 1,6 до 7 кА/м диаметр кольца, полученного на экране, удаленном от слоя магнитной жидкости на расстоянии 1 м увеличивается от 30 до 35 мм.



а

б

в

Рис. 3 Структурная решетка, образованная в электрическом поле (а), при совместном действии электрического и магнитного полей (б) и дифракция света на ней (в).

Наблюдения в оптический микроскоп показали, что в результате действия электрического поля первоначально происходит образование системы микрокапельных агрегатов, которая при дальнейшем повышении напряженности электрического поля трансформируется в лабиринтную структуру. При этом размерный параметр лабиринтной решетки уменьшается при увеличении напряжения на электродах ячейки. Дифракционная картина, наблюдаемая в этом случае представляет собой одно, или



Следует отметить, что характер образующейся в электрическом поле структурной решетки существенно зависит от расположения плоскости ячейки относительно направления силы тяжести. Так, при изменении положения плоскости слоя магнитной жидкости от горизонтального к вертикальному первоначально вместо лабиринтной происходит образование полосовой структуры, иногда с редко расположенными перемычками между длинными, параллельными полосовыми агрегатами (рис.4а). Дифракционная картина представляет в этом случае картину, аналогичную получаемой с помощью полосовой дифракционной решетки. Расчеты периода структурной решетки при использовании условия дифракционного максимума  $d \sin \varphi = k\lambda$  дали значение, близкое к измеренному с помощью оптического микроскопа при использовании объект-микрометра. Увеличение электрического поля приводит сначала к появлению перемычек между полосовыми образованиями, а затем и к трансформации в лабиринтную структурную решетку (рис.4): а) –  $U = 2,3$  В, б) –  $U = 5,1$  В, в) –  $U = 6,4$  В.



Рис.4 Трансформация полосовой структуры в лабиринтную при увеличении электрического поля: а) –  $U = 2,3$  В, б) –  $U = 5,1$  В, в) –  $U = 6,4$  В.

К аналогичному результату приводит и повышение температуры; так при достижении температуры  $80^{\circ}\text{C}$  первоначально образовавшаяся полосовая структура (при  $U = 2,3$  В) трансформируется в лабиринтную. Трансформация полосовой структурной решетки, образовавшейся при комнатных температурах при вертикальном расположении плоскости ячейки в лабиринтную, наблюдается также при дополнительном воздействии на нее магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскости ячейки, а при достаточно больших напряженностях магнитного поля размер лабиринтов настолько уменьшается, что структурная решетка становится близкой к гексагональной. Отметим, что дифракционная картина в случае действия магнитного поля всегда представляет собой дифракционное кольцо.

Образование структурной решетки при воздействии электрического поля происходит в течение некоторого характерного времени, определяемого кинетикой процесса (около 0,1 с). Вследствие этого, в переменном электрическом поле частотой выше нескольких единиц Гц эффектов, описанных выше, не наблюдается. Однако, положение существенно изменяется при использовании в качестве исследуемой среды магнитной жидкости, предварительно расслоенной на сильно- и слабоконцентрированную фазы. Такое расслоение осуществлялось путем добавления в магнитную жидкость на основе керосина

специально подобранного коагулятора – минерального масла. В этом случае сильноконцентрированная фаза представляла собой хорошо развитую систему микрокапельных агрегатов [6]. При помещении такой среды в переменное электрическое поле (с частотой 20 – 200 Гц) с величиной амплитудного напряжения не превышающей 5В, благодаря развивающимся в ней электрогидродинамическим течениям, на поверхности слоя наблюдается устойчивая сотовая структура. Дополнительное воздействие магнитного поля, направленного вдоль плоскости слоя, приводит к формированию на границах сот высококонцентрированной фазы с последующей трансформацией их в полосовую структурную решетку (рис.5а), период которой возможно регулировать изменением напряженности электрического поля. Достаточно хорошая регулярность такой структурной решетки позволяет получать при пропускании через нее луча лазера дифракционную картину содержащую несколько дифракционных максимумов (рис.5б). Расчет периода дифракционной решетки в этом случае дал значение 6,5 мкм, которое хорошо согласуется с измеренным посредством наблюдений в оптический микроскоп.

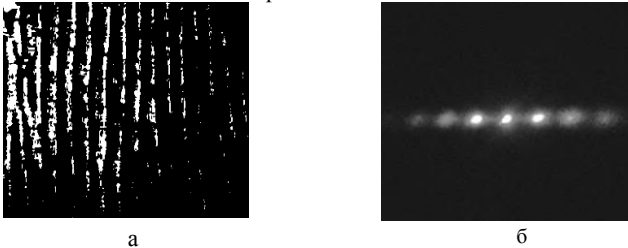


Рис.5 Полосовая структура, наблюдающаяся при одновременном действии на тонкий слой магнитной жидкости переменного электрического ( $\nu = 50$  Гц) и перпендикулярно направленного ему постоянного магнитного поля (а); б - дифракция света на полученной структурной решетке

При увеличении напряженности электрического поля (в отсутствие магнитного) при некотором его значении в двухфазной магнитной жидкости развивается электрогидродинамическая неустойчивость, лимитируемая процессами релаксации заряда, накапливаемого на границах фаз, а также формой структурных образований из концентрированной фазы [2]. В результате этого в тонком слое такой среды наблюдаются характерные для вихревой неустойчивости ячейки Бенара. Дифракционная картина, наблюдаемая в этом случае представляет собой дифракционное кольцо. Увеличение частоты электрического поля до 2кГц приводит к прекращению вихревых течений и формированию лабиринтной структуры, имеющей несколько иной характер, чем в случае действия на первоначально однородную МЖ постоянного электрического поля (рис.6а). При дальнейшем увеличении частоты электрического поля лабиринтная структурная сетка трансформируется в упорядоченную систему микрокапельных образований (рис.6б).

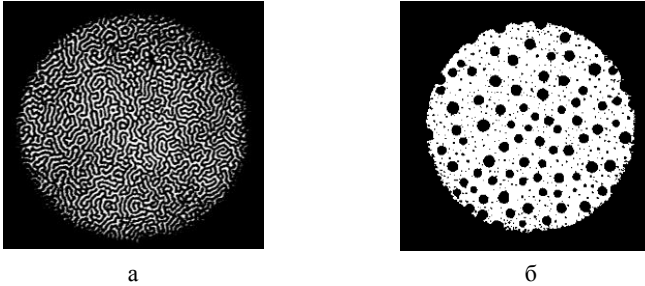


Рис.6 Структурная решетка, образованная в тонком слое магнитной жидкости в переменном электрическом поле: а –  $\nu = 2$  кГц, б –  $\nu = 10$  кГц

Отметим, что действие магнитного поля (перпендикулярного плоскости слоя жидкости) приводит сначала к уменьшению характерного размера лабиринтов, а затем к превращению лабиринтной решетки в гексагональную. Напротив, такое же воздействие магнитного поля на полученную при высоких частотах электрического поля систему микрокапель может приводить к возникновению из них лабиринтов.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволяют заключить, что действие электрического поля приводит к появлению в тонком слое магнитной жидкости новой, более концентрированной фазы. Ее образование может быть связано в первую очередь с созданием зон повышенной концентрации дисперсных частиц за счет их электрофоретической миграции к электродам, а также с непосредственным влиянием электрического поля на устойчивость коллоидных систем к агрегированию. При этом, зародышами новой фазы по-видимому являются микрокапли, которые сразу после достижения ими устойчивости объединяются в структурную решетку, которая в дальнейшем может трансформироваться под действием электрического или магнитного полей. Формирование регулярных структурных решеток возможно также при воздействии электрического и магнитного поля на магнитную жидкость, предварительно расслоенную на сильно- и слабоконцентрированные фазы. При этом большее упорядочение в этом случае достигается при использовании совместно с переменным электрическим магнитного поля.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Dikansky Yu. I., Shatsky V.P.* Elektrohydrodynamics of magnetic emulsions and diffraction light scattering.// Fifteen international conference on magnetic fluids. Riga. 1988. P. 99-100.
2. *Диканский Ю.И., Цеберс А.О., Шацкий В.П.* Свойства магнитных эмульсий в электрическом и магнитном полях.// Магнитная гидродинамика. - 1990. №1. С.32-38.
3. *Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Морозова Т.Ф.* Электрокинетические свойства тонкого слоя магнитной жидкости.// Материалы 8-й Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. Плес. 1998. С. 40-42.

4. *Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Морозова Т.Ф.* Кинетика электрических и оптических свойств тонкого слоя магнитной жидкости.// Сб. научных трудов, серия "физико-химическая". Сев.кав.ГТУ. Ставрополь. 1999. С.36-40.
5. *Чеканов В.В.* Интерференция света в тонкой пленке на границе с магнитной жидкостью.// Тезисы докладов Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. М.: МГУ. 1998. Т.2.С.128-129.
6. *Диканский Ю.И., Полихрониди Н.Г., Балабанов К.А.* Магнитная восприимчивость магнитной жидкости с микрокапельной структурой.// Магнитная гидродинамика. 1988. №2. С.87-91.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООБМЕНА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЕСТЕСТВЕННОКОНВЕКТИВНЫХ И ЭГД ПОТОКОВ

**А.А. Попов, А.Ф. Шаталов, В.М. Кожевников**

Северо-Кавказский государственный технический университет  
355029, г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, Факс: (8652)95-68-08;

E-mail: kvm@stv.runnet.ru

	<p>Попов Алексей Андреевич окончил Северо-Кавказский государственный университет в 1999 году. Занимается изучением магнитных жидкостей с 1996 года. С 2000 года аспирант. Автор 15 научных публикаций. Область научных интересов теплообмен в магнитных и диэлектрических жидкостях.</p>
	<p>Шаталов Андрей Фёдорович окончил Ставропольский государственный педагогический институт в 1983 году. С 1989 года аспирант кафедры теоретической физики СГПИ. В 1994 г. защитил кандидатскую диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. С 1985 года работает в СевКавГТУ, в 1998 году избран доцентом кафедры ТОЭ. Имеет 43 научных публикаций. В настоящее время доцент кафедры ТОЭ СевКавГТУ. Область научных интересов теплообмен в магнитных коллоидах.</p>
	<p>Кожевников Владимир Михайлович окончил Николаевский кораблестроительный институт. Защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата технических наук в 1986 году. Работает в СевКавГТУ с 1987 года. С 1997 года заведующий кафедрой ТОЭ СевКавГТУ. В 1999 году защитил диссертацию на соискание учёной степени доктора технических наук, в 2000 году присвоено учёное звание профессор. В настоящее время заведующий кафедрой ТОЭ, д.т.н., профессор в СевКавГТУ. Автор более 100 научных работ. Область научных интересов – магнитные жидкости.</p>

Эффективность охлаждения определяется полем скоростей теплоносителя, который находится под действием массовых сил, а в электрическом поле еще под действием пондеромоторных сил [1]. Наличине двух сил приводит к сложному движению, и коэффициент теплоотдачи окажется зависящим от величины электрического поля и от расположения охлаждаемой поверхности в пространстве.

В настоящей работе найдена зависимость интегрального коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  от межэлектродного напряжения  $U$  и расстояния  $d$  при различных положениях плоского нагревателя по отношению к вектору массовых сил. Для создания электроконвективного движения использовался игольчатый электрод диаметром 0.15мм, перпендикулярный нагретой поверхности - грани

прямоугольной ячейки размерами 35×25×28 мм, в опытах заполняемая трансформаторным маслом. Тепло отводилось в окружающую среду с противоположной грани. Методом сеток получена для статического случая величина осевого градиента электрического поля. Так при напряжении  $U=14$  кВ и межэлектродном расстоянии  $d=20$  мм: у острия иглы –  $4.2 \cdot 10^{10}$  В/м<sup>2</sup>, на расстоянии 3 мм от острия –  $1.3 \cdot 10^8$  В/м<sup>2</sup>, на расстоянии 10 мм –  $1.7 \cdot 10^7$  В/м<sup>2</sup>, на расстоянии 20 мм –  $1.1 \cdot 10^6$  В/м<sup>2</sup>. Тепловые измерения и анализ погрешностей проведен по методикам [2].

При горизонтальном расположении нагретой поверхности под иглой начиная с 2 кВ коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  увеличивается вместе с межэлектродным напряжением  $U$  (рис.1) при  $d=3$  мм зависимость  $\alpha(U)$  дается выражением:

$$\alpha = 210 + 2.8 \cdot 10^{-5} \cdot (U - 2 \cdot 10^3)^{2.0}$$

вплоть до 5 кВ после чего зависимость ослабевает и при  $U$  более 5кВ наблюдается участок «насыщения», где коэффициент теплоотдачи не меняется с увеличением  $U$ . При  $d=10$  мм зависимость дается выражением:

$$\alpha = 210 + 5.2 \cdot 10^{-4} \cdot (U - 2 \cdot 10^3)^{1.5}$$

вплоть до 8 кВ, далее также сменяющимся участком насыщения, а при  $d=20$  мм:

$$\alpha = 210 + 7.4 \cdot 10^{-2} \cdot (U - 2 \cdot 10^3)$$

до 14 кВ, то есть зависимость  $\alpha$  становится линейной функцией межэлектродного напряжения. Таким образом, общая закономерность в указанной системе подчиняется соотношению вида:

$$\alpha = \alpha_0 + A \cdot (U - U_0)^n, \quad (1)$$

где  $\alpha_0$  – коэффициент теплоотдачи при естественной конвекции,  $A$  – константа определяемая межэлектродным расстоянием и тепловым потоком,  $U_0$  – пороговое напряжение, при котором фиксируется рост теплоотдачи,  $n$  – показатель степени зависящий от межэлектродного расстояния.

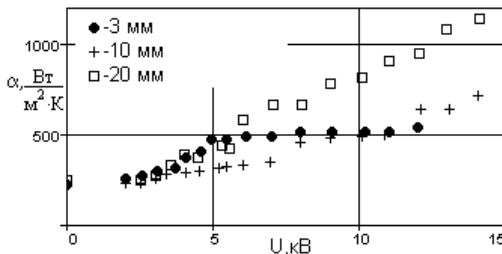


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплоотдачи при тепловом потоке  $q=2.35$  кВт/м<sup>2</sup> от межэлектродного напряжения, при различном межэлектродном расстоянии.

Результаты приведенных зависимостей коэффициента теплоотдачи от межэлектродного расстояния  $d$  и напряжения  $U$  обусловлены особенностями

формирования ЭГД потоков [3,4]. Так, у иглы образуется вихревой поток идущий от острия вдоль ее оси, а по краям напротив к острию, размер его в осевом направлении  $L=1.2 \cdot 10^{-6} \cdot k \cdot U$ , где  $k \in [1;8]$ , в радиальном –  $S=1.2 \cdot L$  [4]. Так как, радиальный размер вихря оказывается ограниченным размером межэлектродного промежутка  $d$ , то при малых  $d$  величина  $S$  также незначительна, а интегральное число  $\alpha$  оказывается меньше, чем в аналогичных условиях, соответствующих большим  $d$ .

Таким образом, в отличие от плоского противозэлектрода [1], коэффициент  $\alpha$  в рассматриваемой системе является функцией не только напряжения  $U$ , но и межэлектродного расстояния  $d$ .

Далее изучалось взаимодействие гравитационных и ЭГД потоков, для чего установив  $d=20$  мм, изменяли расположение ячейки так, чтобы нагретая поверхность была по отношению к игле сверху, снизу и сбоку. Этими опытами установлена зависимость порогового напряжения  $U_0$  и величины  $\alpha$  от ориентации нагревателя по отношению к вектору массовых сил (рис.2). При вертикальном расположении плоского нагревателя интенсивность теплообмена возрастала начиная с межэлектродного напряжения 8 кВ, а при расположении охлаждаемой поверхности сверху начиная с 10 кВ. Следует отметить, что визуальное движение масла у самого острия иглы, фиксировалось во всех случаях уже при межэлектродном напряжении 2 кВ. Функциональная зависимость роста  $\alpha(U)$  для рассмотренных случаев, в диапазоне от  $U_0$  до 14 кВ, представляется следующим образом:

при расположении нагревателя снизу от иглы:

$$\alpha = 210 + 7.4 \cdot 10^{-2} \cdot (U - 2 \cdot 10^3),$$

для вертикально расположенной нагретой поверхности:

$$\alpha = 210 + 2.0 \cdot 10^{-7} \cdot (U - 8 \cdot 10^3)^{2.5},$$

при слое масла и иглы снизу от нагретой поверхности:

$$\alpha = 80 + 0.27 \cdot (U - 10 \cdot 10^3),$$

то есть также подчиняется соотношению (1).

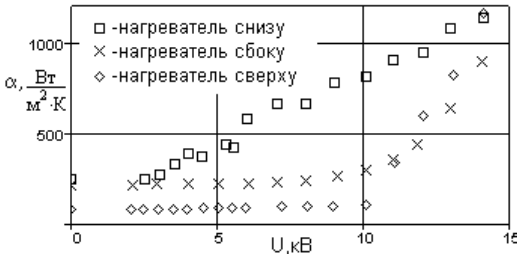


Рис 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи от межэлектродного напряжения, при различном положении нагревателя ( $d=20$  мм). Условия опытов аналогичны условиям опытов на рисунке 1.

При расположении нагревателя сверху естественная конвекция не возникает, а теплообмен осуществляется теплопроводностью и за счет ЭГД течения. Интересно, что вопреки данным [3,4] слой у нагретой поверхности не вовлекается в электроконвекцию вплоть до 10 кВ, и лишь при большем напряжении масло у нагревателя начинает движение (рис. 3), спровоцированное ростом коэффициента теплоотдачи вместе с  $U$  (рис. 2, кривая -  $\diamond$ ).

Для оценки эффективности теплообмена в этом случае можно использовать безразмерный критерий  $\Gamma = d \cdot v / \tau$  [3], где  $\tau$  - максвелловское время релаксации электрического заряда. Согласно [3], переход в режим развитого ЭГД течения, т.е. когда электроконвективные потоки занимают весь межэлектродный промежуток наступает при  $\Gamma \leq 90$ . Произведя расчет  $\Gamma$  считая, что масло равномерно нагрето до температуры  $t = 35^\circ \text{C}$ , это значение является средней температурой жидкости в наших опытах, получим, что развитое ЭГД течение должно наблюдаться уже при  $U = 5 \text{ кВ}$  то есть при  $\Gamma = 88.4$ . Однако в нашем эксперименте это наблюдается при  $U = 10 \text{ кВ}$  (рис. 3б), соответствующих  $\Gamma = 44.3$ . Поправка числа  $\Gamma$  обусловлена в этом случае взаимодействием между собой ЭГД потоков и горячих слоев масла, препятствующих развитию течения из-за действия архимедовых сил.

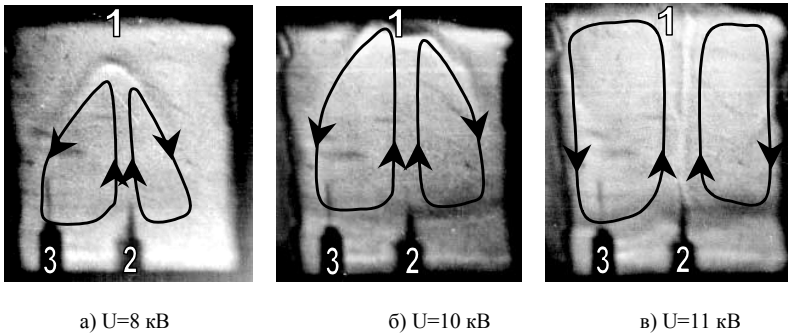


Рис. 3 Фотографии ЭГД потоков трансформаторного масла при различном напряжении между плоским нагревателем сверху и иглой внизу,  $d = 20 \text{ мм}$  (1 - электрод-нагреватель, 2 - игла, 3 - термопара).

Изучение взаимодействия ЭГД и естественноконвективных потоков между собой при боковом расположении нагревателя (рис. 4) показало, что при малых межэлектродных напряжениях, когда средняя скорость ЭГД течения незначительна, гравитационные и электроконвективные потоки слабо взаимодействуют между собой, изолинии последних имеют форму эллипсов (рис. 4а). Увеличение скорости движения ЭГД потоков с ростом  $U$  приводит к росту верхней области вихревого течения (рис. 4б), а размер нижней части вихря уменьшается. С дальнейшим ростом межэлектродного напряжения скорость электроконвективного движения значительно превосходит скорость есте-



ственных потоков, а струя образующейся у игольчатого электрода вновь становится горизонтальной (рис. 4в).

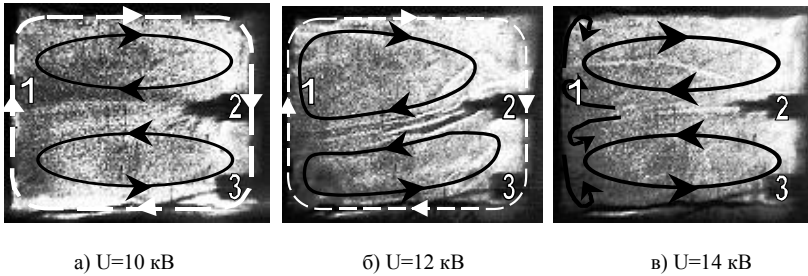


Рис. 4 Фотографии электроконвективных потоков при различном напряжении между плоским нагревателем слева и иглой справа,  $d=20$  мм. (1- электрод-нагреватель, 2 - игла, 3 - термопара;  $-\ - \rightarrow$  направление движения естественно-конвективных потоков,  $\longrightarrow$  направление движения ЭГД потоков).

Таким образом, интенсивность теплообмена в сильнонеоднородных полях зависит от размеров межэлектродного промежутка и взаимодействия естественноконвективных и ЭГД потоков, определяемому ориентацией межэлектродного промежутка по отношению к вектору массовых сил.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
2. Кожевников В.М., Шаталов А.Ф., Попов А.А. Интенсивность теплопередачи и направление потоков при электроконвекции в магнитных жидкостях // 9 Междунар. Плесская конф. по магнитным жидкостям: Сб. науч. тр.: Плесск, 2000 г., т.2, С. 270-273.
3. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
4. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.

## ПОДВИЖНОСТЬ ЗАРЯДОВ В КОЛЛОИДЕ ВЫКОДИСПЕРСНОГО МАГНЕТИТА

**Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Мельченков Д.С.**

Северо-Кавказский государственный технический университет  
355029, Ставрополь, пр. Кулакова, 2, Факс: (8652)95-68-08,  
E-mail: kvm@stv.runnet.ru

Кожевников Владимир Михайлович окончил Николаевский кораблестроительный институт. Защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата технических наук в 1986 году в Энергетическом научно исследовательском институте имени Г. М. Кржижановского. Работает в СевКавГТУ с 1987 года. С 1997 года заведующий кафедрой ТОЭ СевКавГТУ. В 1999 году защитил диссертацию на соискание учёной степени доктора технических наук, в 2000 году получил учёное звание профессора. В настоящее время заведующий кафедры ТОЭ, д.т.н., профессор в СевКавГТУ. Автор 102 научных работ. Область научных интересов – магнитные жидкости.

Ларионов Юрий Анатольевич окончил ЛПИ в 1981 году. Работает в СевКавГТУ с 1988 года. С 1988 по 1991 годы аспирант СевКавГТУ. С 1995 года избран старшим преподавателем кафедры «Теоретической и общей электротехники». В 2002 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме: «Кинетика структурирования магнитного коллоида в приэлектродном слое». Имеет 38 научных публикаций. Область научных интересов – электрокинетические процессы в коллоидных системах.

Мельченков Дмитрий Степанович окончил филиал СевКавГТУ в 1997 г. С 1998 по 2001 годы аспирант СевКавГТУ. Имеет 5 научных публикаций.

Известно, что вольт-амперная характеристика (ВАХ) магнитной жидкости может зависеть не только от объемных свойств жидкости, но и от материала электродов и величины межэлектродного промежутка. Кроме того, в сильных электрических полях ВАХ слабопроводящей жидкости становится нелинейной, что связано с объемной диссоциацией примесных молекул, с инжекцией ионов с поверхности электродов или с возникновением электроконвективных течений. Перечисленные факторы сильно затрудняют анализ ВАХ и определение ее помощью объемных свойств магнитной жидкости. В настоящей работе использован метод исследования объемных свойств высокодисперсного магнетита в углеводородной среде, основанный на анализе соотношения амплитуд и фаз тока и напряжения в цепи, содержащей плоскопараллельную ячейку с исследуемой жидкостью. Этот метод позволяет при определенных условиях избежать некоторых из отмеченных выше трудностей. Целью работы является определение концентрации и подвижности заряженных частиц в магнитной жидкости, исследование зависимости этих параметров от поляризирующего электрического и магнитного полей.

В работе исследовалась магнитная жидкость: коллоидный раствор магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в углеводородной среде (керосине) с олеиновой кислотой в качестве поверхностно-активного вещества, при объемной концентрации дисперсной фазы 6...10% в диапазоне частот от 0,5 ...220 Гц. Использована модель, где магнитная жидкость представляется многокомпонентной смесью, состоящей из заряженных частиц с различной подвижностью и молекул растворителя неэлектролитной природы. Учитывая то, что у электрода формируется слой магнитной жидкости с пониженной проводимостью, электроды считаются идеально поляризуемыми. Сравнение измеряемых амплитуд и фаз напряжения и тока в цепи, содержащей данную ячейку, позволило получить данные о свойствах находящейся между электродами жидкости, используя соотношения, связывающие электрические параметры ячейки и параметры среды:  $\epsilon$  - диэлектрическую проницаемость,  $n_0$  - равновесную концентрацию заряженных частиц,  $b_0$  - коэффициент подвижности носителей заряда.

Для описания взаимодействия переменного электрического поля с жидкостью при перечисленных предположениях использовано решение системы уравнений:

$$\begin{aligned} \partial n_i / \partial t + \partial j_i / \partial x &= \gamma k_r (n_{0i}^2 - n_{+i} n_{-i}), \\ j_i &= -D_i \partial n_i / \partial x \pm b_i n_i E, \\ \partial E / \partial x &= e \epsilon^{-1} \epsilon_0^{-1} (n_{+i} - n_{-i}). \end{aligned}$$

Здесь  $j_i, E$  - нормальные к электродам составляющие плотностей потоков заряженных частиц и напряженности электрического поля,  $n_{0i}$  - равновесная концентрация заряженных частиц,  $D_i, b_i$  - коэффициенты диффузии и подвижности носителей заряда. Коэффициенты диффузии связаны с коэффициентами подвижности соотношением  $D_i = b_i kT / e$ . Коэффициенты рекомбинации  $k_r$  вычисляются по формуле Ланжевена  $k_r = e(b_{+i} + b_{-i}) / \epsilon \epsilon_0$ .

На рисунках 1 и 2 представлены временные зависимости тока от напряжения при разных значениях частоты и амплитуды воздействующего синусоидального напряжения. Для интерпретации результатов измерения ис-

пользована комплексная величина  $Z = \frac{L}{\sigma_0} - \frac{j}{\omega C_1}$  - импеданс ячейки, где  $\sigma_0$  -

удельная проводимость и  $C_1$  - емкость ячейки.

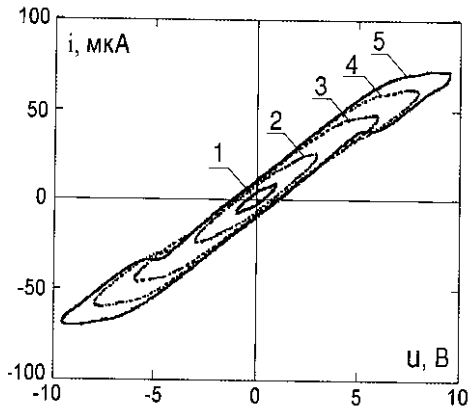


Рис.1. Временные зависимости тока от синусоидального напряжения частотой 0,5 Гц для  $U_m$ : 1 – 1В; 2 – 3В; 3 – 6В; 4 – 8В; 5 – 9,6В.

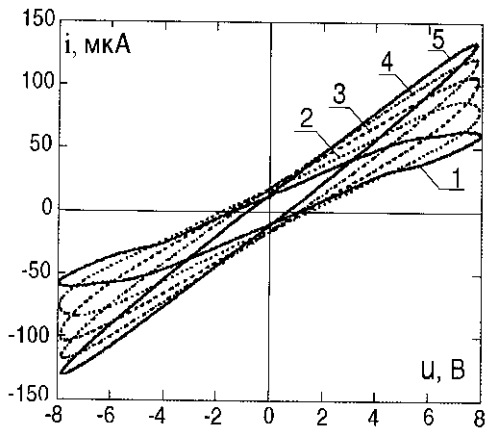


Рис. 2. Временные зависимости тока от синусоидального напряжения  $U_m=8В$  при частоте: 1 – 0,5Гц; 2 – 1,5Гц; 3 – 3Гц; 4 – 5Гц; 5 – 10Гц.

Использованы простые соотношения приведенные в работе [1], аппроксимирующие зависимость  $Z(\omega)$  с достаточной точностью в различных диапазонах частот и при различных соотношениях радиуса экранирования жидкости  $\delta$  и межэлектродного зазора  $L$ . Так при исследовании в диапазоне низких частот ( $\omega = 0.5 \dots 30$  рад/с) при выполнении соотношения  $(\omega \tau)^2 \ll \delta/L \ll 1$ :

$$C1 = \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon e^2 n_0}{2kT} \right)^{0.5} ; \quad \sigma_0 = 2en_0 b_0 ; \quad \tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma_0} .$$

По измеренным электрическим параметрам ячейки сделана оценка средних значений  $n_0 \approx 10^{23} \text{ 1/м}^3$ ;  $b_0 \approx 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Отмечено, что с ростом частоты воздействующего напряжения эффективная емкость ячейки уменьшается, что соответствует уменьшению числа носителей заряда участвующих в формировании объемного заряда, средняя подвижность их возрастает.

На основании сравнительного анализа экспериментальных и теоретических зависимостей электрических параметров ячейки от частоты (рис. 3) сделаны выводы:

1. Проводимость ячейки в основном обусловлена быстрыми носителями заряда, равновесная концентрация которых  $\sim 10^{20} \text{ 1/м}^3$ , подвижность  $\sim 10^8 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Число быстрых носителей заряда и их подвижность при действии магнитного поля практически не меняется.

2. При воздействии поляризирующего электрического и магнитного полей число медленных носителей заряда растет, а средняя подвижность их уменьшается, что увеличивает емкость ячейки на ультранизкой частоте. При напряжениях на электродах ячейки превышающих 6В наблюдается рост дифференциального сопротивления электролитической ячейки.

3. У электрода формируется область с повышенным сопротивлением и напряженностью электрического поля – домен. Здесь скорость носителей заряда меньше, чем на других участках, и, следовательно, плотность объемного заряда увеличена. В домене сосредоточено более сильное поле, а в остальной части слоя жидкости поле более слабое и средняя скорость носителей выше. Поэтому с одной стороны домена носители быстро уходят к противоположному электроду, и возникает область, обедненная носителями данного знака. А с другой стороны к нему быстрее приходят новые носители. Этот процесс обуславливает перемещение домена, вследствие чего появляются колебания тока в цепи и концентрационные волны дисперсной фазы у поверхности электрода.

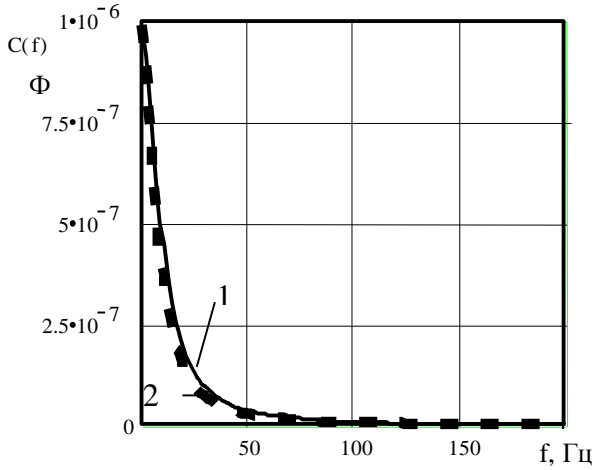


Рис. 3. Зависимость емкости ячейки от частоты: 1 – рассчитанная по модели при  $n_0=3 \cdot 10^{22}$ ,  $b=4 \cdot 10^{11}$ ; 2 – экспериментальные результаты

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гогосов В.В., Полянский В.А., Шапошникова Г.А., Шихмурзаев Ю.Д. Измерение параметров слабопроводящей жидкости в переменном электрическом поле// Электрохимия, 1989. Т. XXV, вып. 7. С.881-886.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИЮ КАПЕЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ МЖ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

### Шагрова Г.В.

Северо-Кавказский государственный технический университет  
355029, Россия, Ставропольский край, г. Ставрополь, пр-кт Кулакова 2  
email: g\_shagrova@mail.ru

### Дроздова В.И.

Северо-Кавказский государственный технический университет  
355029, Россия, Ставропольский край, г. Ставрополь, пр-кт Кулакова 2  
email: ist@stv.runnet.ru

### Кушнарёв В.В.

Северо-Кавказский государственный технический университет  
355029, Россия, Ставропольский край, г. Ставрополь, пр-кт Кулакова 2  
email: kushnarevjr@chat.ru



Шагрова Галина Вячеславовна окончила физико-математический факультет Ставропольского государственного педагогического института в 1976 году. Кандидатскую диссертацию «Экспериментальное исследование магнитных жидкостей с микрокапельными агрегатами» защитила в 1994. Доцентом кафедры информационных технологий избрана в 1998 г. Имеет 57 публикаций, в том числе 4 изобретения.



Дроздова Виктория Игоревна является зав.кафедрой информационных систем и технологий СевКавГТУ, д.ф.-м.н., профессор. Имеет 90 публикаций, в том числе 6 в международных изданиях и 12 авторских свидетельств и патентов. Окончила Харьковский государственный университет в 1972 году. В 1983 году в МГУ защитила кандидатскую диссертацию по специальности 01.04.11, в 1999 году в СевКавГТУ защитила докторскую диссертацию. С 1999 года работает в СевКавГТУ.



Кушнарёв Виталий Викторович окончил физико-математический факультет Ставропольского государственного университета в 2000 году. Аспирант кафедры информационных систем и технологий СевКавГТУ.

В данной работе исследованы температурные зависимости удлинения микрокапельных агрегатов и межфазного натяжения на границе агрегат-окружающая слабоконцентрированная магнитная жидкость.

При исследовании тепловых свойств магнитных жидкостей, содержащих микрокапельные агрегаты, установлено, что нагревание может ускорять процесс массообмена между агрегатами и окружающей их слабоконцентрированной фазой, что приводит к частичному или полному растворению микрокапельных агрегатов в окружающей жидкости. Поэтому дисперсный состав нагретых образцов магнитных жидкостей с микрокапельной структурой зависит от температуры, скорости и длительности нагревания [1].

Для получения температурных зависимостей удлинения микрокапельных агрегатов выбраны образцы, дисперсный состав которых при нагревании изменяется незначительно.

При изменении температуры от 20°C до 50°C стабильность дисперсного состава магнитных жидкостей, содержащих микрокапельные агрегаты, удается получить при разбавлении концентрированных магнитных жидкостей типа магнетит в керосине до концентраций магнетита меньше 2%.

Температурные зависимости удлинения, межфазного натяжения и анизотропного рассеяния света получены для образца магнитной жидкости типа магнетит в керосине, содержащего микрокапельные агрегаты вне поля.

Исследованные образцы были получены при разбавлении концентрированной агрегативно устойчивой магнитной жидкости. Магнитная проницаемость микрокапельных агрегатов, вычисленная по измеренным значениям  $H_1$  и  $H_2$ , составляла  $\mu \approx 35$ .  $H_1$  и  $H_2$  – это пороговые поля, в которых происходит сильное удлинение и сжатие микрокапельных агрегатов [2]. Концентрация твердой фазы в магнитной жидкости, окружающей микрокапельные агрегаты, составляла 1,8%.

При измерениях удлинения для устранения испарения и взаимодействия с окружающей средой магнитная жидкость находилась в герметичном капилляре. Капиллярный контейнер, помещенный в иммерсионное масло, устраняющее искажения при измерении линейных размеров, был расположен внутри ячейки, снабженной нагревателем, термопарой и катушками Гельмгольца. Ячейка с образцом была установлена на предметном столике микроскопа. Полевые зависимости удлинения, полученные при температуре 20, 30 и 50°C, представлены на рисунке 1. Начальный радиус агрегата составлял до и после тренировки образца  $R = 9$  мкм.

Кривыми 1-5 представлены результаты, полученные при различной температуре:  $t = 30^\circ\text{C}$  (кривые 1 и 5);  $40^\circ\text{C}$  (2 и 4);  $50^\circ\text{C}$  (3). Кривые 4 и 5 получены после многократного нагревания и охлаждения образца. На рисунке 1 представлены результаты, полученные при увеличении поля от 0 до  $H_0$  и последующем уменьшении от  $H_0$  до нуля. Значение  $H_0 \geq H_1$  было выбрано таким, чтобы дисперсный состав образца не изменялся из-за объединения агрегатов в более крупные или из-за многократных разрывов при увеличении поля.



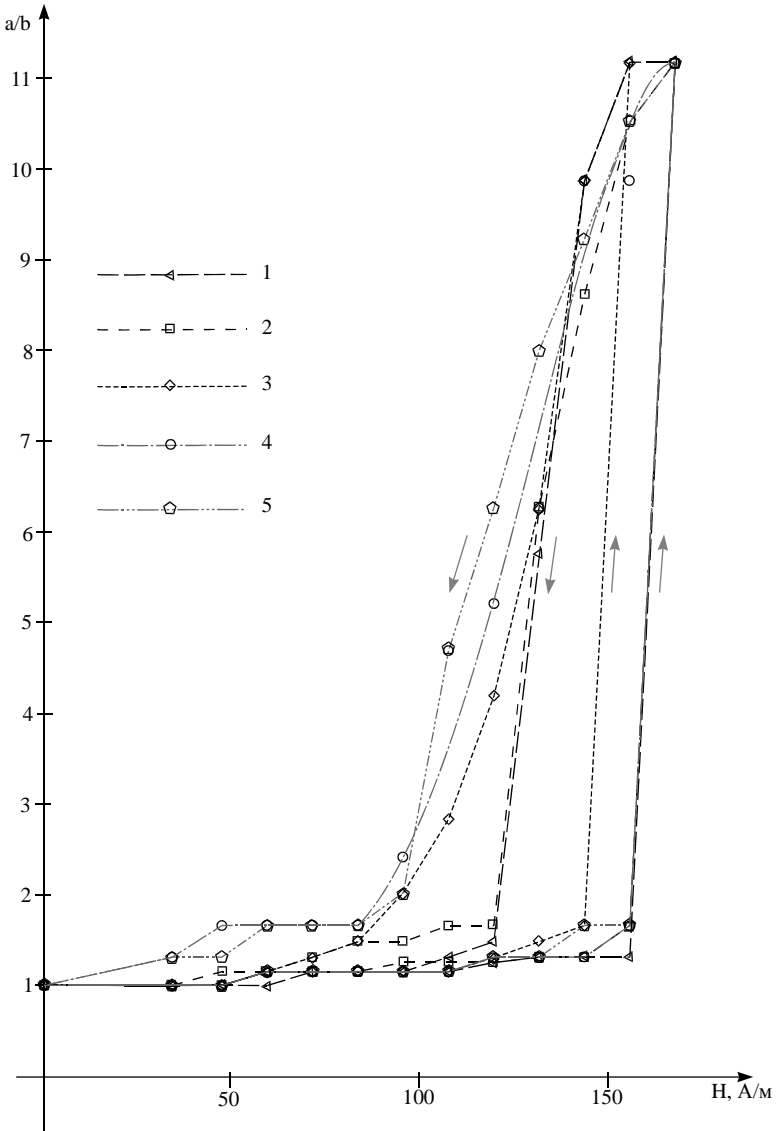


Рисунок 1

Гистерезис деформации микрокапельных агрегатов получен во всем температурном диапазоне. Пороговые значения поля  $H_1$ , полученные при температурах 30°C и 40°C, совпадают.

Значения  $\sigma$ , вычисленные по измеренным линейным размерам слабо деформированных микрокапельных агрегатов, имеющих форму эллипсоидов вращения, представлены на рисунке 2.

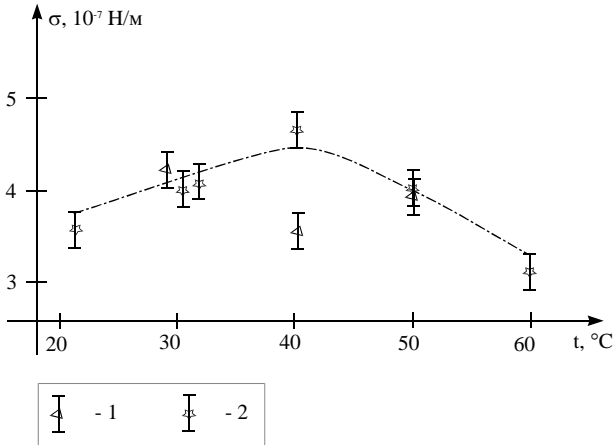


Рисунок 2

Точками 1 на рисунке 2 представлены результаты, полученные для образцов, не подвергавшихся предварительному нагреванию. Точками 2 представлены результаты, полученные после многократного нагрева. Кривая проведена по точкам 2.

Экспериментальная установка и методика изучения анизотропного рассеяния света аналогичны описанным в [1]. Образцы представляли собой плоские слои магнитной жидкости толщиной  $\leq 0,1$  мм. Анизотропное рассеяние света появляется при образовании в магнитном коллоиде вытянутых вдоль поля нитевидных агрегатов. Пороговый характер появления анизотропного рассеяния света в поле, совпадающем с пороговым полем  $H_1$ , не изменяется при нагревании до  $50^\circ\text{C}$  (нагрев в течение  $\sim 10$  минут).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что несмотря на сложный состав гетерогенной системы, содержащей микрокапельные агрегаты, в исследованном интервале температур величины  $H_1$  и  $\sigma$  существенно не изменяются.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дроздова В.И., Скибин Ю.Н., Шагрова Г.В. Двенадцатое Рижское совещание по магнитной гидродинамике.- Рига, 1987. - Т.3.- С. 43-46.
2. Bacri J.C., Salin D. Dynamics of Shape Transition of Magnetic Ferrofluid Drop // J. Physique-LETTRES.- 1983.- V.44.- P. L-415 - L.420.

## МАГНИТО-ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

**Кузнецова О.Б.**

Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: [Olga.Kuznetsova@usu.ru](mailto:Olga.Kuznetsova@usu.ru)



Кузнецова Ольга Борисовна окончила УрГУ в 1999 г. В 2002 г. окончила аспирантуру кафедры математической физики УрГУ. Тематика обучения в аспирантуре связана с построением математических моделей описывающих магнитные свойства концентрированных феррожидкостей. Имеет более 10 публикаций, среди них статьи в *Physical Review E* и *Коллоидном журнале*.

При исследовании магнитных свойств феррожидкостей крайне важно знать, так называемую, гранулометрию, в это понятие входит определение дисперсного состава коллоидных частиц. Наиболее эффективным методом определения этого состава является магнито-гранулометрический анализ. Применение электронной микроскопии оказывается более трудоёмким, так как требует обработки большого числа электронных снимков, а упоминаемый магнито-гранулометрический метод, основанный на анализе кривой намагничивания, позволяет получить информацию не только о размерах частиц, но и о магнитных свойствах вещества. Во многих работах, например [1-4], магнито-гранулометрический анализ был подробно описан и использован для получения необходимых выводов и результатов.

Существует несколько подходов к исследованию кривой намагничивания при помощи магнитной гранулометрии (анализ всей кривой намагничивания и построение асимптотик только в сильных и слабых полях). Стоит заметить, что применение метода возможно лишь в предположении пространственной однородности в положениях частиц твёрдой фазы магнитной жидкости, то есть все дальнейшие вычисления не учитывают возможности образования агрегатов внутри исследуемого образца. В качестве объекта, использовались данные о феррожидкости типа "магнетит в жидких углеводородах" приведённые в статье [4]. В упоминаемой статье проведён подробный магнито-гранулометрический анализ на основе различных моделей магнитных свойств ферроколлоидов и получены следующие таблицы 1 и 2 результатов, последняя строка в которых содержит данные, определённые при помощи ниже описанного метода.

Как видно из таблиц, огромное значение для определения дисперсного состава частиц имеет выбор используемой модели описания магнитных свойств. Построению таких моделей уделяется Большое внимание в литературе [5-9]. Хорошо известно, что расчёт магнито-статических свойств однородных феррожидкостей сталкивается с проблемой учёта межчастичного магнито-

дипольного взаимодействия. Последнее наиболее сильно проявляется в концентрированных системах, определяя корреляции во взаимном расположении феррочастиц и взаимной ориентации их магнитных моментов. Безусловно, для сильно концентрированных магнитных жидкостей оказывается неэффективным применение классической модели Ланжевена и модели эффективного поля Вейсса. Наиболее успешно описывающими магнитные свойства слабо и умеренно концентрированных феррожидкостей являются среднесферическая модель (ССМ) [5], термодинамическая теория возмущений (ТТВ) [6] и модифицированная теория эффективного поля (МТЭФ) [4]. Они дают близкие результаты для ферроколлоидов с содержанием магнитной фазы до 10-12% и хорошо описывают кривые намагничивания, температурные и концентрационные зависимости начальной восприимчивости. Однако для более концентрированных систем отмечены существенные расхождения теоретических предсказаний с экспериментальными наблюдениями [7,8,]. В работах [9, 10] представлен оригинальный метод расчёта магнитных свойств концентрированных феррожидкостей, основанный на связи намагниченности, одночастичной и парной корреляционных функций системы феррочастиц. Приведённое ниже выражение для намагниченности успешно описывает экспериментальные данные для предельно концентрированных феррожидкостей:

$$M(H) = M_L(H_e) = n \int_0^{\infty} m(y) f(y) L\left(\frac{m(y)H_e}{kT}\right) dy,$$

$$H_e = H + \frac{4\pi}{3} M_L(H) + \frac{(4\pi)^2}{144} M_L(H) \frac{dM_L(H)}{dH}, \quad (1)$$

Здесь  $n$  есть числовая концентрация феррочастиц,  $m$  – магнитный момент феррочастицы, имеющий диаметр магнитного ядра  $y$ . Функция  $M_L$  представляет собой намагниченность Ланжевена, а  $f(y)$  – функция распределения феррочастиц по диаметрам магнитных ядер  $y$ . Величина  $H_e$  имеет смысл эффективного поля, действующего на отдельную феррочастицу, и представляет собой сумму внешнего поля  $H$  и комбинации, зависящей от намагниченности Ланжевена для системы частиц с тем же распределением  $f(y)$ . Выражение (1) имеет простые асимптотики слабых и сильных полей:

$$M(H) = \chi H, \quad \chi = \chi_L \left[ 1 + \frac{4\pi\chi_L}{3} + \frac{(4\pi\chi_L)^2}{144} \right], \quad H \rightarrow 0 \quad (2)$$

$$M(H) = \left( M_{\infty} - \frac{nkT}{H} \right) \left( 1 + \frac{4\pi}{3} \frac{nkT}{H^2} \right), \quad H \rightarrow \infty \quad (3)$$

Здесь  $M_{\infty}$  есть намагниченность насыщения феррожидкости, и  $\chi_L$  есть начальная восприимчивость Ланжевена. Методика магнито-гранулометрического анализа, используемого ниже, основана на следую-

щем алгоритме. Первое, на базе асимптотики сильных полей находятся значения концентрации феррочастиц и намагниченности насыщения магнитной жидкости. Это позволяет определить средний магнитный момент системы и, тем самым, среднее значение куба диаметра магнитного ядра  $\langle y^3 \rangle$ . Далее, используя асимптотику слабых полей, определяется значение ланжевенской восприимчивости  $\chi_L$ , а значит и среднее значение квадрата магнитного момента частиц. Последняя величина пропорциональна среднему значению шестой степени диаметра магнитного ядра  $\langle y^6 \rangle$ . По известным данным  $\langle y^3 \rangle$  и  $\langle y^6 \rangle$  восстанавливается функция распределения феррочастиц по диаметрам магнитных ядер  $f(y)$ . Ее подстановка в соотношение (1) позволяет проверить точность описания всей кривой намагничивания. Следуя работе [7] для функции распределения использовалось гамма-представление:

$$f(y) = \frac{1}{y_0} \left( \frac{y}{y_0} \right)^a \frac{\exp(-y/y_0)}{\Gamma(a+1)} \quad (4)$$

В работе [4] рассматривается концентрированная феррожидкость, с намагниченностью насыщения  $M_0=57$  кА/м и намагниченностью насыщения магнетита  $M_s=480$  кА/м. Путем ее разбавления были получены еще шесть образцов, данные о которых представлены в таблицах 1 и 2 ( $\varphi$  есть степень разбавления). Основная идея заключалась в следующем: магнито-гранулометрический анализ для всех образцов должен дать одинаковое распределение свойств является адекватной. Однако результаты [4], приведенные в первых четырех строках таблиц 1 и 2, показывают, что изученные модели дают близкие результаты только для предельно разбавленной феррожидкости. С ростом концентрации магнитной фазы все исследованные в [4] модели дают различающиеся результаты. Из этого следует, что данные модели недостаточно корректно учитывают межчастичные диполь-дипольные взаимодействия в концентрированных магнитных жидкостях.

Таблица 1. Ширина распределения феррочастиц по диаметрам магнитных ядер.

$\varphi$	0.088	0.137	0.197	0.296	0.444	0.664	1
Модель							
Ланжевен	0.44	0.45	0.47	0.54	0.57	0.6	0.64
Вейсс	0.41	0.40	0.39	0.40	0.36	0.31	0.25
ССМ	0.41	0.41	0.44	0.44	0.44	0.45	0.45
ТТВ	0.41	0.41	0.42	0.46	0.47	0.48	0.55
МТЭФ	0.41	0.41	0.42	0.45	0.45	0.44	0.46
	0.410	0.410	0.409	0.409	0.410	0.410	0.410

Таблица 2. Средний диаметр магнитного ядра феррочастиц (нм)

$\varphi$	0.088	0.137	0.197	0.296	0.444	0.664	1
Модель							
Ланжевен	7.1	7.2	7.0	6.4	6.3	6.3	6.0
Вейсс	7.3	7.6	7.7	7.6	8.0	8.5	8.9
ССМ	7.3	7.5	7.5	7.1	7.2	7.2	6.9
ТТВ	7.3	7.4	7.4	6.9	6.7	6.5	5.6
МТЭФ	7.3	7.5	7.5	7.1	7.1	7.1	6.8
	7.299	7.319	7.316	7.311	7.299	7.299	7.293

Функции распределения при различных степенях разбавления  $\varphi$  для модели МТЭФ представлены на Рис. 1. Видно, что распределение частиц по размерам меняется достаточно сильно.

Поскольку модель (1-3) позволила успешно описать магнитные свойства предельно концентрированных феррожидкостей [9, 10], представляется естественным попытаться ее использовать для магнито-гранулометрического анализа. Аппроксимация кривых намагничивания данных из [4] с наибольшей степенью разбавления и соответственно наименьшей концентрацией ( $\varphi=0.088$ ) в области слабых и сильных полей асимптотиками (2) и (3) позволяет определить  $\langle y^3 \rangle$  и  $\langle y^6 \rangle$ . По этим значениям вычислялись параметры гамма-распределения  $\alpha$  и  $y_0$  (4). Результатом магнито-гранулометрического анализа явились:  $\langle y \rangle = 7.3$  нм,  $y_0 = 1.2$  нм и  $\alpha=4.9$ . Поскольку состав твердой фазы исследуемой жидкости не менялся при разбавлении естественно предположить, что параметры распределения феррочастиц должны оставаться постоянными. Изменения будут касаться только намагниченности насыщения и концентрации. При построении графика намагниченности при разных концентрациях наблюдается следующая особенность: несмотря на то, что параметры распределения остаются неизменными, расчёт намагниченности при использовании формулы (1) даёт отличные результаты при сравнении с экспериментальными данными. Наибольшее согласование наблюдается при степенях разбавления  $\varphi=1$  и  $\varphi=0.088$ . При умеренных концентрациях,  $\varphi=0.137$  и  $\varphi=0.197$ , расхождение с данными эксперимента максимально, но укладывается в рамки допустимой погрешности. Это может быть вызвано образованием всевозможных агрегатов, появление которых не учитывается при выполнении магнито-гранулометрического анализа.

В последней строке таблиц 1 и 2 представлены результаты магнито-гранулометрического анализа на базе настоящей модели (1-4). Наблюдаемые отличия крайне незначительны, и кривая распределения феррочастиц по диаметрам магнитных ядер фактически совпадает с кривой 3 на Рис. 1, построенной для самого разбавленного образца.

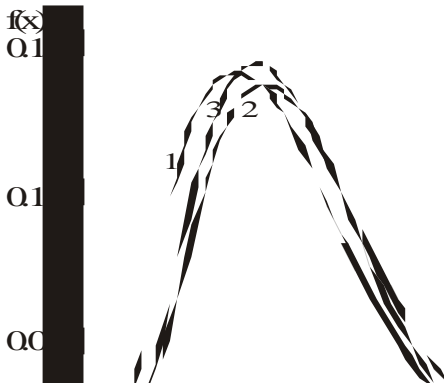


Рис.1  
Графики функций  
распределения ферро-  
частиц по размерам в  
рамках МТЭФ.  
Кривая 1 -  $\varphi=1$ ,  
кривая 2 -  $\varphi=0.197$ ,  
кривая 3 -  $\varphi=0.088$

Итогом работы является следующее. Результаты магнито-гранулометрического анализа магнитных жидкостей решающим образом зависят от выбранной теоретической модели. Среди представленных ранее моделей наилучшие результаты дает теория [9, 10]. Причем ее данные оказываются устойчивыми к степени разбавления, что безусловно говорит в пользу использования приведенной в работе модели описания магнитных свойств ферро-жидкостей.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 00-02-17731а, 01-02-16072а, 01-01-00058а и 02-15-99308м), а также выполнена в рамках программы REC-005 Американского Фонда Гражданских исследований и Развития (CRDF).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шлиомис М.И. УФН. 1974. Т.112. №3 С.427;
2. Диканский Ю.И., Магнитная гидродинамика. 1984. №1 С.123;
3. Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В. Коолоидный журнал. 1995. Т.57. №6 С.844;
4. Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. J. Magn. Magn. Mat.1996. Т.161. С.94;
5. Morozov K.I., Lebedev A.V. J. Magn. Magn. Mat. 1990. Т. 85. № 1-3 С.51;
6. Buyevich Yu.A., Ivanov A.O. Physica A. 1992. Т. 190. № 3-4 С. 276-294;
7. Pshenichnikov A.F. J. Magn. Magn. Mat. 1995. Т. 145, С.319;
8. Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В. Коллоидный журнал. 1995. Т. 57, № 6, С. 844;
9. Ivanov A.O., Kuznetsova O.B. Physical Review E. 2001. Т.64. №4;
10. Иванов А.О., Кузнецова О.Б. Коллоидный журнал.2000. Т.62. №6 С.1

## ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КАПИЛЛЯРНЫЙ РАСПАД НИТИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ. СЛУЧАЙ БОЛЬШИХ ЧИСЕЛ ОНЕЗОРГЕ

**В.А. Кажан**

Московский Государственный Университет Природообустройства  
127550 Москва, ул. Прянишникова, 19

**В.М. Коровин**

Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова  
117192 Москва, Мичуринский просп., 1, E-mail: korovin@imec.msu.ru

Пусть в достаточно большом объеме магнитной жидкости находится состоящая из другой магнитной жидкости тонкая осесимметричная капля, длина которой (измеряемая в осевом направлении) на порядок превосходит ее характерный диаметр. В многочисленных экспериментах с немагнитными жидкостями капли такой формы (с характерным диаметром, составляющим десятые доли миллиметра) создавались с помощью специальных устройств, принцип действия которых был предложен Тейлором [1,2]. При исследовании влияния продольного магнитного поля на капиллярный распад капли подобной конфигурации пренебрежем эффектами, вызываемыми осевыми составляющими магнитных сил вблизи концов капли, и будем моделировать рассматриваемую каплю прямолинейной цилиндрической нитью радиуса  $a$ .

Введем цилиндрическую систему координат  $r, \vartheta, z$ , так чтобы в состоянии гидростатического равновесия жидкостей поверхность их раздела описывалась уравнением  $r = a$ . Предполагается, что по своим реологическим свойствам обе жидкости являются ньютоновскими и что они имеют одинаковую плотность  $\rho$  и одинаковый коэффициент динамической вязкости  $\eta$ , а их абсолютные магнитные проницаемости  $\mu_1$  (в области  $r < a$ ) и  $\mu_2$  (в области  $r > a$ ) постоянны и отличны друг от друга. В отличие от задачи о капиллярной неустойчивости цилиндрической струи невязкой магнитной жидкости в воздухе [3] для рассматриваемой конфигурации жидкостей наряду со случаем  $\mu_1 > 1, \mu_2 = 1$  (системы I) физически реализуем случай  $\mu_1 = 1, \mu_2 > 1$  (системы II). При наличии продольного однородного магнитного поля  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$  индукция  $\mathbf{B}_j$  и намагниченность  $\mathbf{M}_j, j = 1, 2$  в каждой из сред однородны, а плотность объемной магнитной силы равна нулю.

Сформулируем в линейной постановке задачу о возникающем из состояния покоя (и инициируемом капиллярными силами) осесимметричном движении жидкостей, когда форма поверхности раздела жидкостей представляется уравнением  $r = r_s(z, t)$ . Положим  $r_s(z, t) = a + \zeta(z, t)$ , где  $\zeta(z, t)$  – малое возмущение исходного радиуса нити ( $|\zeta(z, t)| \ll a$ ), а  $t$  – время. Деформирование поверхности раздела вызывает возмущения магнитного поля, а



также индукции и намагниченности и порождает объемные магнитные силы, оказывающие влияние на динамику жидкостей.

Возмущения потенциала магнитного поля  $\varphi_j(r, z, t)$  в каждой из соприкасающихся между собой магнитных жидкостей описываются уравнениями

$$\frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_j}{\partial r} + \frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial z^2} = 0, \quad j = 1, 2 \quad (1)$$

С точностью до малых первого порядка условия непрерывности тангенциальной составляющей магнитного поля и нормальной составляющей индукции на поверхности раздела жидкостей имеют вид:

$$\text{при } r = a: \quad \varphi_1 = \varphi_2, \quad \mu_{r1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} - \mu_{r2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} = (M_1 - M_2) \frac{\partial \zeta}{\partial z} \quad (2)$$

где  $\mu_{rj} = \frac{\mu_j}{\mu_0}$  – относительная магнитная проницаемость, а  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Г/М}$  – магнитная постоянная.

В отличие от приведенной выше формулировки магнитостатической задачи (1)-(2) при постановке гидродинамической задачи откажемся от обычного подхода, требующего раздельное построение решений уравнений гидродинамики в каждой из областей, где параметры движения и состояния среды изменяются непрерывно, и последующую сшивку этих решений с помощью кинематических и динамических условий на поверхности раздела, предписывающих непрерывность нормальной и (за исключением особого случая [4]) касательной составляющих вектора скорости  $\mathbf{v}(r, z, t) = (v_r, 0, v_z)$  при переходе через поверхность раздела и непрерывность касательной составляющей плотности поверхностных сил  $\mathbf{p}_{nr}$ . Напомним, что в рамках обычного подхода при записи динамического условия, связывающего нормальные составляющие поверхностных сил  $\mathbf{p}_{nn}$  на противоположных сторонах поверхности раздела несмешивающихся жидкостей учитывается скачок, вызываемый эффектом поверхностного натяжения. Следует отметить, что при равенстве коэффициентов динамической вязкости  $\eta$  обеих жидкостей из уравнения неразрывности и условий непрерывности  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{p}_{nr}$  следует непрерывность  $\frac{\partial v_r}{\partial r}, \frac{\partial v_r}{\partial z}, \frac{\partial v_z}{\partial r}, \frac{\partial v_z}{\partial z}$  при переходе через поверхность раздела несмешивающихся жидкостей, тогда как в случае неплоской поверхности раздела давление претерпевает скачок.

Специфика рассматриваемого случая – отсутствие скачков  $\eta$  и  $\rho$  при переходе через поверхность раздела жидкостей – позволяет отойти от традиционной формулировки задачи о гидродинамической устойчивости конфигурации двух несмешивающихся жидкостей и учесть локализованные на поверхности раздела капиллярные силы в уравнении движения (в виде особенности, представляемой  $\delta$ -функцией), одновременно отказавшись от постановки динамических условий и большей части кинематических условий на поверхности раздела. При таком подходе обе жидкости рассматриваются как единая

среда, в которой при переходе через поверхность  $r = r_s(z, t)$  давление испытывает скачок, определяемый коэффициентом поверхностного натяжения  $\alpha$  и средней кривизной поверхности  $r = r_s(z, t)$ . В результате имеем [5]

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + \mu_0 M_1 [1 - u(\xi)] \nabla \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} + \quad (3)$$

$$+ \mu_0 M_2 u(\xi) \nabla \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} + \mathbf{e}_r \alpha \delta(\xi) \left( \frac{\zeta}{a^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} \right), \quad \frac{\partial \zeta}{\partial t} = v_r(a, z, t)$$

где  $\xi = r - a$ ,  $p(r, z, t)$  – возмущение гидростатического давления,  $\mathbf{e}_r$  – единичный вектор вдоль координатной линии  $r$ , а  $u(\xi)$  – функция Хевисайда.

В рамках задачи (1)-(3) изучается временная эволюция возмущений гидростатического состояния рассматриваемой системы, пропорциональных  $\exp(\sigma t + ikz)$ ,  $i = \sqrt{-1}$ . С этой целью выведено дисперсионное соотношение

$$\sigma^2 = \frac{\alpha \alpha^2}{\rho a^3} [1 - x^2 - x\varphi(x, \mu_{r1}, \mu_{r2}) Fi] [I_1(x)K_1(x) - I_1(y)K_1(y)] \quad (4)$$

$$\varphi = \frac{(\mu_{r1} - \mu_{r2})^2 I_0(x)K_0(x)}{\mu_{r1} I_1(x)K_0(x) + \mu_{r2} I_0(x)K_1(x)}$$

$$x = ka, \quad y = \sqrt{x^2 + \frac{\rho \sigma a^2}{\eta}}, \quad Fi = \frac{\mu_0 a}{\alpha} \text{H}^2$$

где  $I_1(x)$ ,  $K_1(x)$  – модифицированные функции Бесселя.

Анализ задачи, аналогичный проведенному в работе [6], показывает, что возможны различные предельные режимы капиллярного распада нити, физическая реализация которых определяется степенью влияния (по отношению друг к другу) инерционных и вязких сил на процесс развития возмущений. Эти режимы различаются между собой характерными скоростями жидкости и масштабами времени, характеризующими линейную стадию развития неустойчивости.

В работе основное внимание уделяется режиму капиллярного распада нити при больших числах Онезорге  $Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \alpha a}}$ , когда в общем балансе

сил (капиллярных, вязких, магнитных и инерционных), определяющих возмущенное состояние системы, вклад инерционных сил пренебрежимо мал по сравнению с вкладом вязких сил. Применительно к случаю  $Oh \gg 1$  корень дисперсионного соотношения (4) имеет вид

$$\sigma = \frac{\alpha}{\eta a} \left[ 1 - x^2 - x\varphi Fi \right] \left\{ \frac{x}{2} [I_1(x)K_0(x) - I_0(x)K_1(x)] + I_1(x)K_1(x) \right\} \quad (5)$$

На рис.1 представлена зависимость (5) безразмерного коэффициента усиления возмущения  $\Sigma = \frac{\sigma \eta a}{\alpha}$  от безразмерного волнового числа  $x$  при различных значениях квадрата безразмерного магнитного поля  $Fi$ . Ромбы соответствуют случаю  $Fi = 0$ . Сплошные кривые соответствуют системам I с  $\mu_{r1} = 4, \mu_{r2} = 1$ , тогда как штриховые – системам II с  $\mu_{r1} = 1, \mu_{r2} = 4$ . Кривые 1-3 соответствуют случаям  $Fi = 0.1; 0.3; 0.5$ .

В плоскости параметров  $(x, \Sigma)$  при заданных  $Fi \neq 0, \mu_{r1}, \mu_{r2}$  и всех  $x > 0$ , лежащих левее точки пересечения  $[x_c(Fi, \mu_{r1}, \mu_{r2}), 0]$  соответствующей кривой с осью абсцисс, выполняется условие  $\sigma > 0$ , тогда как  $\sigma < 0$  при  $x > x_c(Fi, \mu_{r1}, \mu_{r2})$ . Таким образом, малые начальные амплитуды мод с безразмерными волновыми числами, лежащими в диапазоне  $0 < x < x_c(Fi, \mu_{r1}, \mu_{r2})$ , экспоненциально увеличиваются с ростом времени (т.е. эти моды неустойчивы), тогда как моды с  $x > x_c(Fi, \mu_{r1}, \mu_{r2})$  устойчивы.

В отсутствие либо магнитного поля, либо скачка магнитной проницаемости при переходе через поверхность раздела, из выражения (5) следует классический результат  $x_c = 1$  для порогового значения волнового числа. Как видно из рис.1, при  $\mu_{r1} \neq \mu_{r2}$  тангенциальное магнитное поле стабилизирует диапазон мод с волновыми числами  $x_c(Fi, \mu_{r1}, \mu_{r2}) < x < 1$  (и длинами волн  $\lambda > 2\pi a$ ). В отсутствие магнитного поля эти моды неустойчивы.

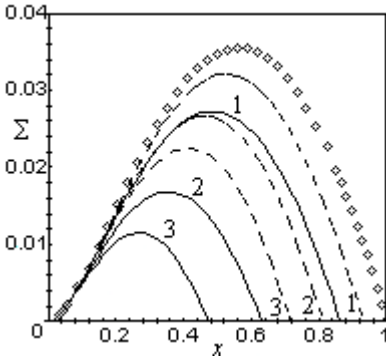


Рис. 1. Зависимость коэффициента усиления мод от волнового числа при различных значениях квадрата безразмерного магнитного поля

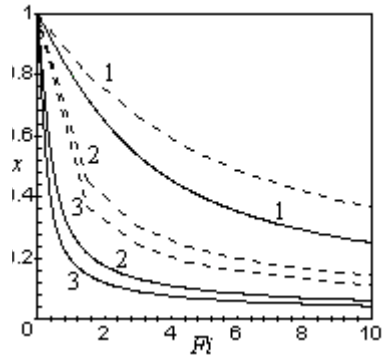


Рис. 2. Кривые нейтральной устойчивости

На рис.2,3 сплошные кривые 1,2,3 соответствуют системам I с  $\mu_{r1} = 2;4;5$ , в то время как штриховые кривые 1,2,3 соответствуют системам II с  $\mu_{r2} = 2;4;5$ .

На рис.2 в плоскости параметров  $(Fi, x)$  построены кривые нейтральной устойчивости, вдоль которых выполняется условие  $\sigma = 0$ . При заданных  $\mu_{r1}, \mu_{r2}$  эти кривые разбивают первый квадрант на области устойчивости (лежащие выше кривых с рассматриваемыми  $\mu_{r1}, \mu_{r2}$ ) и области неустойчивости (расположенные ниже этих кривых). Из рис.2 видно, что в обеих системах I и II пороговое волновое число  $x_c(Fi, \mu_{r1}, \mu_{r2})$  уменьшается как при увеличении напряженности магнитного поля, так и при увеличении скачка относительных магнитных проницаемостей жидкостей  $|\mu_{r1} - \mu_{r2}|$ . Следует отметить, что при одних и тех же значениях  $Fi$  и  $|\mu_{r1} - \mu_{r2}|$  пороговые волновые числа в системах II больше, чем в системах I.

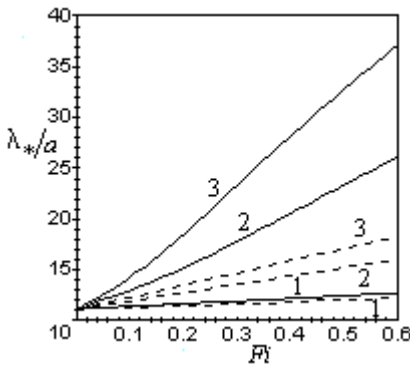


Рис.3. Зависимость длины волны наиболее быстро растущей моды от квадрата безразмерного магнитного поля.

Рисунок 3 иллюстрирует характер влияния напряженности магнитного поля на безразмерные длины волн  $\lambda_*/a$  наиболее быстро растущих мод в системах I и II. Из представленных графиков следует, что при фиксированных значениях скачка магнитных проницаемостей с увеличением напряженности поля величина  $\lambda_*/a$  растет. Ввиду этого характерный размер капель, образующихся в результате капиллярного распада нити, увеличивается. При фиксированной напряженности поля такой же эффект прослеживается при увеличении скачка магнитных проницаемостей. Отметим также, что при

одинаковых условиях в результате капиллярного распада нитей в системах I образуются более крупные капли, чем в системах II.

Работа выполнена при поддержке, оказываемой Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 02-01-00694) одному из соавторов (В. Коровину).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Taylor G.I. The formation of emulsions in definable fields of flow. Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1934. Vol. 146. № 858. P.501-523.
2. Bentley B.J., Leal L.G. A computer-controlled four-roll mill for investigations of particle and drop dynamics in two-dimensional linear shear flows. J. Fluid Mech. 1986. Vol. 167. P.219-240.
3. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. – М.: Мир, 1989. – 357с.
4. Баренблатт Г.И., Черный Г.Г. О моментных соотношениях на поверхностях разрыва в диссипативных средах. ПММ. 1963. т.27. вып.5. с.784-793.
5. Kazhan V.A., Korovin V.M. Capillary break-up of a viscous ferrofluid thread. 9<sup>th</sup> International Conference on Magnetic Fluids. Bremen, 23<sup>rd</sup> –27<sup>th</sup> July, 2001. Book of Abstracts.
6. Коровин В.М. Капиллярная неустойчивость цилиндрической поверхности раздела феррожидкостей в магнитном поле с круговыми силовыми линиями. ЖТФ. 2001. т.71. вып.12. с.16-25.

**ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ  
ЖИДКОСТЕЙ В МЕДИЦИНЕ  
И БИОЛОГИИ**

## МАГНИТОУПРАВЛЯЕМАЯ ЖИДКОСТЬ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Оноприенко Т.А., Левитин Е.Я., Нур Эддин Хани Дахер,  
Кизим Е.Г.**

Национальная фармацевтическая академия Украины  
61002, г. Харьков, ул. Пушкинская, 53, тел./факс (0572) 47-01-64



Оноприенко Татьяна Алексеевна окончила химический факультет Харьковского государственного университета в 1966 г. С 1993 г. работает в НФАУ. В 1978 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме: «Исследование равновесий с участием ионных и молекулярных форм брома и хлора в минерально-кислых и хлоридных солевых растворах». Имеет 83 научных публикаций, в том числе 57 статей, 4 авторских свидетельства на изобретения, 3 статьи в иностранных журналах. В настоящее время является доцентом, кандидатом химических наук, старший научный сотрудник на кафедре неорганической химии НФАУ.



Левитин Евгений Яковлевич окончил Харьковский фармацевтический институт в 1974 году. Работает в НФАУ с 1978 года. С 1975 по 1978 годы аспирант в ХФИ. В 1980 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук по теме: «Синтез, строение и биологическая активность 7-нитро- и 7-аминоакридинов». С 1980 года избран доцентом кафедры неорганической химии ХФИ. Имеет 114 научных публикаций, в том числе 50 статей, 16 авторских свидетельств на изобретения и патентов РФ и Украины. В настоящее время является заведующим кафедрой неорганической химии, кандидатом фармацевтических наук, доцент.

Нур Эддин Хани Дахер окончил Национальную фармацевтическую академию Украины в 1998 г. Имеет 3 научные статьи. С 2001 г. является аспирантом кафедры неорганической химии НФАУ.



Кизим Елена Георгиевна окончила Харьковский государственный университет в 1984 г. С 1992 г. работает в НФАУ. В 1992 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме: «Ионометрия лекарственных форм». Имеет 41 научную публикацию. В настоящее время является доцентом, кандидатом химических наук, доцент на кафедре аналитической химии НФАУ

В последние годы в мировой медицинской практике широкое распространение получили магнитоуправляемые лекарственные препараты. Среди

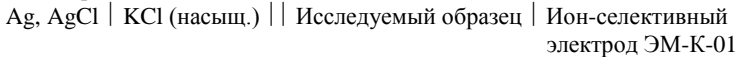
них наиболее перспективными являются препараты, применяемые с помощью магнитных жидкостей (МЖ).

В Национальной фармацевтической академии Украины (НФАУ) в течение ряда лет проводятся исследования по разработке условий синтеза МЖ для медицинских целей, в том числе для лечения простатита. При этом заболевании назначают интенсивную антибиотикотерапию с применением антибиотиков широкого спектра действия, наблюдаемый болевой синдром снимается свечами с белладонной, аналгезином и другими обезболивающими средствами. Сложность проводимого лечения заключается в труднодоступности больного органа – простаты. Применение магнитоуправляемых лекарственных препаратов должно значительно облегчить эту задачу. Ректальное введение МЖ с лекарственными препаратами позволит значительно уменьшить дозировку вводимых лекарственных веществ.

В качестве противовоспалительного и анальгетического лекарственного средства нами предложен, разработанный в НФАУ [1], анальбен. Выбор препаратов обусловлен тем, что по анальгетической активности и широте терапевтического действия он превосходит анальгин и вольтарен в сотни раз, а по противовоспалительной активности превосходит индометацин и вольтарен в десятки раз.

В связи с тем, что анальбен является водорастворимой калиевой солью, для него были синтезированы образцы МЖ на воде с учетом химической структуры препарата и дальнейшего его количественного определения в МЖ.

Для анальбена в МЖ (препарат растворен в черной магнитной жидкости) оптические методы количественного определения не пригодны. В связи с этим нами был использован ионометрический метод определения ионов калия (метод прямой потенциометрии). Для исследований применяли гальваническую цепь с переносом:



В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод ЭВЛ-0-МЗ. Изменение ЭДС цепи проводили на иономере И-130, точность при измерениях составляла  $\pm 1$  мВ.

Содержание анальбена определяли по содержанию ионов калия методом градуировочного графика. С этой целью готовились стандартные растворы хлорида калия в МЖ в интервале  $1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Анализируемый раствор представлял собой раствор анальбена на водной основе с концентрацией ионов калия  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Результаты ионометрического анализа растворов анальбена приведены в таблице.



Таблица  
 Статистические характеристики определения ионов калия  
 в образцах, содержащих анальбен в воде и МЖ  
 (число измерений 5, доверительная вероятность 0,95)

Среда	Взято $K^+$ , моль/л x	Статистические характеристики		
		x	$\Delta x$	$\varepsilon$
Водный раствор анальбена	$4,500 \cdot 10^{-3}$	$4,525 \cdot 10^{-3}$	$8,145 \cdot 10^{-5}$	1,82
Раствор анальбена в МЖ	$4,500 \cdot 10^{-3}$	$4,538 \cdot 10^{-3}$	$5,656 \cdot 10^{-3}$	1,25

Полученные результаты измерений свидетельствуют об отсутствии взаимодействия лекарственных веществ с МЖ. Это позволяет полученную лекарственную форму после глубоких доклинических испытаний вводить ректально до уровня простаты и удерживать ее там с помощью постоянного магнита.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент № 2101011 Российская Федерация, МКИ 6А61К31/19, 9/20. Средство, обладающее анальгетическим действием / Е.Я.Левитин, В.И.Кабачный, Л.В.Яковлева, В.П.Черных № 94004615/4; Заявлено 11.02.94; Опубл. 10.01.98. Бюл. 1998. – № 1. – С. 10

## **ФЕРРОСИЛИКАТНЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОРОШКИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ**

**Филиппов В. И., Иванов П. К., Блохин Д. Ю., Курбатова Е.С.**

НПЦ «МедБиоСпектр»

115478, г. Москва, Каширское шоссе, 24,  
тел. (095)-324-22-49, факс (095) 323-53-33

**Ершов О. Л., Жигалин Г. Я.**

ФГУП РФ Государственный научно-исследовательский институт химии  
и технологии элементоорганических соединений

111123, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38 тел. (095)273-49-53,  
факс: (095)273-13-23, mail: EOS@ INKOTRADE.RU

**Богословская Е. В. , Шипулин Г. А.**

Центральный научно-исследовательский институт

Эпидемиологии МЗ РФ

111123, Москва, Новогиреевская ул., 3А; тел.: (095)305-51-90,  
факс: (095)305-54-23, e-mail: [lenbo@pcr.ru](mailto:lenbo@pcr.ru)

Микроанализ нуклеотидных последовательностей методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) все шире используется не только для проведения научных исследований в биологии и медицине, но и в арсенале методов клинической лабораторной диагностики многих социально значимых заболеваний человека. Благодаря своей исключительно высокой чувствительности, он дает уникальные возможности для диагностики врожденных генетических аномалий, вирусоносительства, обнаружения точечных мутаций, лимфогенных и гематогенных микрометастазов злокачественных опухолей и других патологических состояний человека.

Наиболее громоздкой процедурой при проведении ПЦР-анализа является пробоподготовка образцов, заключающаяся в выделении, депротеинизации и очистке нуклеиновых кислот (ДНК и/или РНК) из биологического материала (суспензии клеток, цельная кровь, сыворотка, плазма крови и др.). В большинстве случаев при выделении нуклеиновых кислот используется их способность обратимо сорбироваться из растворов с высокой ионной силой на поверхности стеклянных порошков и силикагелей.

Использование сорбентов на основе диоксида кремния с ферромагнитными свойствами позволяет существенно упростить процесс пробоподготовки образцов, а также автоматизировать всю процедуру, поскольку для отделения сорбента от жидкой фазы не требуется осаждение центрифугированием: его с успехом можно заменить сбором микрочастиц в магнитном поле.

Несколько зарубежных фирм-производителей выпускают подходящие магнитные сорбенты в качестве коммерческого продукта, однако широкомасштабное использование их в качестве расходного материала для клинических исследований ограничено исключительно высокой стоимостью. Поиск путей создания альтернативных материалов отечественного производства – актуальная и перспективная задача.

В настоящем исследовании мы провели сравнительный анализ нескольких типов ферросиликатных порошков собственного изготовления (Ферросил-1, 2, 3, 4 см. табл.1) и коммерческих магнитных сорбентов. Образцы 2 и 3 не образовывали устойчивые суспензии в водных буферных растворах, быстро оседали, в связи с чем как сорбенты они не испытывались как перспективные. Образцы 1 и 4 оказались более устойчивы в суспензии, поэтому их использовали в системе пробоподготовки биологического материала для ПЦР-анализа в сравнении с коммерческим сорбентом производства фирмы Merck (Германия) и сорбентом из набора для выделения геномной ДНК фирмы LabSystems (Финляндия). Сепарацию магнитных частиц осуществляли с помощью полуавтоматического экстрактора KingFisher фирмы LabSystems.

Таблица 1. Физико-химические свойства ферромагнитных порошков собственного производства.

	Ферросил-1	Ферросил-2	Ферросил-3	Ферросил-4
Тип ферромагнетика	магнетит	Карбонильное железо	Гамма-окись железа	Гамма-окись железа
Содержание оксида кремния (%)	36	30	30	25
Размер частиц (мкм)	1-2	5-10	2-5	2-5

В качестве биологического материала использовали плазму крови больного вирусным гепатитом В с высоким содержанием вируса. ПЦР-анализ проводили с использованием набора реагентов «АмплиСенс HBV-470s/ВКО-770» (ЦНИИЭ МЗ РФ, Россия). Для оценки сорбционной емкости сорбента в отношении вирусной ДНК применяли десятикратное разведение исходной плазмы с помощью плазмы, не содержащей ДНК вируса гепатита В. Из полученного ряда разведений выделяли ДНК с использованием магнитных сорбентов и экстрактора KingFisher. Выделенную ДНК амплифицировали, используя специфические олигонуклеотидные праймеры (размер ампликона 470 пар оснований). Продукты амплификации анализировали методом электрофореза в агарозном геле.

Результаты ПЦР-анализа представлены на рис.1.

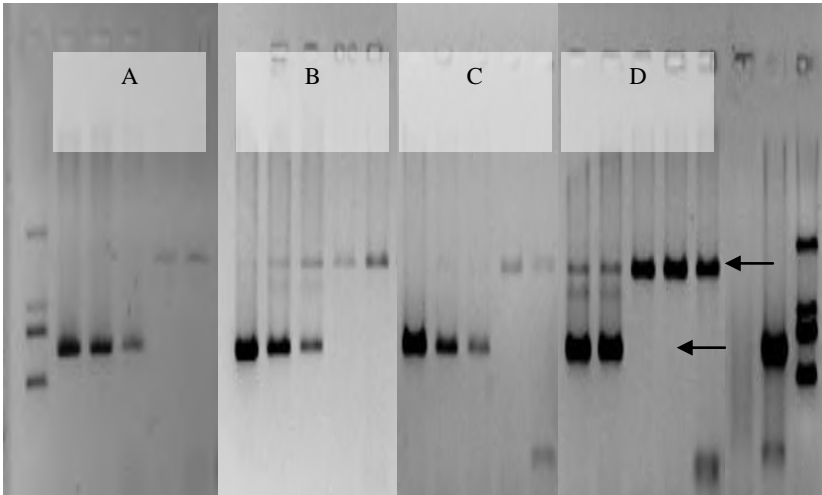


Рис.1. Электрофоретическое разделение продуктов амплификации ДНК вируса гепатита В, изолированного из сыворотки больного с применением Ферросила-1 (А), -4 (В), магнитных сорбентов производства Merck (С) и из коммерческого набора фирмы Labsystems (D). Во всех вариантах – последовательные десятикратные разведения исходной плазмы крови слева направо. Верхняя стрелка: положение внутреннего контрольного образца (770 п.н.), нижняя стрелка: положение ампликона вируса гепатита В (470 п.н.).

Видно, что ферросиликаты Ферросил-1 и -4 обладают достаточной сорбционной емкостью для изоляции вирусной ДНК из биологического материала, а их применение вместо традиционных немагнитных силикатных сорбентов не приводит к ингибированию полимеразной реакции. Первый опыт по сравнению ферросиликатов с коммерческими аналогами показал сходную сорбционную емкость. Исходя из низкой себестоимости производства представленных сорбентов, можно говорить о возможности широкого использования их в системах пробоподготовки образцов для ПЦР-анализа в различных областях отечественного здравоохранения.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА

**Глушенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П.**

Институт энергетических проблем химической физики РАН,  
117829 Москва, ГСП-1, В-334, Ленинский проспект 38, корп.2,

Факс: (095)1378258, E mail: [nnglu@chph.ras.ru](mailto:nnglu@chph.ras.ru)

Глушенко Н.Н. окончила в 1972 г. аспирантуру кафедру Биофизики Биологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. С 1974 г. работала в ИХФ АН СССР, с 1987 г. – в ИНЭП ХФ РАН. В 1990 г. защитила докторскую диссертацию по теме «Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов». Имеет более ста печатных работ. В настоящее время является зав. Лабораторией «Проблем воздействия тяжелых металлов на биосистемы» ИНЭП ХФ РАН, профессором кафедры «Фармацевтической и токсикологической химии» РУДН, член-корреспондентом Академии Информатизации.

Богословская О.А. окончила в 1976 г. кафедру Биофизики Биологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. С 1984 г. работала в ИХФ АН СССР, с 1987 г. – в ИНЭП ХФ РАН. В 1984 г. защитила кандидатскую диссертацию по теме «Физико-химические характеристики и состав липидов резистентных и чувствительных в аэрозоле клеток *E.coli*». Имеет более пятидесяти печатных работ. В настоящее время является старшим научным сотрудником, кандидатом наук в ИНЭП ХФ РАН.

Ольховская И.П. окончила в 1974 г. факультет молекулярной и химической физики МФТИ. С 1974 г. работала в ИХФ АН СССР, с 1987 г. – в ИНЭП ХФ РАН. Имеет более сорока печатных работ. В настоящее время является старшим научным сотрудником в ИНЭП ХФ РАН.

Магнитные жидкости в последнее время находят все большее применение в биологии и медицине. Ведутся работы по использованию ферромагнитных жидкостей для воздействия на опухоли полями ВЧ, рентгенодиагностики, а также в качестве носителей лекарственных препаратов для направленного транспорта внешним магнитным полем. Однако биологическая активность самих частиц, синергизм и антагонизм действия с лекарственными веществами, отдаленные последствия введения ферромагнитных жидкостей изучены еще недостаточно. Поддержание нормального метаболизма возможно при успешной деятельности сложившейся в ходе эволюции системы гомеостаза, в том числе системы регуляции уровня микроэлементов в организме. При этом дополнительное введение какого-либо металла в организм затрагивает не только механизм гомеостаза элементов, но и другие регуляторные системы, что находит отражение в общем биологическом ответе организма. Благодаря высокой эффективности системы регуляции металлы в ионной форме, как правило, быстро связываются, а затем выводятся из организма. Однако металлы, введенные в виде ультрадисперсных порошков (УДП), что обеспечивает их постепенное растворение и поступление, оказывают длительное воздействие

на систему гомеостаза микроэлементов и сопряженные с ней другие системы регуляции. Это может обусловить формирование биологического ответа, отличающегося от наблюдаемого при введении металлов в ионной форме. В связи с этим исследование влияния УДП металлов на систему регуляции уровня микроэлементов в организме и другие регуляторные системы представляется важной задачей при изучении возможности применения суспензий металлов в медицине.

Для выявления особенностей биологического действия ультрадисперсного порошка железа с размерами частиц 50-100 нм были проведены исследования по ростстимулирующему и токсическому действию металла. На их основе определены характеристики областей биологического действия порошка. Обнаружено, что однократное подкожное введение УДП железа в дозах 1-100 мг/кг приводит к увеличению скорости роста неполовозрелых мышей на 10-15%,  $p \leq 0,05$  по сравнению с контролем. Сульфат железа вызывает уменьшение скорости роста в изученном интервале доз.

Таблица 1. Сравнительные токсикологические характеристики ультрадисперсного порошка и сульфата железа.

Доза, мг/кг	Fe <sup>0</sup>	FeSO <sub>4</sub> *
МПД	1100	20
ЛД <sub>50</sub>	2200	60
ЛД <sub>100</sub>	3200	90

МПД – максимально переносимая доза: наибольшая доза препарата при которой еще не происходит гибели животных; ЛД<sub>50</sub> – доза, введение которой вызывает гибель 50% животных; ЛД<sub>100</sub> – доза, приводящая к гибели всей группы животных.

\* - дозы приведены в пересчете на металл.

На основании полученных результатов были получены характеристические кривые «доза-ответ» и выявлены зоны биологического действия для ультрадисперсного порошка железа. Для УДП железа зона биотического действия (стимуляции, ЗС) расположена в интервале 1-10 мг/кг, «зона безопасности» (ЗБ) – до 1100 мг/кг и к зоне фармакотоксического действия (ФТЗ) относятся дозы свыше 1100 мг/кг. Методом ЭПР показано, что для введенных в организм ультрадисперсных порошков металлов характерно активное распределение в различных органах и тканях. При введении УДП железа в дозе 2 мг/кг в исследованных органах (печень, селезенка, легкие, почки, сердце) кроме спектров ЭПР, характерных для нормальных тканей, регистрируется спектр ЭПР, обусловленный ферромагнитными частицами, с максимальной интенсивностью сигнала через 1 неделю после введения. Частицы металла, попав-

шие в различные органы и ткани, постепенно превращаются в структуру с измененным характером обменного взаимодействия, о чем свидетельствует появление сигнала ЭПР с  $g$ -фактором 2,1 через 2 недели после введения железа. Образовавшиеся при дальнейшем растворении частицы ионы металлов в виде простых комплексов остаются в клетке или взаимодействуют с белками-переносчиками. При введении УДП железа в крови происходят колебания амплитуды сигналов ЭПР, обусловленных парамагнитными комплексами ионов железа с  $Fe^{3+}$  - трансферрином, что совпадает с максимальным увеличением содержания этого металла в крови. Введение порошка железа изменяет характер и амплитуду естественных колебаний уровня железа и цинка в тканях вплоть до 50-70% относительно контрольного уровня. Следовательно, существующая в организме система регуляции уровня микроэлементов справляется с увеличенной нагрузкой при введении порошка железа. Скорость растворения частиц УДП и характеристики биологического действия продуктов растворения определяются природой металла. Так, расширение области устойчивого существования  $Fe(III)$  в присутствии биолигандов по сравнению с водной средой частично объясняет более низкую токсичность УДП железа по сравнению с сульфатом  $Fe$ . Реализация биологического эффекта УДП железа связана с воздействием его на различные биосистемы: систему регуляции уровня микроэлементов, природных антиоксидантов, систему перекисного окисления липидов (ПОЛ) и др.

Наши исследования позволили установить ростстимулирующий эффект УДП железа. Для выяснения механизмов его стимулирующего действия на рост была выбрана модель частичной гепатэктомии, поскольку регенерирующая печень позволяет изучать регуляторные механизмы, контролирующие дифференциацию, пролиферацию и рост. Обнаружено, что как при внутрибрюшинном, так и при подкожном введении УДП железа в дозе 10 мг/кг непосредственно перед операцией наблюдается уменьшение массы регенерирующей печени после частичной гепатэктомии по сравнению с массой регенерирующей печени у оперированных мышей без введения металла (контрольная группа) в течение 6 суток после операции: при внутрибрюшинном введении на 8-10%, при подкожном на 5-7%. Таким образом, замедление регенерации печени при введении УДП железа в дозе 10 мг/кг менее выражено при подкожном введении в организм.

В таблице 2 представлены данные по летальности мышей после частичной гепатэктомии при введении УДП железа.

Таблица 2. Летальность мышей через 3 суток после частичной гепатэктомии при введении УДП железа.

Способ введения УДП железа	Доза металла, мг/кг	Летальность, %
Контроль	0	15
Внутрибрюшинно, непосредственно перед операцией	10	30
Внутрибрюшинно, непосредственно перед операцией	100	100
Подкожно, непосредственно перед операцией	10	30
Подкожно, непосредственно перед операцией	100	50
Подкожно, за 3 суток до операции	10	7
Подкожно, за 3 суток до операции	100	22

Видно, что введение УДП железа в дозе 100 мг/кг непосредственно перед операцией внутрибрюшинно вызывает гибель подопытных животных. Поэтому в дальнейшем порошок вводили только подкожно. В случае введения УДП железа в дозе 10 мг/кг подкожно за 3 суток до частичной гепатэктомии наблюдается снижение процента регенерации печени в 1,2 раза по сравнению с контролем в первые 3 суток после операции. В дальнейшем происходит ускорение восстановления веса регенерирующей печени на 12% по сравнению с контролем вплоть до окончания процесса регенерации (табл.3).



Таблица 3. Изменение веса регенерирующей печени мышей (%) после частичной гепатэктомии при введении УДП железа.

Введе-ние	Доза Fe	Время регенерации (сутки):							
		0	1	2	3	4	5	6	7
Конт-роль	0	33,3 ± 0,2	42,7 ± 0,8	54,5 ± 0,8	67,5 ± 1,2	78,1 ± 1,9	87,2 ± 2,6	100,4 ± 3,6	-
Перед опера-цией	10	33,3 ± 0,2	45,0 ± 2,1	51,4 ± 1,6	60,1 ± 2,6	76,9 ± 3,2	-	93,1 ± 2,1	104,2 ± 3,5
За 3 суток до опера-ции	10	33,3 ± 0,2	35,1 ± 1,3	51,8 ± 0,9	71,6 ± 2,4	86,2 ± 2,8	99,8 ± 3,4	-	-
За 3 суток до опера-ции	100	33,3 ± 0,2	41,0 ± 2,3	50,3 ± 1,4	64,9 ± 2,5	72,5 ± 3,7	81,6 ± 3,6	-	97,7 ± 3,5

Время введения УДП железа меняет характер восстановления печени после частичной гепатэктомии. Введение УДП железа в дозе 10 мг/кг подкожно непосредственно перед операцией ингибирует регенерацию веса печени после операции на протяжении всего периода восстановления, а предварительное – за 3 суток - приводит к стимуляции регенерации печени. Кроме того, предварительное введение УДП железа за 3 суток до операции приводит к снижению в 2 раза гибели животных в послеоперационный период по сравнению с контролем. Введение УДП железа в дозе 100 мг/кг подкожно за 3 суток до операции ведет к замедлению на 8-10 % регенерации массы печени по сравнению с контрольными оперированными животными. В этом случае в 1,5 раза увеличивается летальность мышей после операции по сравнению с контролем.

Следовательно, введение УДП железа в дозах 10 мг/кг и 100мг/кг влияет на процесс восстановления веса печени после частичной гепатэктомии. Введение УДП железа в дозе 10 мг/кг подкожно и внутривенно непосредственно перед операцией и в дозе 100 мг/кг подкожно за 3 суток до операции приводит к замедлению регенерационного процесса. При введении УДП железа в дозе 10 мг/кг подкожно за 3 суток до операции наблюдается ускорение восстановления веса печени по сравнению с контролем, при этом выживаемость животных в послеоперационный период в два раза выше, чем в контрольной группе.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что введение в организм УДП железа стимулирует регенерационные процессы в печени мышей. В докладе будут обсуждены возможные механизмы стимуляции железом регенерационных процессов.

## **ИММОБИЛИЗАЦИЯ БИОМОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ФЕРРО- И СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ МИКРОНОСИТЕЛЕЙ**

**Хрусталева И.П., Московцев А.А., Иванов П.К., Блохин Д.Ю.**  
Российский онкологический научный центр им. Н.Н.Блохина РАМН,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24. E-mail: [pol@dialup.ptt.ru](mailto:pol@dialup.ptt.ru)  
**Филиппов В.И., Ершов О.Л., Жигалин Г.Я., Мошечков Н.Г., Махлин Р.С.**  
НПЦ «МедБиоСпектр»  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24. (095)-324-22-49

Метод биомагнитной сепарации основан на способности ферро- и суперпарамагнитных микросфер, покрытых специфическими лигандами, связываться с клетками- или молекулами-мишенями и увлекать их за собой, направленно двигаясь в магнитном поле. Метод весьма прост в техническом исполнении и не требует сложного и дорогого оборудования. Микросферы как реагент для твердофазного иммуноанализа имеют множество преимуществ перед мембранами и микропланшетами. Во-первых, микросферы обладают развитой поверхностью, позволяющей применять высокие поверхностные концентрации антител, увеличивая чувствительность метода. Во-вторых, они пребывают в суспендированном состоянии, обеспечивая свободный контакт между антителом и анализируемым лигандом. Это приводит к увеличению скорости иммунологической реакции, и, следовательно, сокращению времени анализа [1].

Анализ литературных данных показывает, что сепарация клеточных суспензий является неотъемлемым этапом множества аналитических и функциональных исследований, а также находит широкое применение в медицине [2]. Технология иммуномагнитной сепарации, быстро развивающаяся в последние годы, делает возможным быстрое, нетрудоемкое, но при этом высокоэффективное и специфичное разделение исходного материала. Метод универсален, он позволяет осуществлять как позитивную, так и негативную селекцию самых разных клеток и субклеточных структур [3]. Магнитные микрочастицы и процедура сепарации не оказывают существенного влияния на жизнеспособность, морфологию и функциональные качества клеток [4], благодаря чему выделяемые клетки могут далее использоваться в исследовательских и клинических целях. Метод иммуномагнитной сепарации становится незаменимым в областях, где требуется высокоспецифичное выделение агентов, присутствующих в минорных количествах – онкологии и эпидемиологии [5]. Кроме того, селекция с использованием биомагнитных сорбентов позволяет не только значительно упростить, но и повысить эффективность и чувствительность современных методов анализа, таких как сортинг клеток, PCR- и FISH-анализ.

Область применения отдельных типов микросфер, также как и стратегия иммобилизации биологических лигандов на их поверхность, определяются прежде всего структурой и свойствами материала, из которого изготовлен микроноситель.

Ни один из существующих методов иммобилизации биологически активных молекул не является универсальным. При связывании молекул белков с носителем следует избегать способов присоединения, которые приводят к

потере ее активности за счет модификации активного центра. Нельзя также перенасыщать поверхность носителя связанными молекулами, так как это может привести к их тесному сближению и к уменьшению активности за счет стерических затруднений при взаимодействии субстрата с активным центром. Однако ограниченная «нагрузка» носителя отнюдь не гарантирует успех, поскольку не исключено взаимодействие между иммобилизованными и свободными молекулами за счет гидрофобных связей. В каждом случае следует принимать во внимание и способ присоединения, и природу носителя [6].

Исторически первым методом иммобилизации белков на гидрофобные материалы была пассивная адсорбция. Из-за своей простоты этот метод широко используется и по сей день. Поэтому нами изучалась возможность иммобилизации моноклональных антител (МКА) к клеточному рецептору CD95 (клон ICO-160; РОНЦ РАМН) путем пассивной адсорбции на неактивированную поверхность полимера. Полистироловые магнитные микросферы были получены суспензионной полимеризацией стирола как структурного мономера с коллоидными частицами  $\gamma$ -оксида железа диаметром 10-20 нм в присутствии персульфата калия. Эффективность иммобилизации оценивалась по убыли концентрации МКА в растворе, которая измерялась двумя методами – иммуноэлектрофорезом по Лоуреллу (ИЭФ) [7] и иммунопреципитацией по Манчини (ИП). Так, начально она составляла 7-8 мкг МКА ICO-160 на 1 мг микросфер. Однако для окончательного формирования данного класса реагентов после иммобилизации специфического лиганда микросферы ресуспендируются в растворе так называемых «блокеров». Обычно в этих целях используются инертные белки и неионогенные ПАВы, которые способны вытеснять с поверхности сорбированный лиганд [8]. Поэтому концентрация МКА ICO-160 также измерялась в супернатантах после 12-часовой инкубации микросфер в фосфатносолевом буфере (ФСБ), содержащем 1% бычьего сывороточного альбумина (БСА) и 0.05% Твина 20. Результаты измерений показали, что после трех последовательных инкубаций в растворе блокера практически весь изначально сорбированный иммуноглобулин покидает поверхность микросфер. Поэтому для формирования агентов, предполагаемых использовать в биоманитной сепарации, требуется разработать методы более прочного закрепления молекул, например посредством образования ковалентной связи.

Так, для активации остаточных гидроксильных групп, присутствующих на поверхности полистирола, мы использовали паратолуолсульфонилхлорид (Рис.1) [9]. Реакция проводилась в диоксане в присутствии пиридина.

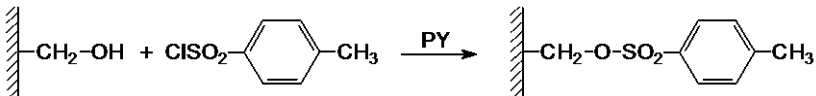


Рис.1 Схема реакции активации носителя р-толуолсульфонилхлоридом.

Затем активированные микросферы инкубировались с раствором МКА ICO-160 в ФСБ. При этом происходила иммобилизация белка через первичные

амино- и сульфгидрильные группы, содержащиеся в остатках лизина и цистеина. После чего микросферы 3-кратно инкубировались по 12 ч в ФСБ с 1% БСА и 0.05% Твина 20 для удаления иммуноглобулинов, сорбционно связанных с поверхностью. Концентрация МКА ICO-160 в супернатантах измерялась ИЭФ и ИП. Емкость носителя рассчитывалась как разность количества добавленного белка и оставшегося в растворах, деленная на массу носителя, и составила 30 мкг МКА ICO-160 на 1 мг носителя, что по приблизительным расчетам составляет максимальное значение для данного размера частиц.

Микросферы, содержащие поверхностные карбоксильные группы, были синтезированы полимеризацией стирола с акриловой кислотой. Эти группы после активации могут быть использованы для ковалентной иммобилизации антител.

Реакция активации водорастворимым карбодимидом (1-этил-3-(3-диметил-аминопропил) карбодимидом) (Рис.2) протекала в 0.05M Na-ацетатном буфере (pH 6.5) [10]. После удаления избытка реагента и промывки тем же буфером микросферы ресуспендировали в растворе МКА ICO-160 в ФСБ (pH 7.4) и инкубировали 4 часа при 4°C с постоянным перемешиванием на роторной мешалке. При этом происходило образование карбамидных и тиоэфирных связей между поверхностными группами микросфер и молекулами белка. Дальнейшие процедуры формирования готового реагента для иммуномагнитной сепарации аналогичны описанным выше. При использовании данного метода посадочная емкость составила 12 мкг МКА ICO-160 на 1 мг носителя.

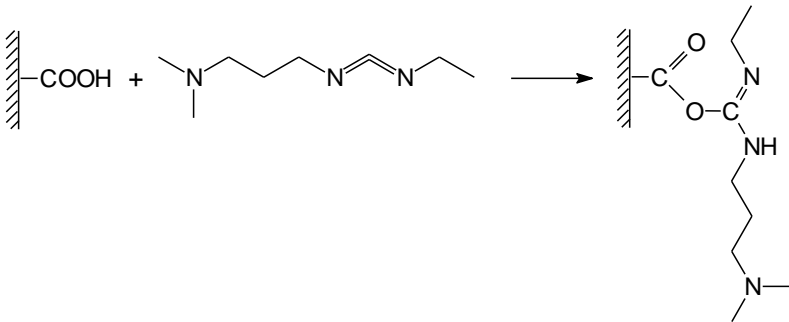


Рис.2 Схема реакции активации карбоксильной группы 1-этил-3-(3-диметил-аминопропил) карбодимидом.

Для активации поверхностных карбоксильных групп методом активированных эфиров использовался дипентафторфенилкарбонат (Рис.3). Реакция проходила в диметилформамиде (ДМФА) в течение 2<sup>х</sup> часов с постоянным перемешиванием, после чего микросферы промывались от остатков активирующего агента и побочных продуктов ДМФА и дистиллированной водой и ресуспендировались раствором антител в карбонатном буфере (pH 8.5).

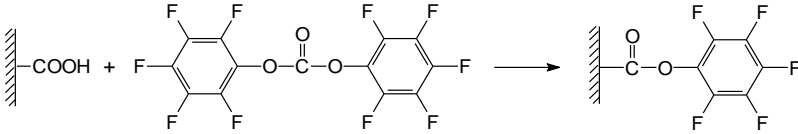


Рис.3 Схема реакции активации карбоксильной группы дипентафторфенилкарбонатом.

Окончательная емкость микросфер составила, как и в предыдущем случае, 12 мкг МКА ICO-160 на 1 мг носителя, что указывает на то, что оба метода эффективны для иммобилизации белков на карбоксилированные микросферы, а емкость носителя определяется прежде всего поверхностной концентрацией карбоксильных групп.

Магнитные частицы на основе силики размером 1-3 мкм были получены реакцией олигоэтоксисилана с коллоидной  $\gamma$ -окисью железа в щелочной среде. Для иммобилизации биологических лигандов мы использовали металлохелатный метод активации поверхностных силанольных групп. Обработанную хлоридом титана силику можно рассматривать как полимерный хелат с аква-, хлораква- и хлор-комплексами титана. Любая же другая молекула, способная замещать лиганды, может образовывать хелат с титаном, связанным с поверхностностью частиц [6]. В случае белковых молекул, в качестве групп-лигандов могут выступать свободные карбоксильные группы кислот аминокислот, гидроксилы остатков тирозина, серина и треонина, сульфгидрильные группы цистеина и  $\epsilon$ -аминогруппы остатков лизина. В результате иммобилизации МКА ICO-160 таким методом мы достигли поверхностной концентрации антител, характерной для состояния монослоя.

В биомагнитной сепарации также часто используется метод иммобилизации лигандов посредством связи биотин-стрептавидин [11]. Эта комплементарность в сочетании с малыми размерами биотина создает идеальную систему для биологических исследований. Магнитные микросферы, покрытые стрептавидином, являются универсальными реагентами для проведения сепарации. Теоретически любой биологический лиганд (иммуноглобулины, олигонуклеотиды и др.) можно пробиотинилировать одностадийной реакцией конъюгации. Такой метод позволяет ввести в структуру комплекса короткий гибкий спейсер, устраняя тем самым стерические препятствия для взаимодействия лиганда с его мишенью.

Все перечисленные выше химические подходы мы использовали для иммобилизации молекул стрептавидина на поверхность микросфер. Способность полученных биомагнитных частиц связывать биотинилированные молекулы анализировалась ферментативным методом. Суспензию микросфер вносили в лунки микротитровального планшета и добавляли раствор биотинилированной пероксидазы хрена. Затем удаляли несвязавшиеся молекулы промывкой раствором БСА и Гвина 20 в ФСБ, удерживая микросферы на дне планшета магнитом. Количество конъюгированной пероксидазы оценивали по интенсивности окраски супернатанта после остановки реакции ферментативного окисления субстрата (3,3',5,5'-тетраметилбензидина). При этом получен-

ные нами конъюгаты тозилрованных полистироловых микросфер и частиц из силики, активированных металлохелатным методом, со стрептавидином, по активности не уступали зарубежным аналогам фирм Dynal и Promega.

Результатом проведенной работы было создание ряда биоманитных микроносителей на основе собственных разработок. Все апробированные нами методы ковалентной иммобилизации белков дали положительные результаты. Они позволяют прочно закреплять биомолекулы на поверхности магнитных микросфер с сохранением их биологической активности и при этом обеспечивают гомогенность и коллоидную стабильность суспензии, что позволяет использовать их для научных исследований и клинической практике.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yu H., J. W. Raymonda, T.M. McMahon, A.A. Campagnari. – *Biosensors & Bioelectronics*, 2000., v.14, pp.829-840.
2. K.M. Partington, E.J. Jenkinson, G. Anderson. – *J. Immunol. Meth.*, 1999, v.223, pp.195-205.
3. F. Graepler, U.Lauer, M. Gregor. – *J. Biochem. and Biophys. Meth.*, 1998, v.36, pp.143-155.
4. L. Yu, J. Uknalis, Shu-I Tu. – *J. Immunol. Meth.*, 2001, v.256, pp.11-18.
5. N. Strachan, I.D. Ogden. - *FEMS Microbiol. Letters*, 2000, v.186, pp.79-84.
6. Вудворд Д. Иммобилизованные клетки и ферменты. – М.: Мир, 1988. – 215 с.
7. Остерман Л.А. Исследование биологических макромолекул электрофокусированием, иммуноэлектрофорезом и радиоизотопными методами. – М.: Наука, 1983. – 303 с.
8. M. Luck, B.R. Paulke, W. Schroder. - *J. Bio-med. Mater. Res.*, 1998, v.39, pp.478-485.
9. K. Nilsson & K. Mosbach. – *Eur. J. Biochem.* 1980, v.112, pp.397-402.
10. K. Nustad et al. – *Agents Actions Suppl*, 1982, pp.207-212.
11. M. Khosravi, Workshop #111, Clinical Ligand Assay Society Annual Meeting, 1995, May 24.

## МАГНИТНАЯ ГЕМОСОРБЦИЯ

**Кузнецов А.А., Филиппов В.И., Кутушов М.В., Комиссарова Л.Х.,  
Гончаров Л.А., Подойницын С.Н., Тихомирова О. Ф.**

Институт биохимической физики РАН  
117334.Москва, ул. Косыгина, 4, ИБХФ РАН

E-mail: [akuz@sky.chph.ras.ru](mailto:akuz@sky.chph.ras.ru)



Кузнецов Анатолий Александрович окончил Московский Инженерно-Физический Институт (МИФИ) в 1962 году. Работает в Институте биохимической физики РАН с 1996 года.

В 2001 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора биологических наук. Тема диссертации : "Магнитная гетерогенность биологических систем, принципы и примеры использования магнитомеханических сил для решения актуальных задач медицины и биологии". Лауреат Государственной Премии СССР за 1985 год.

Имеет более 130 научных публикаций в том числе более 30 авторских свидетельств и патентов. В настоящее время является Заведующим Лабораторией "Инженерной Биофизики".

В настоящее время в клинических условиях широко используется эффективные методы, позволяющие выводить из организма эндо и экзотоксины. К таким методам относится гемосорбция, позволяющая удалить из организма не только токсины, но и вирусы и бактерии. Для проведения гемосорбции используются колонки заполненные различными сорбентами. При этом из организма выводится значительное количество крови для заполнения колонки. При прохождении крови через сорбент происходит повреждение форменных элементов крови. Уменьшение размера частиц сорбента позволяет увеличить сорбционную емкость и эффективность использования сорбента. Однако уменьшение размера гранул сорбента приводит к резкому увеличению гидравлического сопротивления колонки, разрушению форменных элементов и невозможности реализации гемосорбции на таких частицах.

Авторы предложили новый метод детоксикации биологических жидкостей с использованием ферромагнитных частиц субмикронного и микронного размера покрытых углеродом или другим сорбирующим материалом. /1/ Такие феррочастицы, вследствие большой дисперсности, будут обладать высокой сорбционной емкостью, высокой скоростью сорбции и при этом существует возможность перемещать и удерживать их с использованием магнитного поля. В работе проведено изучение возможностей предложенного способа и сравнение его с существующими методами. Проведено испытание устройств необходимых для реализации способа. Проведен скрининг магнитных сорбентов для удаления различных токсинов.

На рис.1 представлена схема устройства для Магнитной гемосорбции. Кровь забирается из артерии или вены ,смешивается с суспензией магнитного сорбента , осуществляется перемешивание и процесс сорбции. Далее отработанный сорбент с токсинами удаляется магнитным сепаратором. Очищенная кровь возвращается в организм. Устройство имеет малое гидравлическое сопротивление

ние и может работать без насоса для прокачки крови, а за счет артерио-венозного перепада давления. Объем крови необходимый для заполнения системы в несколько раз меньше, чем необходимо для заполнения сорбционной колонки. Процесс сорбции осуществляется в ламинарном потоке или иногда в режиме перемешивания с помощью вращающегося магнитного поля. Для осуществления магнитного перемешивания, на трубку по которой протекает кровь с частицами сорбента одевают статор асинхронного двигателя. Время взаимодействия частиц сорбента с кровью определяется сечением и длиной трубок и объемом проходящей крови. В связи с тем, что частицы сорбента имеют размеры менее микрона это время лежит в диапазоне нескольких секунд.

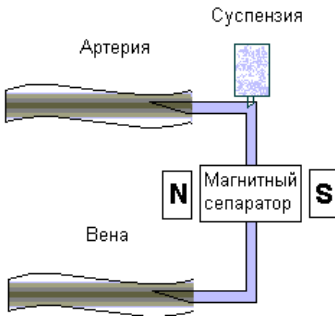


Рис 1. Общая схема магнитной гемосорбции

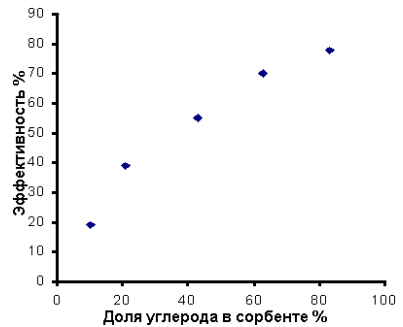


Рис 2. Эффективность сорбции барбитурата - С % от содержания углерода в МУК

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.

В работе были использованы ферромагнитные частицы субмикронного размера, модифицированные различными веществами. Такие сорбенты мы будем далее называть магнитоуправляемыми композициями (МУК). Наибольшее количество экспериментов было выполнено с использованием железо-углеродных частиц. Феррочастицы получали плазмохимическим способом и методом диспропорционирования в присутствии СО (закиси углерода). Нами были исследованы сорбционные свойства синтезированных материалов. В ходе исследования было синтезировано и проведено тестирование более 40 типов магнитоуправляемых композитов (МУК).

Были изучены сорбционные свойства синтезированных материалов в отношении: низкомолекулярных веществ - тиопентала натрия, фенобарбитала, средних молекул - цианкобланина (витамина В) и макромолекул - человеческого гемоглобина.

Эффективность сорбции определялась как отношение количества сорбируемого препарата к его первоначальному количеству, выраженному в процентах, при определенном весовом отношении магнитоуправляемого сорбента и препарата. Исследование сорбционных свойств МУК в статических условиях



проводили при концентрации препаратов -100 мкг/мл и при весовых соотношениях магнитоуправляемый композит /препарат -1/5, 1/1, 5/1, 10/1, 25/1. Элиминацию препаратов проводили как из солевых растворов, так и из донорской крови. Измерение магнитных характеристик образцов МУК проводили на магнитометре фирмы Bruker. Количественное определение препаратов в растворах проводили с помощью дифференциальной спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой областях. Детектирование препаратов в сыворотке и донорской крови осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии с применением флюоресцентного индикатора и дифференциальной спектрофотометрии безбелковых фильтратов.

Исследования в динамических условиях, моделирующих прямую гемосорбцию, проводили на экспериментальной установке состоящей из магнитного сепаратора, емкости содержащей суспензию МУК, устройства смешивания суспензии МУК с растворами препаратов или донорской кровью, системы коммутации, сосудов для подачи и сбора циркулирующей крови или жидкости.

Магнитный сепаратор представляет собой прямоугольную камеру, выполненную из полимера, объемом 10 см<sup>3</sup>, внутри которой расположена ферромагнитная проволока диаметром 0,5 -1,0 мм. Снаружи камеры с обеих сторон фиксируются два постоянных магнита .выполненных из сплава неодим-железо-бор с размерами 40\*40\*10 мм. Магнитный поток замкнут через магнитопровод. Магнитная индукция в рабочей зоне сепаратора достигала 1 теслы.

Суспензию магнитоуправляемого сорбента получали путем добавления порошка МУК в раствор желатиноля с последующим встряхиванием и ультразвуковой обработкой.

Устройство для смешивания выполнено из полистирола в виде прямоугольной камеры 5-10 см<sup>3</sup>, в которую одновременно поступает суспензия МУК и раствор препаратов или крови, а выходит их смесь. Подачу суспензии МУК в узел смешивания осуществляли с помощью перистальтического насоса, а поток жидкости формировали с помощью роликового насоса.

Апробирование устройства для гемосорбции с использованием МУК проводили при скорости потока 100 мл/мин при комнатной температуре. Растворы барбитуратов, цианкобаламина, человеческого гемоглобина с концентрацией 100 мкг/мл и объемом 1000 мл пропускали через экспериментальное устройство при непрерывном перемешивании с суспензией МУК. В ходе исследований концентрация МУК поддерживалась на уровне 0,5 мг/мл и проводили 1-но , 2 -х и 3-х кратное пропускание растворов через экспериментальное устройство. Оценку эффективности локализации МУК в магнитном сепараторе производили путем измерения светорассеяния образцов выходящей жидкости, а в случае использования донорской крови с помощью измерения намагниченности образцов донорской крови, очищенной с помощью МУК. Были проведены сравнительные исследования сорбционных свойств МУК и сорбента на основе активированного угля ( АУ) в статических и динамических условиях.

Изучение сорбционных свойств АУ в динамических условиях проводили при скорости потока 50-60 мл/мин, помещая исследуемый сорбент в пластиковую колонку объемом 20 мл.

Исследования по испытанию метода проводили на животных- собаках весом 15-18 кг. Животному вшивали атерио-венозный шунт, к которому подключали магнитное сорбционное устройство. Внутривенно собакам вводили наркоз, гепарин и а так же барбитураты в количестве 5,0-:5,5 гр.

У животных через 5,10,15,30,60 минут производили забор крови с целью определения количества барбитуратов, креатинина и проведения биохимического, реологического и иммунологического анализов крови до и после проведения гемосорбции.

### РЕЗУЛЬТАТЫ , ОБСУЖДЕНИЕ .

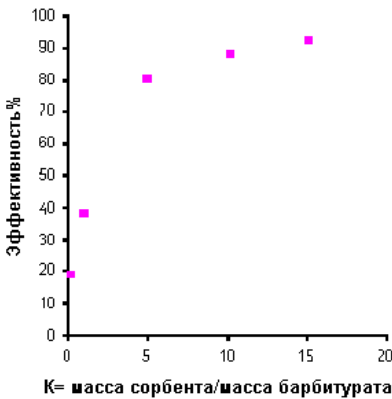


Рис 3. Эффективность сорбции барбитурата- от отношения K= сорбент /сорбат.

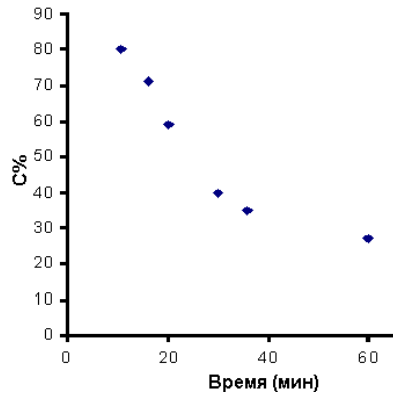


Рис 4. Магнитная сорбция барбитурата из крови животного (собака) в зависимости от времени процедуры. T-минуты.

На рис 2 представлена зависимость элиминации барбитурата - гексенала натрия магнитоуправляемыми композитами с различным содержанием углеродной фазы. Рис 2 иллюстрирует типичную зависимость для МУК получаемых методом диспропорционирования (тип Цефесорб ) и получаемых плазмохимическим способом (тип ФерСар ).

Эффективность магнитной гемосорбции (МГ) среди других причин будет зависеть от соотношения МУК/адсорбат . На рис 3 приведена зависимость эффективности элиминации гексенала натрия в статических условиях при различных соотношениях Цефесорб /адсорбат .

Приведенные данные указывают, что начиная с соотношения Цефесорб/адсорбат 5/1 , его рост не приводит к значительному увеличению эффективности процесса сорбции. Поэтому, исследования в динамических условиях на экспериментальной установке с использованием Цефесорба проводили при соотношении сорбент/адсорбат не менее 5/1 .

При проведении стандартной колоночной гемосорбции обычно используется адсорбент, получаемый из активированного угля (АУ). Нами проведены сравнительные исследования эффективности сорбции барбитуратов, цианкобланина и человеческого гемоглобина из их растворов в динамических условиях при использовании АУ в колоночной очистке и Цефесорба в режиме магнитной сорбции. Было показано, что эффективность элиминации низко-, средне- и высокомолекулярных соединений с использованием предложенного нами метода в 2-2,5 выше, чем с применением АУ в сорбционной колонке.

Применение МГ с использованием Цефесорба при однократном пропускании раствора через устройство позволило снизить концентрацию веществ на 40-50%. При 2-х и 3-х кратном пропускании растворов через магнитное сорбционное устройство с использованием Цефесорба удается снизить концентрацию удаляемых веществ до минимума.

Анализ очищенных растворов и донорской крови, после прохождения через сепаратор показал отсутствие в них феррочастиц МУК, что свидетельствует о практически полном их удерживании в магнитном сепараторе.

Метод магнитной гемосорбции был успешно испытан на животных (13 собак) Рисунок 4 демонстрирует уменьшение концентрации фенобарбитала в крови животного в зависимости от продолжительности процедуры. Отмечено, что при магнитном методе процесс идет быстрее и до более низких значений чем при использовании обычной гемосорбции.

### **Выводы**

Метод магнитной гемосорбции с использованием железо-углеродных сорбентов показал эффективность при сорбции низко-, средне- и высокомолекулярных веществ. По сравнению с сорбцией на колонке значительно снижена травмируемость клеток крови и уменьшен объем выводимой крови. Не наблюдается значительного изменения биохимических показателей крови.

Объем крови, необходимый для заполнения устройства минимален.

Снижение концентрации фенобарбитала на 60% в крови собаки достигается при использовании менее 10 грамм сорбента.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Кузнецов Филиппов, Кутушов и др Патент России 4955558/14 приоритет от 28.06.1991.