

磁性液体中非磁性小球与磁性纳米颗粒的相互作用及磁组装*

邓海东[†] 李海

(华南农业大学理学院应用物理系, 广州 510642)

(2013年1月28日收到; 2013年2月28日收到修改稿)

利用磁性液体与聚苯乙烯小球溶液混合得到的复合磁性液体, 研究了聚苯乙烯小球和磁性纳米颗粒在外加磁场作用下的动力学过程. 实验结果表明, 当外加磁场的方向平行于样品平面时, 聚苯乙烯小球在沿着磁场的方向上表现出相互吸引而形成链状结构, 其动力学过程可分为聚苯乙烯小球被反磁化产生相互吸引而形成短链的快过程以及短链间相互吸引形成长链的慢过程; 当外加磁场的方向垂直于样品平面时, 相邻聚苯乙烯小球表现出排斥的相互作用而形成短程有序的二维结构, 当磁场强度增加到一定的阈值时, 聚苯乙烯小球和磁性纳米颗粒形成的团簇会产生相互吸引而组装成复合式的花瓣结构.

关键词: 磁性液体, 磁组装, 非磁性颗粒

PACS: 75.50.Mm, 75.75.Jn, 75.78.-n

DOI: 10.7498/aps.62.127501

1 引言

磁性液体 (magnetic fluid) 又称磁液、磁流体、磁性流体或铁磁流体, 是由单分子层 (2 nm) 表面活性剂 (surfactant) 包覆的、直径约为 10 nm 的单畴磁性纳米颗粒弥散于载液 (carrier) 中所形成的固-液二相胶状体. 与一般流体比较而言, 磁性液体不仅具有液体的流动性, 而且具有超顺磁性. 利用磁性液体的这种特性可以实现对液体的操控, 磁性液体可以利用磁场与其的相互作用来控制流体的运动, 因此磁性液体通常也被称为智能型流体或功能型流体 (active material)^[1-3].

反磁性液体 (inverse magnetic fluid) 由于它是通过磁性液体与非磁性胶体混合而成, 所以也被称为复合型磁性液体. 反磁性液体的概念最早是由 Skjeltorp^[4] 提出, 他将掺入到磁性液体中的非磁性颗粒称为磁空穴 (magnetic holes), 并对含聚苯乙烯小球的反磁性液体在外加磁场作用下所发生的相

变问题进行了深入的研究. 这些研究表明, 在外加磁场的作用下, 掺入到磁性液体中的聚苯乙烯小球也能够很好地响应外加磁场的作用, 而这种作用被称为反磁化, 其磁化方向与外加磁场的方向相反. 与磁性纳米颗粒一样, 在沿磁力线方向上, 非磁性颗粒之间会产生相互吸引, 而在垂直于磁力线方向则表现出相互排斥^[5-8]. 反磁性液体的提出不仅丰富了磁性液体的研究内容, 而且为非磁性颗粒的磁操控提供了一种全新的技术手段. 2008年, Yallen等^[9-12]将不同粒径、不同磁极化率的磁性小球掺入到磁性液体当中实现了多粒子复合结构的磁组装. 自此, 在磁性液体中实现非磁性颗粒的组装过程引起了国内外研究者的广泛关注. Ying等^[13-17]利用磁性液体实现了三维有序的光子晶体结构, 通过改变外磁场的大小可实现对光子晶体的带隙进行动态的调控. Erb等^[18]将表面包裹磁性纳米材料应用到材料聚合当中, 通过外加磁场来调制纳米材料在聚合物合成中的取向, 该实验表明, 通过磁场调制合成的含磁性纳米材料的聚合物具有较高的

* 广东省自然科学基金 (批准号: S2012040007719) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dhdong@scau.edu.cn

抗应力性及耐磨性等特性.

上述的研究工作都是基于磁场作用下磁性纳米颗粒与非磁性颗粒的相互作用, 但只研究了非磁性大颗粒在磁场下的组装行为, 而对磁性纳米颗粒与非磁性颗粒的相互作用及两种颗粒的复合组装行为却没有进行深一步的实验观察. 本文基于以上研究结果, 在实验上深入地探讨了非磁性小球在磁场作用下的动力学过程: 1) 在平行样品磁场的的作用下, 实验观察了非磁性小球的成链过程, 通过改变外加磁场的方向, 实现了对非磁性小球链状结构的磁操纵; 2) 在垂直磁场作用下, 非磁性小球间表现出明显的相互排斥作用并形成短程有序的二维结构; 3) 通过增加磁场的大小, 实现了磁性纳米团簇与非磁性小球的二次磁组装, 形成了由磁性纳米团簇包围非磁性小球的花瓣结构.

2 样品制备及实验装置

实验中所用到的磁性液体为水基的四氧化三铁 (Fe_3O_4) 磁性液体, 该磁性液体是通过化学共沉淀的方法合成的, 其中磁性纳米颗粒的直径约为 12 nm, 饱和磁化强度为 5.0 emu/g. 非磁性小球溶液采用的是聚苯乙烯小球水溶液 (从 Duke Scientific Corporation 购置), 其中聚苯乙烯小球的直径为 11 μm , 质量分数为 10%. 为便于清晰地观察非磁性小球及磁性纳米颗粒在磁场作用下的组装过程, 在配置反磁性液体之前, 聚苯乙烯小球原液先用去离子水稀释 3 倍, 然后和磁性液体按质量比为 1:1 的比例进行配置, 经超声后得到分散均匀的反磁性液体.

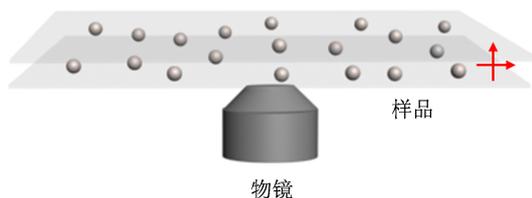


图1 实验装置图, 其中箭头表示在实验中所采用的外加磁场的方向

所采用的实验装置如图 1, 反磁性液体被封装在厚度为 20 μm 的玻璃样品盒后被放置在倒置显微镜的载物台上, 磁场的方向可以通过改变电磁铁的摆放位置来实现, 其中磁场强度的大小可以通过改变电磁铁通电电流的大小来加以调整. 整个实验过程分别通过 10 倍, 20 倍及 100 倍的物镜进行观

察并利用显微镜内置的 CCD 进行拍照, 实时地监测磁性纳米颗粒及非磁性小球在磁场作用下的组装过程.

3 实验结果与理论分析

3.1 反磁性液体中磁性纳米颗粒与非磁性小球间相互作用的物理机制

从理论上讲, 磁性纳米颗粒与非磁性小球的相互作用可以通过非磁性小球在反磁化过程中产生的有效偶极子矩 (effective dipole moment) 来描述^[4], 其表达式如下:

$$m_i = 4\pi r^3 \frac{\chi_i - \chi_f}{\chi_i + 2\chi_f + 3} H_{\text{ext}}, \quad (1)$$

其中, r 为非磁性小球的半径, χ_i 和 χ_f 分别为非磁性小球以及磁性液体的磁化率, H_{ext} 为外加磁场强度. 由于实验中采用的非磁性小球为聚苯乙烯小球, 其 χ_i 非常小, 可近似为 0, 因此 (1) 式可近似为

$$m_i = -4\pi r^3 \frac{\chi_f}{2\chi_f + 3} H_{\text{ext}}, \quad (2)$$

上式表明, 浸于磁性液体中的聚苯乙烯小球受到一个沿磁场方向相反的作用, 其量的大小和小球的半径 r , 磁性液体的磁化率 χ_f 以及外加磁场的大小有关. 因此, 相邻聚苯乙烯小球之间的相互作用可以看成两个磁偶极子间的相互作用, 其相互作用能可用以下方程来表示:

$$U_i = \frac{\mu_0(1 + \chi_f)}{4\pi} m_i^2 \left(\frac{1 - 3\cos^2\theta}{a^3} \right), \quad (3)$$

其中, μ_0 为真空中的磁导率, 其值为 $4\pi \times 10^{-7}$ H/m; θ 为磁场方向与样品所处平面的夹角; a 为相邻两聚苯乙烯小球的间距. 通过表达式可以看出, 当值处在 0° 和 90° 时, 相邻两小球会表现出相反的相互作用过程, 前一种情况表现出相互吸引, 而后一种则表现为相互排斥. 此外, 相邻小球间的相互作用随着小球的间距以 3 次方的关系急剧下降. 因此, 为方便观察非磁性小球在磁场作用下的动力学过程, 其浓度也是需要考虑的一个因素.

3.2 聚苯乙烯小球在平行磁场作用下的磁组装

当磁场的方向与样品盒平行时, 聚苯乙烯小球的组装过程如图 2 所示, 该实验结果是利用 20 倍

的物镜进行观测得到的. 其中图 2(a) 为未施加磁场时聚苯乙烯小球随机的分布在磁性液体中; 当方向为平行于样品平面向上 (图中红色尖头指向), 磁场强度为 100 Oe 的磁场打开后, 通过图 2(b) 可以清晰地看到, 在开始的 5 s 内, 聚苯乙烯小球能很快地响应外磁场的作用, 原来靠得较近的聚苯乙烯小球立即排成沿磁场方向的短链; 当磁场作用持续到 10 s 时, 更多原来分散的小球形成短链状结构, 如图 2(c) 所示; 然而, 在接下来的 50 s 里, 聚苯乙烯小球的成链速度明显减慢, 原来在 10 s 时的单个分散的聚苯乙烯小球还是保持原来的状态, 链状结构的数目基本保持不变, 如图 2(d) 所示; 持续保持磁

场的作用, 我们发现此时聚苯乙烯小球间的相互作用已经可以忽略, 磁性链之间的相互作用已经成为整个动力学过程的主导. 通过比较图 2(d)—(f) 可以清楚地看到, 长度更短的聚苯乙烯小球链会受到长度更长的聚苯乙烯小球链的吸引而形成一整条长度更长的聚苯乙烯小球链. 在这些长链的形成过程中, 每条链整体上都表现出磁偶极子的特性, 在沿磁场的方向上链与链之间表现出吸引的相互作用, 在垂直于磁场的方向上表现出排斥的相互作用. 因此通过图 2(e) 和 (f) 可以看到, 聚苯乙烯小球长链之间存在着一定的间隔, 其平均距离约为 25 μm .

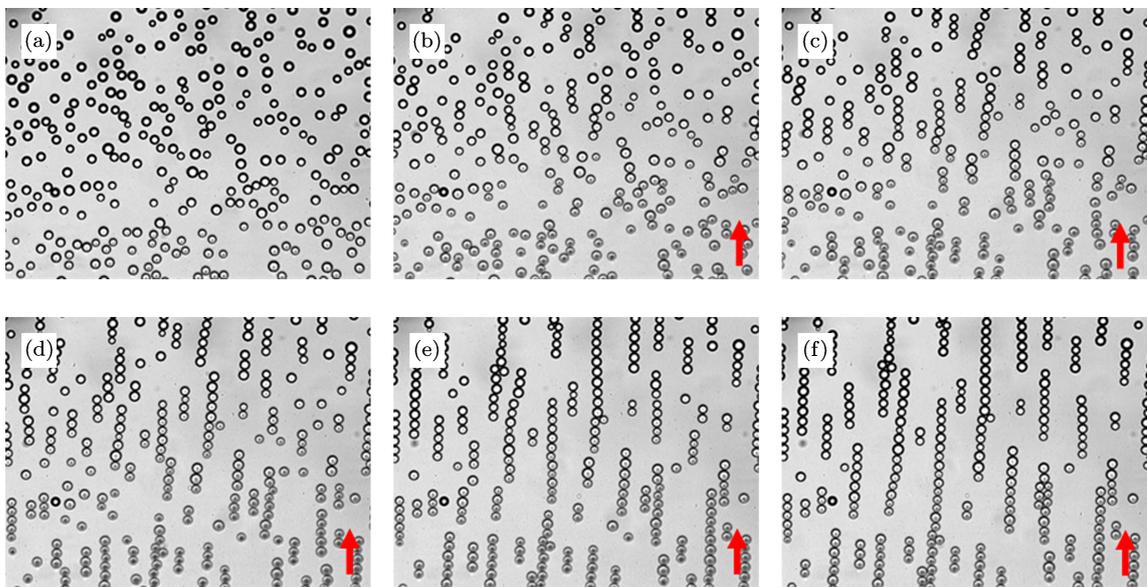


图 2 聚苯乙烯小球在平行样品方向磁场作用下的成链过程, 其中箭头表示磁场的方向 (a) 加磁场前聚苯乙烯小球随机分布在磁性液体中, $H = 0$ Oe; (b)—(f) 聚苯乙烯小球在磁场作用下的组装过程; (b) $H = 100$ Oe, $t = 5$ s; (c) $H = 100$ Oe, $t = 10$ s; (d) $H = 100$ Oe, $t = 2$ min; (e) $H = 100$ Oe, $t = 2$ min (f) $H = 100$ Oe, $t = 4$ min

3.3 垂直磁场作用下聚苯乙烯小球与磁性团簇复合式结构的形成

当外加磁场的方向与样品盒垂直时, 通过方程 (3) 可知, 此时相邻聚苯乙烯小球间表现出排斥的相互作用. 首先, 为了观察整个聚苯乙烯小球集体在垂直磁场作用下的相互作用过程, 我们先利用 10 倍的物镜进行观察, 其整体在磁场下的相互作用过程如图 (3) 所示. 其中图 3(a) 为未施加磁场时, 聚苯乙烯小球随机分布在磁性液体当中, 其中部分区域当中的聚苯乙烯小球浓度较密, 甚至有粘连在一起 (图中大圆圈标注); 而有的区域中聚苯乙烯小球的密度则相对较稀 (图中小圆圈标注). 当垂直磁场打开后, 通过图 3(b) 可以看到, 相邻聚苯乙烯小球

间的相互排斥作用立即体现出来, 原来聚苯乙烯小球密度较浓的区域, 小球间距逐渐增大. 当磁场的持续时间持续到 30 s 时, 通过图 3(c) 可以明显地看到, 除了极少部分已经形成团聚了的小球之外, 原来相连的小球在这个时间段内都分散开了, 并且可以看到有部分聚苯乙烯小球的在相邻小球排斥力的作用下逐渐往聚苯乙烯小球较稀的区域移动; 而此时, 整个聚苯乙烯小球集体进入一个浓度再分布的慢过程. 图 3(d) 是在磁场作用 8 min 后拍摄的, 整个视场中的聚苯乙烯小球已经均匀分布, 原来聚苯乙烯小球较稀的区域已经完全被小球占据, 并且可以看到有部分区域聚苯乙烯小球的排列是短程有序的, 其排列方式为六角密排.

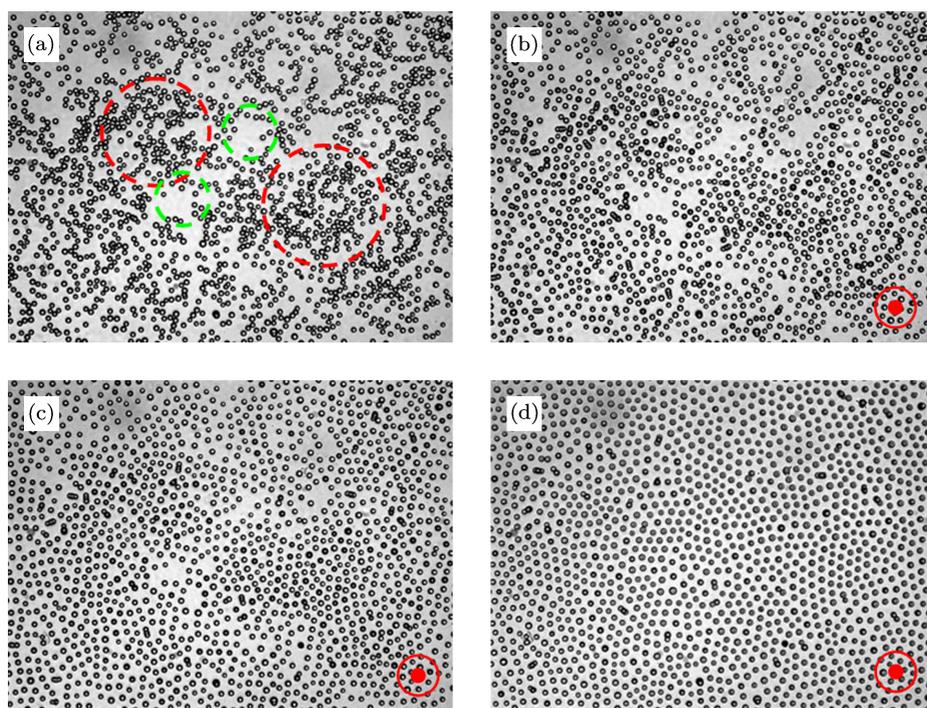


图3 聚苯乙烯小球在垂直样品方向磁场作用下的排斥相互作用过程,其中右下角标注为磁场的方向 (a) 加磁场前聚苯乙烯小球的随机分布在磁性液体中, $H = 0$ Oe; (b)—(d) 聚苯乙烯小球在磁场作用下的组装成二维短程有序结构的过程; (b) $H = 100$ Oe, $t = 5$ s; (c) $H = 100$ Oe, $t = 30$ s; (d) $H = 100$ Oe, $t = 8$ min

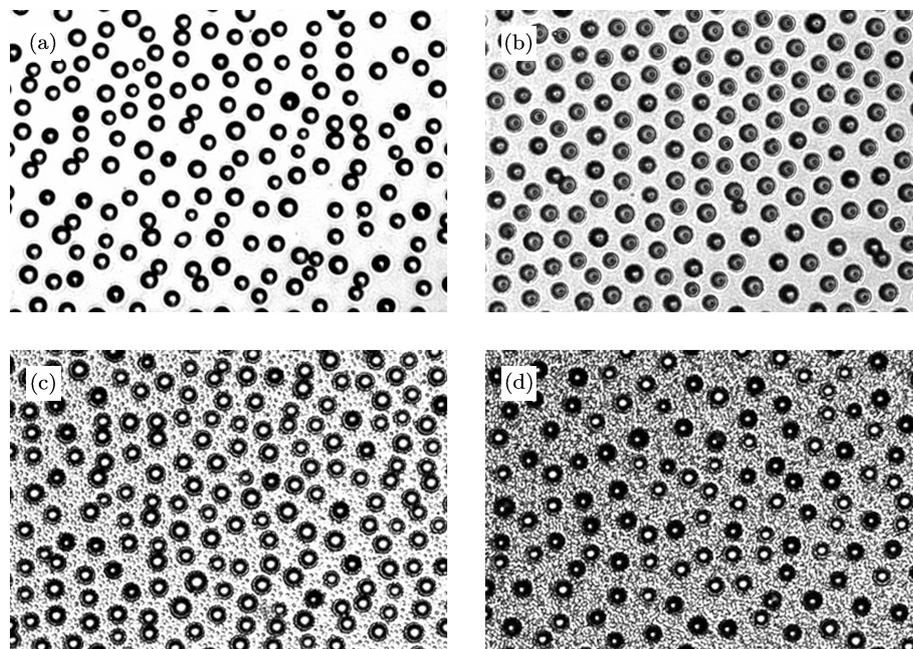


图4 聚苯乙烯小球和磁性团簇在不同大小磁场下的组装过程 (a) $H = 0$ Oe; (b) $H = 100$ Oe; (c) $H = 150$ Oe; (d) $H = 200$ Oe

通过以上两个实验过程,我们并未观察到磁性纳米颗粒在磁场下的动力学过程以及其在聚苯乙烯小球成链及相互排斥作用过程中其自身与聚苯乙烯小球的相互作用过程.为此,我们增加了作用

磁场的大小,因为磁性纳米颗粒在磁场的作用下会相互间吸引而形成大的团簇及链状结构,并且所形成的团簇的尺寸与外加磁场的大小有关^[19].当外加磁场为 100 Oe 时(如图 4(b)),此时磁性纳米颗粒

形成的团簇还是处于纳米的数量级, 因此用显微镜无法分辨这些团簇的存在. 当外加磁场的大小增加到 150 Oe 时, 通过图 4(c) 可以清楚地看到, 磁场中的磁性纳米颗粒开始形成磁性团簇, 在聚苯乙烯小球间可以看到有细小的黑色团簇出现, 同时由于生成的磁性团簇对照明光的散射增强, 导致整个视场变暗; 当外加磁场增加到 200 Oe 时, 聚苯乙烯小球间的磁性纳米团簇的浓度明显增加, 整个的视场变得更暗, 并且此时形成的磁性团簇的尺寸明显比磁场为 150 Oe 时下形成的尺寸要大. 通过对比图 4(b)—(d) 可以看到, 除了磁性纳米颗粒在磁场下的成团动力学过程可以清楚地看到, 并且我们还发现, 随着磁场强度的增加, 聚苯乙烯小球的边缘会变得越来越黑, 好像被磁性团簇所包裹.

为此, 我们分别利用了 20 倍及 100 倍的物镜对聚苯乙烯小球在较高磁场作用下的动力学过程进行了观察, 其组装的结构如图 5 所示. 其中图 5(a) 为磁场强度为 100 Oe 时聚苯乙烯小球的组装情况, 此时由于磁性团簇处于纳米的数量级, 我们无法观测其与聚苯乙烯小球的组装而成的复合式结构; 当磁场增加到 150 Oe 时, 在 20 倍物镜下可以清楚地看到在聚苯乙烯小球的周围有许多磁性纳米团簇环绕, 并且在聚苯乙烯小球间也存在着大量的磁性团簇 (如图 5(b)); 当磁场增加到 200 Oe 时, 磁性团簇的数量明显增多, 且聚苯乙烯小球与磁性团簇形成了花瓣状的复合式结构 (图 5(c)), 这种情况在 100 倍的物镜下看得更为清楚, 如图 5(d) 所示.

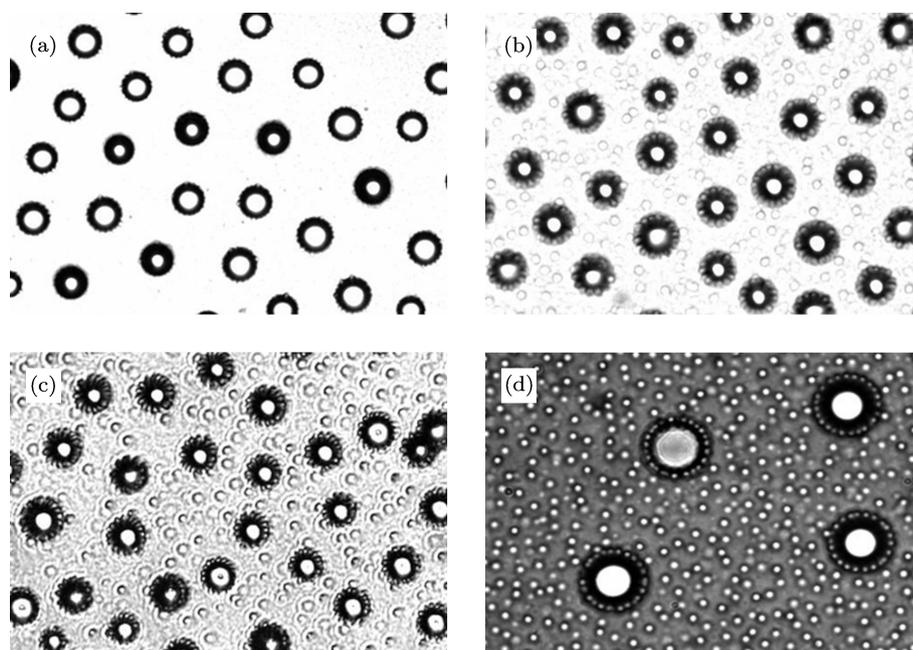


图 5 在不同物镜下及不同大小磁场作用下观察聚苯乙烯小球和磁性团簇形成的复合式结构 (a) $H = 100$ Oe, 20 \times ; (b) $H = 150$ Oe, 20 \times ; (c) $H = 200$ Oe, 20 \times ; (d) $H = 200$ Oe, 100 \times

4 结论

本文利用由聚苯乙烯小球溶液及 Fe_3O_4 磁性液体混合形成的反磁性液体, 系统研究了聚苯乙烯小球及磁性纳米颗粒在平行及垂直磁场作用下的相互作用及复合式结构的形成过程. 通过实验可以发现, 非磁性颗粒在磁场作用下的动力学过程可以分为非磁性小球在磁场作用下反磁化的快过程和非磁性小球在反磁化后相互作用的慢过程. 在平行样品平面的磁场作用下, 非磁性小球间表现出偶极子相互吸引作用而形成链状结构; 当对样品施加垂

直于样品平面的磁场时, 小球间表现出相互排斥的作用力, 在该力的作用下, 整个非磁性小球形成短程有序的二维结构. 此外, 当外加磁场的强度增加到一定的域值时, 我们观察到了磁性团簇与非磁性小球间的相互作用, 这些磁性团簇在磁场的作用下表现出偶极子的特性并与非磁性小球产生相互吸引而组装成花瓣状的复合式结构.

感谢华南师范大学信息光电子科技学院兰胜教授和戴峭峰副教授的有益讨论.

- [1] Miao Y P, Yao J Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 044223 (in Chinese) [苗银萍, 姚建铨 2013 物理学报 **62** 044223]
- [2] Yu G J, Pu S L, Wang X, Ji H Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 194703 (in Chinese) [于国君, 卜胜利, 王响, 纪红柱 2012 物理学报 **61** 044223]
- [3] Liu G X, Xu C, Zhang P Q, Wu T W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2005 (in Chinese) [刘桂雄, 徐晨, 张沛强, 吴庭万 2009 物理学报 **58** 2005]
- [4] Skjeltorp A T 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 2306
- [5] Helgesen G, Skjeltorp A T, Mors P M, Botet R, Jullien R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1736
- [6] Skjeltorp A T, Meakin P 1988 *Nature* **335** 424
- [7] Skjeltorp A T 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 3285
- [8] Skjeltorp A T 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1444
- [9] Erb R M, Son H S, Samanta B, Rotello V M, Yellen B B 2009 *Nature* **457** 999
- [10] Yellen B B, Hovorka O, Friedman G 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 8860
- [11] Yellen B B, Friedman G 2004 *Adv. Mater.* **16** 111
- [12] Khalil K S, Sagastegui A, Li Y, Tahir M A, Socolar J E S, Wiley B J, Yellen B B 2012 *Nature Commun.* **3** 794
- [13] Kim H, Ge J, Kim J, Choi S, Lee H, Lee H, Park W, Yin Y, Kwon S 2009 *Nature Photon.* **3** 534
- [14] Ge J, He L, Goebel J, Yin Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3484
- [15] Ge J, Huynh T, Hu Y, Yin Y 2008 *Nano Lett.* **8** 931
- [16] He L, Hu Y, Kim H, Ge J, Kwon S, Yin Y 2010 *Nano Lett.* **10** 4708
- [17] He L, Wang M, Zhang Q, Lu Y, Yin Y 2013 *Nano Lett.* **13** 264
- [18] Erb R M, Libanori R, Rothfuchs N, Studart A R 2012 *Science* **335** 109
- [19] Hong C Y, Horng H E, Kuo F C, Yang S Y, Yang H C, Wu J M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2196

Interaction and assembly of non-magnetic spheres and magnetic nanoparticles dispersed in magnetic fluid*

Deng Hai-Dong[†] Li Hai

(Department of Applied Physics, College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(Received 28 January 2013; revised manuscript received 28 February 2013)

Abstract

In this paper, we systematically investigate the dynamics of non-magnetic spheres (polystyrene spheres) and magnetic nanoparticles dispersed in Fe₃O₄ magnetic colloid under an externally applied magnetic field. It is found that the polystyrene spheres form chain-like structures when the direction of magnetic field is parallel to the sample cell. The whole dynamic process of polystyrene spheres in the magnetic field can be characterized by a fast interaction between polystyrene spheres and magnetic nanoparticles and a slow interaction among polystyrene chain-like structures respectively. When a magnetic field is applied in the direction perpendicular to the sample cell, polystyrene spheres can be assembled into a short-range ordered two-dimensional structure due to the repulsive interaction among polystyrene spheres. Once the applied magnetic field exceeds a critical level, a flower-shaped complex structure can be formed due to the attractive interaction between the polystyrene sphere and the magnetic cluster.

Keywords: magnetic fluid, magnetic assembly, non-magnetic particles

PACS: 75.50.Mm, 75.75.Jn, 75.78.—n

DOI: 10.7498/aps.62.127501

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. S2012040007719).

[†] Corresponding author. E-mail: dhdong@scau.edu.cn