

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMISOARA
FACULTATEA DE ELECTRONICĂ ȘI TELECOMUNICAȚII

**CONTRIBUȚII LA MĂSURAREA EFECTELOR MAGNETO-
OPTICE ALE FEROFUIDELOR**

Teză prezentată la Departamentul de Măsurări și Electronică Optică

Decembrie 1997

620.526
366

**BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA**

Doctorand:
Ing. László OSVÁTH

Conducător științific:
Prof.Dr.Ing. Sever Crișan

Prefață

În România fluidele magnetice au început să fie studiate de către un colectiv de la Institutul Politehnic "Gheorghe Asachi" din Iași [1], condus de Prof.dr.Emil Luca. De aproape 20 ani se efectuează cercetări sistematice și la Timișoara de către colectivul de la Laboratorul de Lichide Magnetice, din cadrul Universității "Politehnica" Timișoara [1,2,3], sub conducerea Acad.dr.Ioan Anton, în colaborare cu colective de la Universitatea de Vest, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Timișoara devenind centrul național în jurul căruia s-au polarizat cercetările din țară în acest domeniu, la care s-a asociat recent și Institutul de Cercetare al Materiei Condensate Timișoara.

Proprietățile magnetooptice ale lichidelor magnetice permit pe de o parte elaborarea unor tehnici specifice de investigare a proprietăților structurale și microstructurale ale acestora, iar pe de altă parte, utilizarea lichidelor magnetice ca modulatori magneto-optici.

Efectul Faraday, magneto-birefrința și dicroismul lichidelor magnetice au fost investigate de către mai mulți cercetători [2,4,5,8,12,33,85]. Cercetările în această direcție au avut ca rezultat elaborarea unor tehnici experimentale specifice, precum și a unor teorii adecvate [5,13,85].

S-a observat [12], că în anumite cazuri, dependența de câmpul magnetic aplicat al efectelor magnetooptice poate fi influențată chiar și de metoda de injectare a probei în cuvă .

Prezintă interes studiul validității teoriei efectelor magnetooptice, în cazul lichidelor produse pe plan local, eventual descoperirea limitelor de validitate ale teoriei și găsirea termenilor suplimentari, ce ar trebui considerați, în cazurile în care teoria nu mai furnizează rezultate corespunzătoare cu experimentul. În lucrare am investigat diverse lichide magnetice, la diverse concentrații în lumina teoriei adoptate. Interesul major pe care s-au focalizat cercetările magnetooptice a constat în posibilitatea de a obține informații privitoare la fenomenele de microstructurare în lichidele magnetice. Cunoașterea acestor fenomene, precum și consecințele lor asupra proprietăților macroscopice ale ferofluidelor, prezintă un deosebit interes, atât pentru fabricant, cât și pentru cei interesați în aplicațiile tehnologice.

Utilizarea lichidelor magnetice la construirea de modatoare electrooptice ridică problema dependenței efectelor enumerate mai sus și în special a dicroismului, (efect nedorit în cazul modulatorilor destinați comunicațiilor prin fibră optică) de lungimea de undă a radiației luminoase ce se urmărește a fi modulată. Se pune astfel problema, fie de a alege o sursă de lumină monocromatică a cărei lungime de undă să corespundă unui efect de dicroism

minim, pentru un anumit lichid magnetic, fie de a alege lichidul magnetic funcție de lungimea de undă a sursei de lumină. În acest scop, mi-am propus elaborarea unui stand destinat experimentelor magnetooptice pe lichide magnetice, la diverse lungimi de undă a radiației luminoase. Pe de altă parte voi investiga spectrele de absorbție, a dicroismului și birefrinței, precum și dependența acestora de concentrația și natura lichidelor magnetice.

Aduc mulțumiri cu această ocazie, conducătorului științific prof.dr.ing. Sever Crișan, căruia îi sunt profund îndatorat pentru oferirea suportului cu baza materială, fără de care această activitate nu ar fi putut fi realizată, pentru munca investită în verificarea lucrării și ale cărei indicații au ajutat la finalizarea tezei.

Mulțumesc domnului prof.dr.ing Mihai Antoniu, de la Universitatea "Gheorghe Asachi" din Iași, pentru interesul acordat lucrării, și pentru că a acceptat să-mi fie referent.

Îi sunt deasemenea profund recunoscător domnului prof.dr.ing. Juliu Szekely, de la Universitatea "Transilvania" din Brașov, pentru acceptul prompt de a fi referent și pentru analizarea lucrării.

Aduc mulțumiri domnului prof.dr.ing. Florin Breabăn, de la Universitatea "Politehnica" din Timișoara, pentru munca investită în verificarea lucrării și pentru că a mi-a făcut onorea de a face parte din comisia de examinare.

De asemenea, mulțumesc colegilor mei, fiz. Mircea Rașa, fiz. Vlad Socoliuc, care m-au ajutat la elaborarea părții teoretice, cât și experimentale.

Aduc mulțumiri domnului dr.fiz. Victor Sofonea, care m-a ajutat cu baza materială, cu material bibliografic și alături de care am început această cercetare, cât și domnului dr.fiz. Laszlo Vekas pentru suportul cu baza materială și anumite indicații directe.

Doamnei dr.chim. Doina Bica îi sunt recunoscător pentru amabilitatea de a-mi furniza lichidele magnetice, care au constituit obiectul cercetării .

Nu în ultimul rând mulțumesc familiei mele și prietenei mele, ce m-au susținut în perioada aceasta.

Cuprins

Prefață

CAP1 INTRODUCERE

| | |
|--|----|
| <i>1.1 Lichidele magnetice</i> | 1 |
| <i>1.2 Interacțiunea lichid magnetic-radiație electromagnetică</i> | 3 |
| <i>1.3 Lichidele magnetice studiate</i> | 4 |
| <i>1.4 Coeficientul de depolarizare</i> | 4 |
| <i>1.5 Coeficientul de depolarizare al sferei</i> | 5 |
| <i>1.6 Coeficientul de depolarizare al elipsoidului</i> | 10 |

CAP2 TEORIA EFECTELOR MAGNETOOPTICE

| | |
|-------------------------------------|----|
| <i>2.1 Teoria birefrinței</i> | 16 |
| <i>2.2 Teoria dicroismului</i> | 34 |
| <i>2.3 Teoria efectului Faraday</i> | 44 |

CAP3 TEORIA EXTINSĂ A EFECTELOR MAGNETOOPTICE 51

CAP4 DESCRIEREA EXPERIMENTULUI

| | |
|--|----|
| <i>4.1 Descriere generală</i> | 70 |
| <i>4.2 Componente de bază</i> | 80 |
| <i>4.3 Achiziția și prelucrarea datelor</i> | 87 |
| <i>4.4 Instalația experimentală pentru experimentul de difuzie</i> | 92 |
| <i>4.5 Descrierea experimentului de birefrință</i> | 94 |
| <i>4.6 Descrierea experimentului de dicroism</i> | 99 |

CAP5 REZULTATE EXPERIMENTALE

| | |
|--|-----|
| <i>5.1 Rezultate experimentale obținute din măsurători de dicroism și birefrință</i> | 104 |
| <i>5.2 Rezultate experimentale de spectroscopie în vizibil</i> | 117 |
| <i>5.3 Rezultatele experimentului de difuzie</i> | 127 |

6 CONCLUZII 131

BIBLIOGRAFIE 141

1. INTRODUCERE

1.1 Lichidele magnetice

Ferofluidurile sunt suspensii coloidale de particule magnetice, puternic polarizabile, dispersate într-un lichid de bază (purtător) prin intermediul unei substanțe surfactante care le învelește.

Particulele magnetice cu diametrul între 3 și 15nm sunt învelite cu o substanță organică (surfactant), care conferă omogenitatea lichidului, chiar și în câmpuri magnetice relativ intense (fig1.1).

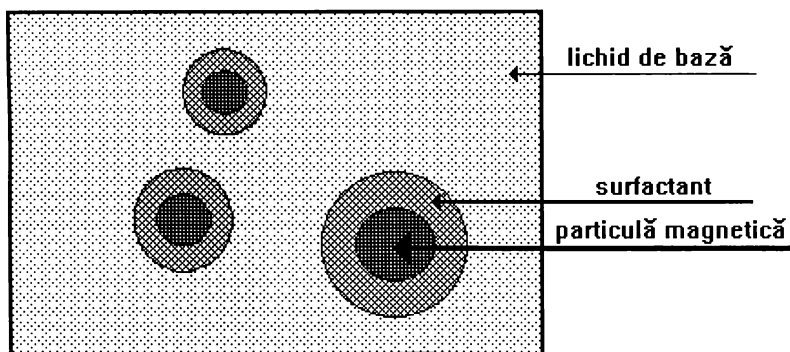


Fig.1.1 Modelul particulelor coloidale în lichidul de bază

Interacțiunea dintre particule magnetice și solvent conferă proprietățile remarcabile ale acestora în câmpuri magnetice. În figura 1.2 se vede fotografia lichidului magnetic cu și fără câmp magnetic aplicat. Fotografia a fost obținută de autor, pe un microscop optic, prin captarea imaginii cu o placă de achiziție, cuplată la o cameră CCD. Prezența surfactantului previne aglomerarea particulelor datorită forțelor de atracție magnetică și Van derWaals.

Lichidele magnetice au fost sintetizate pentru prima oară în 1965, de către S. Papell [1] și de atunci au fost cunoscute ca fiind lichide speciale, ce prezintă o magnetizație puternică. Aceste proprietăți au dus la aplicații cum ar fi etanșări la arbori în rotație [1], imprimante cu jet de cerneală, aplicații în domeniul tehnologiilor spațiale, energetica nucleară,

electrotehnică, traductori, senzori, separarea materialelor, aplicații medicale [20], și chiar de inginerie genetică.

Lichidele magnetice sunt lichide opace asemănătoare cernei negre. S-a observat că în pelicule subțiri, când devin transparente, prezintă un puternic efect magnetooptic în prezența câmpurilor magnetice. Efectul este atribuit comportamentului particulelor coloidale.

Lichidele magnetice, sau ferrofluidele, sunt suspensii coloidale ultrastabile de particule magnetice [1,2]. Constituenții de bază ai unui ferrofluid sunt: lichidul de bază (în principiu orice lichid), particule magnetice ultrafine, de regulă magnetită (Fe_3O_4), Fe sau Co și un surfactant (o substanță tensioactivă cu lanț lung), ce acoperă fiecare particulă cu un strat mono, sau bimolecular (fig.1.1), cu scopul de a împiedica aglomerarea nanoparticulelor.

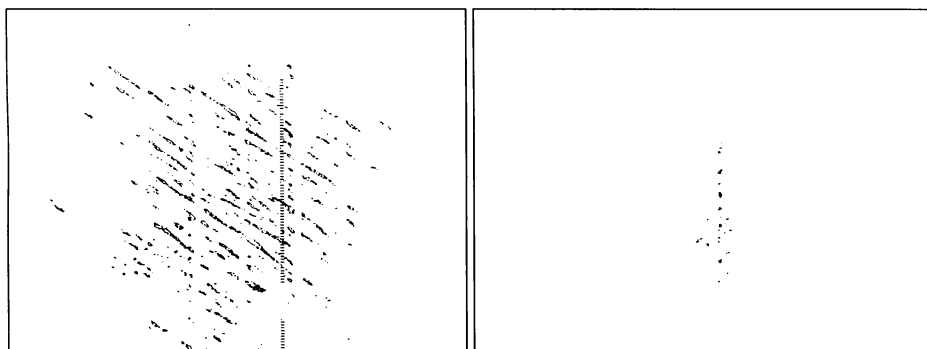


Fig. 1.2 Micrografia unei probe de lichid magnetic pe bază de ulei de transformator, cu particule de magnetită cu și fără câmp aplicat

Datorită dimensiunii foarte reduse a particulelor magnetice (sub 10nm) și a stratului de stabilizant solubil în lichidul de bază, particulele se integrează practic în structura lichidului de bază, fapt ce le conferă proprietățile unui lichid magnetic chiar și în prezența unui câmp magnetic puternic și neuniform, cu acțiune destabilizantă asupra oricărei suspensii magnetice obișnuite.

Supusă unui câmp magnetic o soluție diluată de lichid magnetic devine un mediu optic birefringent, a cărui birefrință depinde de câmpul magnetic. S-a verificat experimental că efectul apare doar dacă particulele din lichid pot să se rotească mecanic în lichid [4, 100]. Ca regulă generală s-a constatat că interacțiunea particulă coloidală-lanț polimeric este determinantă pentru stabilitatea sistemului.

1.2 Interacțiunea lichid magnetic-radiație electromagnetică

La trecerea luminii prin eșantionul cu ferofluid, aceasta este atenuată, dar totodată apare și o diferență de fază între raza ordinară și extraordinară. Prin raza ordinară și extraordinară se înțelege, prin analogie cu teoria efectelor optice ale cristalelor, raza cu polarizarea paralelă cu câmpul magnetic și respectiv cea cu polarizarea perpendiculară pe direcția câmpului magnetic aplicat. Lichidul magnetic, privit sub influența câmpului magnetic, este presupus a fi asemeni unui cristal uniax, a cărui axă optică este în direcția câmpului magnetic. Dacă mediul optic este un material fără birefrință, atunci ambele unde transmise sunt atenuate identic și defazajul va fi același pentru ambele unde. La unele materiale atenuarea undelor ordinară și extraordinară diferă, prezentând fenomenul de dicroism. Materiale ce prezintă defazări diferite pentru cele două unde, ordinară și extraordinară, prezintă fenomenul de birefrință. În figura 1.3 se prezintă interacțiunea câmpului electromagnetic cu lanțurile de particule.

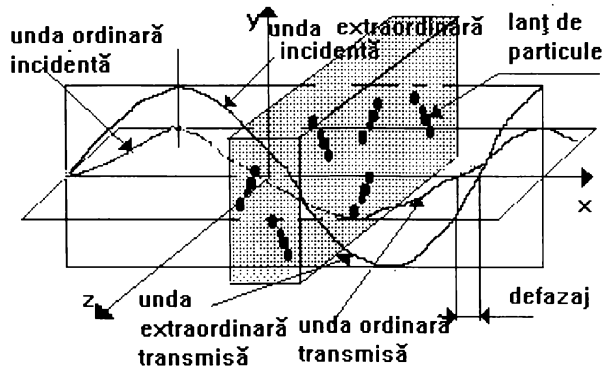


Fig1.3 Lumina incidentă și transmisă printr-o probă de lichid magnetic

În cazul lichidelor magnetice, dacă raza ordinară și cea extraordinară prezintă atenuări diferite și defazaje diferite, la trecerea prin lichid, în prezența câmpului magnetic, se obține și magneto-dicroism și magneto-birefrință.

Intr-un lichid magnetic interacțiunea dintre forțele de respingere, de natură sterică și energia termică, $k_B T$, dată de mișcarea browniană, este, de regulă, suficientă pentru a depăși

atracția dintre particulele magnetice, energia de interacție dipol-dipol magnetic și energia Van der Waals. Astfel formarea de agregate este împiedicată într-un fluid bine stabilizat. În ciuda acestui fapt formarea de agregate se consideră a fi responsabilă pentru transmisia indusă de câmpul magnetic, pentru deriva intensității transmise și pentru variația temporală a magnetizării ferrofluidelor în câmpuri pulsatorii.

1.3 Lichidele magnetice studiate

S-au studiat mai multe tipuri de ferrofluide cu particule din magnetită (diametrul mediu de aproximativ 10nm), pe bază de Bis (2-etilhexil)-sebacat (DOS), de pentanol, lichid de transformator, nonanol, butanol, elaborate în Laboratorul de Lichide Magnetice din cadrul Universității "Politehnica" Timișoara [2,3]. În cazul lichidului pe bază de DOS și pentanol, particulele coloidale sunt înconjurate de un strat dublu de surfactant. Stratul primar legat de particulele coloidale, este format din acid oleic, pe când stratul secundar este format din poliizobutilen-succin-anhidridă (PIBSA). Macromoleculele de PIBSA formează mai multe bucle, stratul secundar de surfactant fiind astfel adsorbit la suprafața stratului primar și chiar la realizarea de diluții lichidul rămâne stabil. La lichidul pe bază de butanol (BUT), prin diluție este posibilă desorbția parțială a acidului dodecil-benzen-sulfonic DBS, de pe stratul de stabilizant primar (acid oleic) [3].

Se vor investiga aceste lichide și comportamentul acestora din punctul de vedere al efectelor magnetooptice. Lichidul DOS, după opinia autorului, trebuie să aibă un comportament mult mai bun decât lichidul pe bază de ulei de transformator, datorită slabei aglomerări a acestui lichid, dată de stabilizarea foarte bună a acestuia de către surfactantul folosit, în comparație cu lichidul pe bază de butanol. Autorul va verifica aceste ipoteze prin rezultatele experimentale, interpretate în lumina teoriei adoptate și va folosi acest lucru ca criteriu de validare al modelului teoretic.

1.4 Coeficientul de depolarizare

Dacă se aplică un câmp magnetic unei probe de lichid magnetic, momentele magnetice ale particulelor tind să se alinieze în direcția câmpului. Acestea ajung la echilibru termic prin două mecanisme: rotația browniană și relaxarea de tip Neel [100].

În cazul rotației browniene, alinierea momentelor magnetice se face prin rotirea particulei ca întreg, iar momentul magnetic este fixat într-o anumită direcție de magnetizare.

În cazul relaxării Neel, momentul magnetic se rotește față de direcția de magnetizare anterioară, fără rotirea particulei ca întreg. În soluțiile lichide apar ambele mecanisme, procesul dominant fiind cel pentru care timpul caracteristic este minim.

Bacri și colectivul în lucrarea [100], arată că dacă particulele sunt prinse într-un gel, ce nu permite rotirea particulelor, efectele magnetooptice nu apar, concluzionând că efectele magnetooptice sunt datorate rotirii mecanice a particulelor și că acestea au o origine în anizotropia dielectrică a particulelor.

În paragrafele următoare se prezintă cauza apariției anizotropiei constantei dielectrice, în cazul unei soluții conținând particule orientate. Pentru calculul polarizației electrice, este necesară determinarea câmpului electric în interiorul și exteriorul particulelor de formă sferică și de elipsoid de revoluție [6], aceste două cazuri vor fi adoptate pentru aglomerările de particule.

Aceste relații se vor folosi, în capitolele următoare, pentru modelarea fenomenelor magnetooptice ale lichidelor magnetice. Astfel acest capitol dorește să explice anizotropia fenomenelor optice pornind de la anizotropia geometrică a lanțurilor coloidale.

În toate cazurile relevante din teoriile clasice, polarizația P este legată de vectorul electric al câmpului polarizant prin relația $P = \epsilon_0 \chi E$ și relația dintre inducția electrică D și vectorul câmpului electric E , este $D = \epsilon_0 E + P$. Autorul va deduce în continuare, pornind de la ecuațiile lui Maxwell, aplicând condițiile pe frontieră, expresii pentru câmpul electric al radiației în interiorul și exteriorul particulelor coloidale.

Deoarece Taketomi, în lucrarea [31], folosește relația coeficientului de depolarizare al elipsoidului prezentată de Zhang în [101], fără a fi demonstrată, autorul își propune să demonstreze expresia acestuia.

Din ecuațiile lui Maxwell pentru câmpul macroscopic, se poate scrie ecuația lui Poisson:

$$\nabla \cdot \nabla \cdot \Phi = \Delta \Phi = -\frac{\rho f}{\epsilon} \quad (1.1)$$

Această ecuație, foarte generală, ce prezintă un număr mare de soluții în funcție de sistemul de coordonate ales, reprezintă ecuația de bază pentru calculul câmpului electric în

materiale cu geometrie variată și totodată pentru determinarea teoriei fundamentale a funcției dielectrice efective.

1.5 Coeficientul de depolarizare al sferei

În cazul lichidelor magnetice interesează calculul funcției dielectrice pentru sistemele cu geometrie cu simetrie axială. Cunoașterea exactă a câmpului într-un material permite definirea și calculul coeficientului de depolarizare. Cazul cel mai simplu de simetrie axială îl reprezintă sfera.

Fie cazul unei sfere de rază a , de funcție dielectrică izotropă ϵ_i , ce se scaldă într-un mediu continuu dielectric de funcție dielectrică ϵ_e , izotrop, supus unui câmp electric uniform E_0 . La exterior și la interiorul sferei, potențialele Φ_1 și Φ_2 satisfac ecuația lui Laplace, care nu este aplicabilă pe suprafața sferei din cauza sarcinilor aparente. Soluțiile se determină din condițiile la limită. Se consideră că centrul sferei este originea sistemului de coordonate și că câmpul este paralel cu oz .

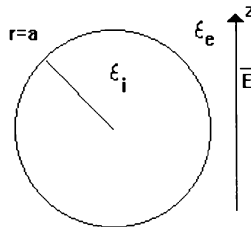


Fig.1.4 Sfera dielectrică într-un câmp static uniform.

Se folosește ecuația lui Laplace în locul ecuației lui Poisson, deoarece nu există sarcini libere. Ecuația lui Laplace în cazul sistemelor cu simetrie sferică, este mai ușor de rezolvat în coordonate sferice r , θ și φ :

$$\Delta\Phi = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r}\right)\frac{\partial\Phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\right)\frac{\partial\Phi}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right) = 0 \quad (1.2)$$

În cazul sistemelor cu simetrie axială ultimul termen dispare și ecuația lui Laplace devine:

$$\Delta\Phi = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r}\right)\frac{\partial\Phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g\theta\right)\frac{\partial\Phi}{\partial\theta} = 0. \quad (1.3)$$

Dacă se impune soluției $\Phi(r,\theta)$, să fie cu variabile separabile, adică se scrie funcția ca produs de două funcții $f(r)$ și $g(\theta)$, $\Phi(r,\theta)=f(r)g(\theta)$, ecuația cu derivate parțiale (1.3) devine:

$$\begin{cases} r^2 \frac{d^2 f}{dr^2} + 2r \frac{df}{dr} - Cf = 0 \\ \frac{d^2 g}{d\theta^2} + \cot g\theta \frac{dg}{d\theta} + Cg = 0 \end{cases}, \quad (1.4)$$

unde C este o constantă.

Prima ecuație se rezolvă căutând soluții sub forma unei serii Taylor $f(r) = r^\alpha$, care introdusă în prima ecuație dă:

$$\alpha(\alpha-1)+2\alpha-C=0; \quad (1.5)$$

de unde:

$$f(r)=ar^{\alpha_1}+br^{\alpha_2}; \quad (1.6)$$

α_1 și α_2 sunt soluțiile ecuației (1.5) și a, b sunt constante de integrare.

A doua ecuație, se poate aduce la forma unei ecuații Legendre [63], cu ajutorul schimbării de variabilă $\cos\theta = x$, $g(\theta) = y(x)$. Derivatele de ordinul 1 și 2 cu schimbarea de variabilă adoptată devin:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{dx} \\ \frac{d^2}{d\theta^2} = -\cos\theta \frac{d}{dx} + \sin^2\theta \frac{d^2}{dx^2} \end{cases} \text{ și} \quad (1.7)$$

prima ecuație din (1.4) devine:

$$(1-x^2)\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - 2x\frac{dy}{dx} + Cy = 0. \quad (1.8)$$

O soluție a ecuației Legendre, în vecinătatea lui $x = +/-1$, are forma generală:

$$y(x)=AP_n(x)+BQ_n(x), \quad (1.9)$$

unde P și Q sunt polinoamele lui Legendre de speța întâia și respectiv a doua.

În cazul particular care interesează, al sferei dielectrice, s-a impus continuitatea și existența soluției în punctul $x = 1$, ori polinoamele Q_n au singularități în $x = 1$, pentru orice n natural [63].

O soluție particulară a ecuației lui Legendre va fi:

$$y(x) = Ap_n(x), \quad (1.10)$$

unde n este natural și P_n este polinomul lui Legendre de ordinul n . Avem astfel: $C = n(n+1)$, deci ecuația (1.5) are soluțiile: $\alpha_1 = n$ și $\alpha_2 = -(n+1)$. Pentru un n anumit avem soluția:

$$\Phi(r, \theta) = f_n(r)g_n(\theta) = (a_n r^n + b_n r^{-(n+1)})P_n(\cos\theta). \quad (1.11)$$

Ecuația lui Laplace fiind liniară și omogenă, toate combinațiile liniare de soluții de tipul (1.11) sunt soluții ale ecuației:

$$\Phi(r, \theta) = \Sigma (a_n r^n + b_n r^{-(n+1)})P_n(\cos\theta). \quad (1.12)$$

În interiorul și exteriorul particulei potențialul devine:

$$\Phi_1 = \Sigma (A_n r^n + B_n r^{-(n+1)})P_n(\cos\theta); \quad (1.13)$$

$$\Phi_2 = \Sigma (C_n r^n + D_n r^{-(n+1)})P_n(\cos\theta).$$

A_n, B_n, C_n, D_n se determină din condițiile la limită:

$$\begin{aligned} (1) \quad (\Phi_1)_{r \rightarrow \infty} &= -E_0 z = -E_0 r \cos\theta \\ (2) \quad (\Phi_1)_{r=a} &= (\Phi_2)_{r=a} \\ (3) \quad \varepsilon_e \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right)_{r=a} &= \varepsilon_i \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \right)_{r=a} \\ (4) \quad \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \right)_{r=a} &\text{ există.} \end{aligned} \quad (1.14)$$

Prima condiție impune $A_n = 0, \forall n \neq 1$ și $A_1 = -E_0$, iar condiția (4) impune $D_n = 0$, pentru orice n .

Condițiile de continuitate în $r = a$, impun:

$$\begin{aligned} \frac{B_n}{a^{n+1}} - E_0 a = C_n a^n; \forall n \\ -\varepsilon_e (n+1) \frac{B_n}{a^{n+2}} = \varepsilon_i n C_n a^{n-1}, \text{ de unde rezultă} \end{aligned} \quad (1.15)$$

$$\begin{aligned} B_n &= C_n \\ \left\{ \begin{aligned} \frac{B_1}{a^2} - E_0 a &= C_1 a \\ \varepsilon_e \frac{2B_1}{a^3} + E_0 &= -\varepsilon_i C_1 \end{aligned} \right. ; \\ \left\{ \begin{aligned} B_1 &= \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} a^3 E_0 \\ C_1 &= -\frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_i + \varepsilon_e} E_0 \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Potențialul în întreg spațiul se descompune în forma următoare:

la exteriorul sferei:

$$\Phi_1 = \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e} \frac{a^3}{r^3} - 1 \right) E_0 z, \quad \text{unde } z = r \cos \theta; \quad (1.17)$$

în interiorul sferei:

$$\Phi_2 = - \left(\frac{3\epsilon_e}{\epsilon_i + \epsilon_e} \right) E_0 z \quad (1.18)$$

Potențialul legat de câmpul aplicat fiind $\Phi = -E_0 z$, se obține din expresiile (1.17) și (1.18) contribuția Φ_1' și Φ_2' a sarcinilor aparente de suprafață, la potențialul total.

$$\Phi_1' = \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{2\epsilon_e + \epsilon_i} \frac{a^3}{r^3} \right) E_0 z; \quad (1.19)$$

$$\Phi_2' = \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{2\epsilon_e + \epsilon_i} \right) E_0 z. \quad (1.20)$$

Φ_1' poate fi considerat ca potențialul creat de către un dipol punctual de moment dipolar, m , paralel cu axa câmpului electric al radiației, plasat în centrul sferei. În acest caz momentul dipolar este produsul dintre polarizația particulei și volumul ei, iar polarizația rezultă din potențialul sarcinilor superficiale (1.19).

$$m = PV,$$

$$m = \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e} a^3 E_0. \quad (1.21)$$

Considerând potențialul Φ_2' , câmpul în interiorul sferei este uniform și are valoarea:

$$E_2 = \frac{3\epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e} E_0$$

$$E_2' = - \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e} E_0 \quad (1.22)$$

E_2' este contribuția sarcinilor de suprafață la E_2 . Ecuația (1.22) arată că câmpul în interiorul unei sfere cu funcție dielectrică ϵ_2 , mai mare decât cea a mediului ϵ_1 , este mai slab decât câmpul aplicat. Acesta din urmă este diminuat de către polarizare și putem introduce prin definiție coeficientul de depolarizare L , astfel:

$$E_2 = E_0 - LP_2; \quad (1.23)$$

$$\text{unde: } P_2 = (\epsilon_i - \epsilon_0) E_2.$$

Coeficientul de depolarizare depinde de forma incluziunii prin factorul N, cum se va arăta mai jos.

$$L = N \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_e (\varepsilon_i - \varepsilon_0)} . \quad (1.24)$$

Factorul N este coeficientul de depolarizare geometric.

1.6 Coeficientul de depolarizare al elipsoidului

Situația se prezintă asemănător cu cazul sferei. Se consideră o incluziune elipsoidală, cu semiaxele $a > b > c$ paralele cu axele x, y, z ale sistemului de coordonate. Suprafața elipsoidului este definită astfel:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 . \quad (1.25)$$

Se face transformarea de coordonate în coordonate elipsoidale, ξ, η, ζ pentru a ușura calculul laplacianului, astfel:

$$\begin{cases} \frac{x^2}{a^2 + \xi} + \frac{y^2}{b^2 + \xi} + \frac{z^2}{c^2 + \xi} = 1, \dots, -c^2 < \xi < \infty \\ \frac{x^2}{a^2 + \eta} + \frac{y^2}{b^2 + \eta} + \frac{z^2}{c^2 + \eta} = 1, \dots, -b^2 < \eta < -c^2 . \\ \frac{x^2}{a^2 + \zeta} + \frac{y^2}{b^2 + \zeta} + \frac{z^2}{c^2 + \zeta} = 1, \dots, -a^2 < \zeta < -b^2 \end{cases} \quad (1.26)$$

S-a reprezentat punctul din spațiul euclidian 3d, la intersecția dintre trei familii de suprafețe elipsoid, hiperboloid cu o pânză, respectiv hiperboloid cu două pânze [63].

Potențialul în lipsa mediului este: $\Phi = -E_0 z$.

Potențialul câmpului exterior, (paralel cu axa z) E_0 , se scrie în noul sistem de coordonate:

$$\Phi_0 = -E_0 \left[\frac{(c^2 + \xi)(c^2 + \eta)(c^2 + \zeta)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (1.27)$$

Trebuie rezolvată ecuația lui Laplace în noul sistem de coordonate:

$$\Delta\Phi = (\eta - \zeta)f(\xi)\frac{\partial}{\partial\xi}\left\{f(\xi)\frac{\partial\Phi}{\partial\xi}\right\} + (\zeta - \xi)f(\eta)\frac{\partial}{\partial\eta}\left\{f(\eta)\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right\} + (\zeta - \eta)f(\zeta)\frac{\partial}{\partial\zeta}\left\{f(\zeta)\frac{\partial\Phi}{\partial\zeta}\right\} = 0, \quad (1.28)$$

unde s-a notat cu $f(q) = \left\{(q+a^2)(q+b^2)(q+c^2)\right\}^{\frac{1}{2}}$, iar q este oricare dintre coordonatele ξ, η, ζ . Condițiile la limită sunt aceleași ca în cazul sferei:

$$\begin{aligned} (\Phi_1)_{r \rightarrow \infty} &= \Phi_0 \\ (\Phi_1)_{\xi=0} &= (\Phi_2)_{r\xi=0} \\ \varepsilon_e \left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial\xi} \right)_{\xi=0} &= \varepsilon_i \left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial\xi} \right)_{\xi=0}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Ca și în cazul sferei, se poate dezvolta potențialul în serie de armonici elipsoidale, dar ținând cont de condițiile la limită, de forma ecuației (1.34) și de potențialul la infinit se preferă forma următoare:

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = F(\xi) \left\{ (c^2 + \eta)(c^2 + \zeta) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (1.30)$$

Dacă se introduce soluția (1.30) în ecuația lui Laplace, se obține:

$$f(\xi)\frac{\partial}{\partial\xi}\left\{f(\xi)\frac{dF(\xi)}{d\xi}\right\} - \left\{\frac{a^2+b^2}{4} + \frac{\xi}{2}\right\}F(\xi) = 0. \quad (1.31)$$

Soluția ecuației diferențiale cu coeficienți variabili este:

$$\begin{cases} F_2(\xi) = (c^2 + \xi)^{\frac{1}{2}} \\ F_1(\xi) = F_2(\xi) \int_{\xi}^{\infty} \frac{dq}{F_2^2(q)f(q)} \end{cases} \quad (1.32)$$

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} F_2(\xi) = 0.$$

Potențialul la exterior este:

$$\Phi_1(\xi, \eta, \zeta) = C_1 F_1(\xi) \left\{ (c^2 + \eta)(c^2 + \zeta) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (1.33)$$

Potențialul la interiorul elipsoidului este :

$$\Phi_2(\xi, \eta, \zeta) = C_2 F_2(\xi) \left\{ (c^2 - \eta)(c^2 + \zeta) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (1.34)$$

Constantele C_1 și C_2 se determină din condițiile de continuitate în $\xi=0$.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 \int_0^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} - C_2 = \frac{E_0}{\{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)\}^{\frac{1}{2}}} \\ \varepsilon_e C_1 \left[\int_0^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} - \frac{2}{abc} \right] - \varepsilon_i C_2 = \frac{\varepsilon_e E_0}{\{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)\}^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right. , \quad (1.35)$$

de unde rezultă $C_{1,2}$.

Dacă se înlocuiește C_1 și C_2 în relațiile potențialelor Φ_1 și Φ_2 rezultă:

$$\Phi_1 = \left[\frac{\frac{abc \varepsilon_e - \varepsilon_i}{2 \varepsilon_e} \left[\int_0^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} \right]}{1 + \frac{abc}{2 \varepsilon_e} \left[\int_0^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} \right] (\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \right] + 1 \Phi_0 ; \quad (1.36)$$

$$\Phi_2 = \frac{\Phi_0}{1 + \frac{abc}{2 \varepsilon_e} \left[\int_0^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} \right] (\varepsilon_i - \varepsilon_e)}$$

Din relațiile (1.36) se observă că expresia:

$$N_c = \frac{abc}{2} \left[\int_0^{\infty} \frac{dq}{(c^2 + q)f(q)} \right] \quad (1.37)$$

este dependentă de forma particulei și reprezintă coeficientul de depolarizare geometric corespunzător semiaxei c .

În relația (1.37) expresia lui N_c corespunde unui câmp aplicat, paralel cu semiaxa "c" a elipsoidului, cu observația că expresii identice se obțin și pentru celelalte semiaxe. N_c reprezintă coeficientul de depolarizare geometric pe direcția arbitrară c .

Câmpul la interiorul elipsoidului este uniform și paralel cu câmpul exterior. Aici câmpul exterior reprezintă câmpul polarizant al radiației electromagnetice:

$$E_2 = \frac{\epsilon_e}{\epsilon_e + (\epsilon_i - \epsilon_e)N_c} E_0. \quad (1.38)$$

Câmpul exterior creat de sarcinile de suprafață este echivalent cu câmpul unui dipol indus cu momentul dipolar: $m = PV$, unde V este volumul particulei coloidale.

Câmpul creat de sarcinile fictive este :

$$E_f = E_1 - E_0;$$

Polarizație electrică corespunzătoare acestor sarcini este:

$$P = (E_0 - E_1)\epsilon_e.$$

Polarizabilitatea tensorială, α , este prin definiție [6], $m = \alpha E_0$, unde uneori $m = \epsilon_0 \alpha E_0$.

În continuare se va folosi prima relație, $m = \alpha E_0$.

Din expresia pentru volumul elipsoidului ($4\pi abc/3$) și relația (1.38), rezultă polarizabilitatea tensorială α , [6]:

$$\alpha_j = \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{3\left\{\epsilon_e + (\epsilon_i - \epsilon_e)N_j\right\}} 4\pi abc; \quad (1.39)$$

$j = a, b, c.$

Tensorul α are formă diagonală în sistemul de referință legat de particulă.

Dacă câmpul aplicat este paralel la semiaxele "a" sau "b" se obține:

$$\begin{cases} N_a = \frac{abc}{2} \left[\int_0^\infty \frac{dq}{(a^2 + q)f(q)} \right] \\ N_b = \frac{abc}{2} \left[\int_0^\infty \frac{dq}{(b^2 + q)f(q)} \right] \end{cases}. \quad (1.40)$$

Dacă $a > b > c$ (elipsoid caz general), integralele N_j nu au soluții analitice și trebuie rezolvate numeric.

Pentru $a = b = c$ se obține cazul particular al sferei:

$$N = \frac{a^3}{2} \left[\int_0^\infty \frac{dq}{(a^2 + q)\frac{5}{2}} \right] = \frac{1}{3}. \quad (1.41)$$

În cazul elipsoidului de revoluție, $a = c$, integralele N_j , se exprimă în funcție de funcții elementare definite după excentricitatea acestora.

Fie cazul elipsoidului considerat un mediu anizotrop uniax de tensor $\varepsilon(\varepsilon_x, \varepsilon_y = \varepsilon_z)$, cu semiaxele (a,b,c) ale elipsoidului paralele cu axele sistemului de coordonate (fig1.5).

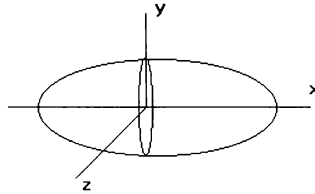


Fig1.5 Elipsoid de revoluție într-un mediu anizotrop

Coefficientul de depolarizare, N_j , după direcția j , este:

$$N_j = \frac{abc}{2} \left[\int_0^\infty \frac{dq}{(a^2 + q)^2 (b^2 + q)^3} \right] \quad (1.42)$$

Dacă se notează $b^2 + q = x$ rezultă:

$$N_j = \frac{ab^2}{2} \left[\int_{b^2}^\infty \frac{dx}{x(a^2 - b^2 + x)^2} \right]. \quad (1.43)$$

Se fac notațiile:

$$u = a^2 - b^2;$$

$$N_j = \frac{ab^2}{2} \int_{b^2}^\infty \frac{dx}{x(u+x)^2};$$

Se observă că integrala din expresia lui N_j este de forma:

$$I = \int \frac{dx}{b^2 x(u+x)^{\frac{m}{2}}}, \text{ care pentru } m=3 \text{ se rezolvă astfel:}$$

$$I = \frac{1}{u} \int \frac{dx}{b^2 x(u+x)^2} - \frac{1}{u} \int \frac{dx}{b^2 (u+x)^3} = \frac{1}{u} \frac{1}{\sqrt{u}} \log \frac{\sqrt{u+x} - \sqrt{u}}{\sqrt{u+x} + \sqrt{u}} + \frac{2}{u} \frac{1}{\sqrt{u+x}}; \quad (1.44)$$

Coefficientul de depolarizare devine astfel:

$$N_j = \frac{ab^2}{2} \frac{1}{u} \left[\frac{1}{\sqrt{u}} \log \frac{\sqrt{u+x} - \sqrt{u}}{\sqrt{u+x} + \sqrt{u}} + \frac{2}{\sqrt{u+x}} \right]. \quad (1.45)$$

Ținând cont de expresia excentricității, e , a unui elipsoid de revoluție cu $a = c$:

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}};$$

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{L_{\perp}}{L_p} \right)^2} \quad (1.46)$$

Cu L s-a notat dimensiunea lanțului, lungimea, respectiv diametrul acestuia. Se consideră aglomerările particulelor ca lanțuri de formă elipsoidală alungită, cu dimensiunile L_i . Prin i , s-a considerat orientarea lanțului față de direcția câmpului aplicat (\perp , p).

Expresia (1.45), cu notațiile adoptate (1.46), devine:

$$N_e = \frac{1-e^3}{2e^3} \left(\log \frac{1+e}{1-e} - 2e \right). \quad (1.47)$$

Relația (1.47) dă expresia coeficientul de depolarizare, folosită și de Zhang [101] și de Taketomi [31], fără a fi demonstrată.

Normând suma coeficienților de depolarizare: $N_x + N_y + N_z = 1$, și din considerente de simetrie, $N_y = N_z$. În cazul elipsoidului degenerat în cilindru, avem $e = 1$, deci $N_x = 0$ și $N_z = N_y = 1/2$.

Pentru $e = 0$, se obține cazul sferei și $N = 1/3$; pentru $e = 1$ se obține cazul cilindrului, iar N devine, funcție de poziția sa față de sistemul de coordonate ales, $N^{\xi} = N^{\eta} = 1/2$ și $N^{\zeta} = 0$.

Din relația polarizabilității tensoriale (1.39), se observă anizotropia polarizației electrice funcție de coeficientul de depolarizare al lanțului de particule.

Relația (1.47) va fi folosită la demonstrarea relațiilor ce exprimă efectele magnetooptice în capitolul 2.

2 TEORIA EFECTELOR MAGNETOOPTICE

2.1 Teoria birefringenței

În acest capitol, autorul își propune investigarea validității teoriei de orientare obținută de Taketomi, ce stă la baza efectelor magnetooptice, și dezvoltarea unei teorii noi a acestor efecte, bazată pe modelul de aglomerare al particulelor, dezvoltat de Zubarev.

În teoria elaborată de Taketomi [5], acesta consideră lanțurile de particule ce se orientează în câmp, ca fiind răspunzătoare de efectelor magnetooptice ale lichidelor magnetice.

Articole ca cel al lui Zubarev [97] și Bacri [100], arată că particulele se orientează la câmpuri foarte mici, după care efectul de aglomerare este cel ce cauzează efectele magnetooptice, fenomen observat și de autor prin experimente de microscopie optică.

Ipotezele folosite de Taketomi sunt [5]:

-Particulele coloidale se aglomerează formând lanțuri liniare în prezența câmpului magnetic aplicat.

-Nu există interacțiuni între lanțuri, numai între câmpul aplicat și fiecare lanț.

-Câmpul electric al surfactantului poate fi neglijat (constanta dielectrică a solventului și surfactantului se consideră egale).

În continuare se va nota coeficientul de depolarizare cu N_i , unde $i = \xi, \eta, \zeta$, conform figurii următoare.

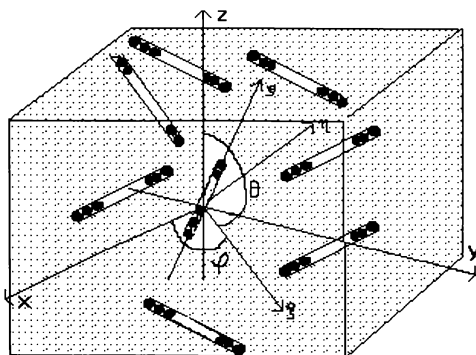


Fig.2.1 Sistemul de coordonate al laboratorului, față de sistemul lanțului de particule coloidale

Se consideră formarea unui lanț de formă elipsoidală alungită, unde coeficientul de depolarizare, N_i , este dat de relația (1.47) :

$$N_\zeta = \frac{1-e^3}{2e^3} \left(\log \frac{1+e}{1-e} - 2e \right), \text{ unde:}$$

$$N_\xi = N_\eta = \frac{1}{2} (1 - N_\zeta)$$

pentru $e = 0$: $N_i = 1/3$;

pentru $e = 1$: $N_\xi = N_\eta = 1/2$ și $N_\zeta = 0$.

Considerând câmpul la interiorul și la exteriorul lanțului, se obține la limita de separare:

$$D_k^i = D_k^e, \text{ unde } k = \xi, \eta, \zeta.$$

Din relația (1.38) se obține:

$$E_2 = \frac{\epsilon_e}{\epsilon_e + (\epsilon_i - \epsilon_e)N_k} E_0.$$

Cu i s-au notat mărimile ce intervin în interiorul lanțului, iar cu e pe cele din exterior.

$$E^i_k = \frac{\epsilon_e}{\epsilon_e + (\epsilon_i - \epsilon_e)N_k} E^e_k, \text{ de unde rezultă} \quad (2.1)$$

$$(1 - N_k)\epsilon_e E^i_k + N_k \epsilon_i E^i_k = \epsilon_e E^e_k.$$

Din relația de mai sus se obține matricea în coordonatele (ξ, η, ζ) , a lanțului de particule.

Din relația (2.1) rezultă matricea, de formă diagonală, a permitivității dielectrice a lanțului:

$$[\epsilon'] = \begin{bmatrix} \epsilon_\xi & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_\eta & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_\zeta \end{bmatrix}. \quad (2.2)$$

Din relațiile (2.2) și din condiția de continuitate pe suprafața lanțului de particule, $D_k^i = D_k^e$, $k = \xi, \eta, \zeta$, rezultă câmpul și permitivitatea în interiorul lanțului de k particule:

$$E^i_k = \frac{D^e_k}{\epsilon_i} = \frac{\epsilon_e E^e_k}{\epsilon_i};$$

$$\epsilon_k = \frac{\epsilon_e \epsilon_i}{\epsilon_e (1 - N_k) + \epsilon_i N_k}.$$

$$\epsilon_k = \frac{\epsilon_e \epsilon_i}{\epsilon_e (1 - N_k) + \epsilon_i N_k} \quad (2.3)$$

Inducția electrică pentru $N=1/2$ ($e=1$) este:

$$\begin{bmatrix} D^i_\xi \\ D^i_\eta \\ D^i_\zeta \end{bmatrix} = [\varepsilon'] \begin{bmatrix} E^e_\xi \\ E^e_\eta \\ E^e_\zeta \end{bmatrix}, \text{ de unde } [\varepsilon'] \text{ devine:} \quad (2.4)$$

$$[\varepsilon'] = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_e\varepsilon_i}{\varepsilon_e + \varepsilon_i} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\varepsilon_e\varepsilon_i}{\varepsilon_e + \varepsilon_i} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_i \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Caracterul diagonal al matricei este dat de faptul că în ecuația (2.1) nu există indici micști.

În sistemul (x,y,z) al laboratorului, $[\varepsilon']$ se transformă cu ajutorul matricii de trecere:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = U_{\theta\varphi} \begin{bmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{bmatrix}; \text{ unde } U \text{ este:}$$

$$U_{\theta\varphi} = \begin{bmatrix} \cos\theta\cos\varphi & -\sin\varphi & \sin\theta\cos\varphi \\ \cos\theta\sin\varphi & \cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix}, \quad (2.5)$$

iar φ și θ reprezintă coordonatele polare ale lanțului de particule.

Matricea ε în noul sistem de coordonate se obține din transformarea:

$$\begin{aligned} [\varepsilon] &= U[\varepsilon']U^+; \\ D &= [\varepsilon_e]E + P; \\ [\varepsilon] &= [\varepsilon_e] + V \cdot \sum_{i=1}^{N_1} ([\varepsilon']_{xyz} - [\varepsilon_e]). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Cu V s-a notat volumul de magnetită mediu al unui lanț, P este vectorul polarizație electrică al întregului coloid, particule plus lichid de bază.

$$P = P_m + P_c,$$

P_m este polarizația lanțurilor, P_c polarizația lichidului de bază.

Tensorul $[\varepsilon_e] = (\varepsilon_{ij}^e) = (\delta_{ij} \cdot \varepsilon_e)$ este un scalar. S-a reprezentat astfel doar pentru a unifica notația tensorială.

Datorită faptului că orientările lanțurilor sunt diferite, și datorită faptului că tensorul $[\varepsilon]$ depinde de orientarea lanțurilor prin matricea de transformare, U , valorile luate pentru tensorul $[\varepsilon]$ trebuie să medieze pentru toate orientările posibile ale lanțurilor:

$$[\varepsilon] = [\varepsilon_e] + V \sum \left(\langle U[\varepsilon_0]U^+ \rangle_{\theta_\phi} - [\varepsilon_e] \right) \quad (2.7)$$

Dacă se dorește găsirea mediei unei mărimi fizice, ce poate lua i valori, E_i , trebuie cunoscut numărul obiectelor care pot lua fiecare valoare E_i , ținând cont că suma obiectelor este N .

$$\langle E \rangle = \frac{N_i E_i}{N}.$$

În acest caz, trebuie avut în vedere câte lanțuri au orientarea i , adică (φ_i) . Energia de interacțiune a particulelor cu orientarea i , (θ_i) , a momentului magnetic față de câmp (H_z) este:

$$W_i = \mu H \cos \theta_i.$$

Presupunem că:

N_1 lanțuri cu orientarea θ_1 , deci energia W_1

N_2 lanțuri cu orientarea θ_2 , deci energia W_2

Schimbând două lanțuri între ele ce au orientări diferite, se obțin distribuții diferite, iar schimbând între ele două lanțuri cu aceeași orientare, nu se schimbă distribuția. Probabilitatea de realizare a distribuției trebuie să aibă un maxim la echilibru termodinamic (trebuie aflată starea cea mai probabilă). Este cazul repartiției Boltzman fără degenerescență, caracterizată de funcția de repartiție:

$$Z = \sum g_i \exp - \frac{W_i}{kT};$$

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i \exp - \frac{W_i}{kT}, \text{ caz fără degenerescență,}$$

$$g_i = 1,$$

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp - \frac{W_i}{kT}.$$

Se obține în final:

$$\langle E \rangle = \frac{N_i E_i}{N} = \frac{\sum N E_i \exp - \frac{W_i}{kT}}{Z N} = \frac{\sum E_i \exp - \frac{W_i}{kT}}{Z}. \quad (2.8)$$

Datorită faptului că există mai multe lanțuri, care se află orientate haotic, din cauza mișcării termice, se consideră o ponderare cu factorul Boltzman (în condiții de echilibru termodinamic). Media statistică a unei mărimi fizice cu ponderea Boltzman, este, după cum s-a arătat mai sus:

$$\langle O \rangle_{\theta\varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 O \exp \frac{\mu H \cos \theta}{kT} d \cos \theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 \exp \frac{\mu H \cos \theta}{kT} d \cos \theta} \quad (2.9)$$

După transformarea (2.6), se mediază fiecare element al tensorului $[\epsilon']$, după formula (2.8).

După efectuarea transformării de coordonate $(\xi, \eta, \zeta \rightarrow x, y, z)$, adică:

$$[\epsilon] = U[\epsilon'_0]U^+;$$

se mediază:

$$\langle \epsilon'_0 \rangle = \langle U_{\theta\varphi}^{-1} \epsilon'_0 U_{\theta\varphi} \rangle,$$

obținându-se permitivitatea, $[\epsilon]$, a substanței coloidale. După transformarea de coordonate și efectuarea mediei rezultă [5]:

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix};$$

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_c + N_1 V \frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + \epsilon_c} \left(\epsilon_i + \epsilon_c \frac{L(\xi)}{\xi} \right);$$

$$\epsilon_{33} = \epsilon_c + N_1 V \frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + \epsilon_c} \left(\epsilon_i + \epsilon_c - 2\epsilon_c \frac{L(\xi)}{\xi} \right);$$

$$\xi = \frac{\mu H}{kT};$$

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \text{ . este funcția lui Langevin.}$$

Se notează cu n_p și n_{\perp} indicii de refracție ai razei ordinare și extraordinare, cu vectorul D orientat perpendicular (y), respectiv paralel (z), la axa optică (direcția căreia coincide cu direcția lui H).

Din expresia indicelui de refracție, n , se obține:

$$n_p = \sqrt{\epsilon_{33}};$$

$$n_{\perp} = \sqrt{\epsilon_{11}};$$

$$n^2 = c^2 \epsilon \mu - i \sigma \mu \frac{c^2}{\omega}; \quad \text{este expresia complexă a indicelui de refracție.} \quad (2.11)$$

$$c^2 \epsilon_0 \mu_0 = 1;$$

deci:

$$n^2 = \epsilon_r - i\chi.$$

Diferența de fază între două componente polarizate reciproc perpendicular este:

$$\theta = \frac{2\pi}{\lambda} d(n_p - n_{\perp}), \quad (2.12)$$

unde d este grosimea stratului de lichid, iar λ este lungimea de undă a radiației incidente.

Făcând înlocuirile se obține [5]:

$$\theta = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon_c} \frac{d}{\lambda_0} (N_1 V) \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + \epsilon_c} \right) \frac{\epsilon_i}{\epsilon_c} \left(1 - 3 \frac{L(\xi)}{\xi} \right)}{\left[1 + N_1 V \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + \epsilon_c} \right) \left(1 + \frac{\epsilon_i}{\epsilon_c} \frac{L(\xi)}{\xi} \right) \right]^{\frac{1}{2}} + \left[1 + N_1 V \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + \epsilon_c} \right) \left(1 + \frac{\epsilon_i}{\epsilon_c} - 2 \frac{\epsilon_i}{\epsilon_c} \frac{L(\xi)}{\xi} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.13)$$

Pentru valori mari ale lui H relația (2.13) se poate aproxima astfel [5]:

$$\theta = \pi N \alpha V_0 \sqrt{\epsilon_c} \left(\frac{d}{\lambda_0} \right) \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + \epsilon_c} \right) \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_c} \right) \left(1 - \frac{3}{\xi} \right) \quad (2.14)$$

unde α este raportul dintre volumul hidrodinamic al lanțului și volumul fizic al magnetitei din lanț, V_0 este volumul fizic al particulei de magnetită, N este numărul de particule de magnetită din unitatea de volum a lichidului, d este grosimea cuvei, iar λ_0 este lungimea de undă, ξ este factorul lui Langevin și este de k ori mai mare decât cel al unei particule. Din relația (2.14) se calculează valoarea lui k (numărul mediu de particule din lanț).

Folosind această relație și setul de date experimentale, autorul a obținut recursiv numărul mediu de particule ce se aglomerează pe lanț, asemeni cazului de la dicroism (fig2.2). Explicații suplimentare referitoare la aceste calcule vor fi prezentate în paragraful (4.1).

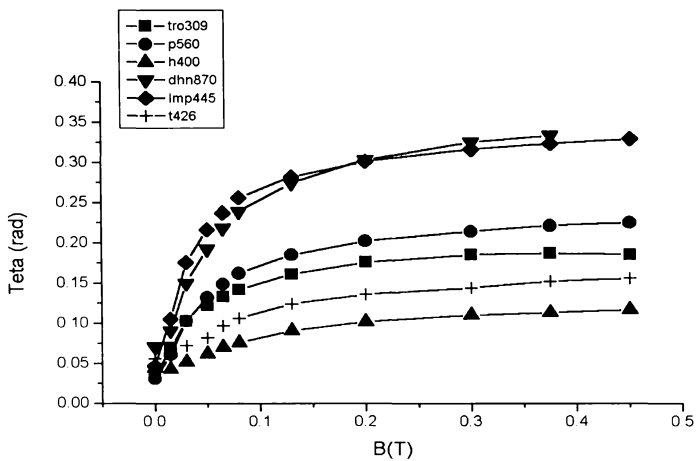


Fig2.2a Curbele de birefrință la mai multe lichide magnetice

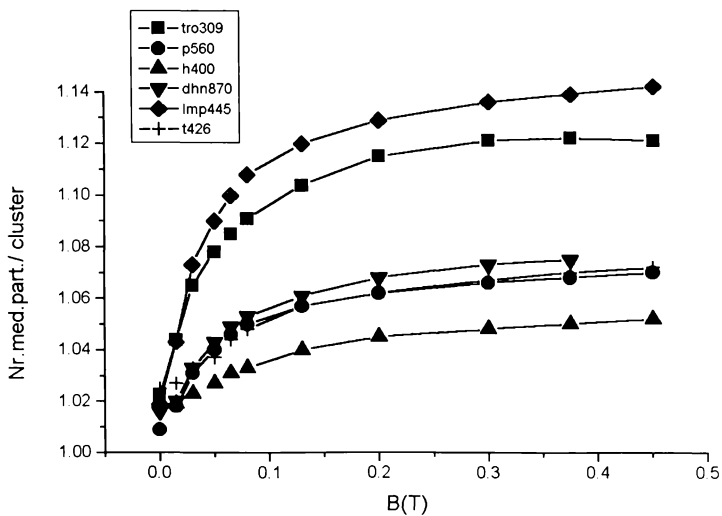


Fig2.2b Reprezentarea numărului de particule din lanțul mediu funcție de câmpul aplicat

$$\text{Din relația (2.3) : } \varepsilon_k = \frac{\varepsilon_e \varepsilon_i}{\varepsilon_e \left(1 - N_k\right) + \varepsilon_i N_k} . \quad (2.15)$$

obținută pentru o particulă, se calculează valoarea constantei dielectrice a lichidului magnetic.

Dacă se consideră volumul amestecului ca fiind unitar și volumul unei particule, V_0 , iar lichidul conține o singură particulă se obține:

$$\varepsilon_p = (1 - V_0) \varepsilon_e + V_0 \varepsilon_p \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_{\perp} = (1 - V_0) \varepsilon_e + V_0 \varepsilon_{\perp} .$$

Folosind relațiile pentru ε_i (2.15), se obține pentru constanta dielectrică:

$$\varepsilon_p = (1 - V_0) \varepsilon_e + V_0 \frac{\varepsilon_i \varepsilon_e}{\varepsilon_e + (\varepsilon_i - \varepsilon_e) N_y} \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_{\perp} = (1 - V_0) \varepsilon_e + 2V_0 \frac{\varepsilon_i \varepsilon_e}{(\varepsilon_e + \varepsilon_i) - (\varepsilon_i - \varepsilon_e) N_y}$$

Pentru o distribuție de lanțuri, v_k , de k particule, constanta dielectrică a lichidului devine:

$$\varepsilon_p = \left(1 - \sum_k v_k (kV_0)\right) \varepsilon_e + \sum_k v_k (kV_0) \frac{\varepsilon_i \varepsilon_e}{\varepsilon_e + (\varepsilon_i - \varepsilon_e) N_{yk}} ; \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \left(1 - \sum_k v_k (kV_0)\right) \varepsilon_e + \sum_k v_k (kV_0) \frac{2\varepsilon_i \varepsilon_e}{(\varepsilon_e + \varepsilon_i) - (\varepsilon_i - \varepsilon_e) N_{yk}} .$$

Deoarece există relația:

$$\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_e) N_{yk}}{\varepsilon_e} \ll 1 , \quad (2.19)$$

se poate face aproximația următoare pentru constanta dielectrică:

$$\begin{aligned} \varepsilon_p &= (1 - \Phi) \varepsilon_e + \Phi \frac{\varepsilon_i \varepsilon_e}{\varepsilon_e + (\varepsilon_i - \varepsilon_e) \langle N \rangle} \\ \varepsilon_{\perp} &= (1 - \Phi) \varepsilon_e + \Phi \frac{2\varepsilon_i \varepsilon_e}{(\varepsilon_e + \varepsilon_i) - (\varepsilon_i - \varepsilon_e) \langle N \rangle} \end{aligned} \quad \text{unde:} \quad (2.20)$$

$$\langle N \rangle = \sum_k v_k (kV_0) N_{yk};$$

$$\Phi = \sum_k v_k (kV_0).$$
(2.21)

Folosind expresia vitezei luminii într-un mediu și faptul că la frecvențele optice permeabilitatea magnetică este unitară $c_p = (\epsilon_p \mu_0)^{-1/2}$, se obține pentru indicele de refracție:

$$n_p = \frac{c}{c_p},$$

unde c este viteza luminii în vid, iar c_i este viteza luminii cu polarizarea i .

$$n_{\perp} = \frac{c}{c_{\perp}}$$

Unghiul de defazaj dat de birefrință este:

$$\theta = \frac{2\pi}{\lambda} d(n_p - n_{\perp}),$$
(2.22)

Prin explicitarea relațiilor de mai sus, rezultă pentru valoarea unghiului de defazaj:

$$\theta = \pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \Phi \sqrt{\frac{\epsilon_e}{\epsilon_0} \frac{\epsilon_i (\epsilon_i - \epsilon_e) [1 - 3\langle N \rangle]}{[\epsilon_e + (\epsilon_i - \epsilon_e)\langle N \rangle][(\epsilon_e + \epsilon_i) + (\epsilon_i - \epsilon_e)\langle N \rangle]}}$$
(2.23)

În expresia coeficientului de depolarizare mediu, $\langle N \rangle$, a lui Taketomi (2.13) [5], media a fost făcută după numărul de lanțuri de k particule, ce au orientări diferite (2.9).

Relația obținută de Taketomi nu spune nimic despre cauza formării lanțurilor.

Dacă se ia în considerare cauza formării lanțurilor, se poate deduce funcția de distribuție a lanțurilor de particule pe care o putem înlocui în relația obținută de Taketomi pentru efectele magnetooptice.

Zubarev, în lucrarea [97], prezintă o teorie a aglomerărilor de particule și nu o teorie a efectelor magnetooptice. El calculează funcția de distribuție a lanțurilor, pornind de la o distribuție monodispersă de particule și nu efectuează nici un fel de experiment ce ar putea confirma teoria sa.

Din observațiile la microscop făcute de diverși autori, inclusiv de către doctorand, se poate concluziona că la unele lichide studiate, (ex. Tr153) la care se formează lanțuri, acestea se orientează la câmpuri foarte mici. Efectele magnetooptice ce apar, după ce acestea s-au orientat, sunt probabil datorate aglomerării particulelor. A doua observație ce se poate desprinde din experimentele de microscopie, este că particulele nu sunt monodisperse (fig2.7, 2.8).

Ipotezele teoriei lui Zubarev au fost:

- particulele sunt mici sfere de rază a , cu momente magnetice fixe (fără relaxare Neel);
- se ignoră structurile de altă natură decât lanțurile liniare de particule, lucru justificat de favorizarea atracției pe direcția momentelor magnetice ale particulelor, acest fapt ducând la minimizarea energiei potențiale a moleculei formate;
- se ignoră fluctuațiile date de forma lanțurilor;
- particulele se consideră a fi în contact, și că sunt legate una de cealaltă prin forțe de tip dipol-dipol magnetic. Momentele magnetice se consideră că trec prin centrele particulelor, pe linia ce unește centrele acestora;
- se consideră că interacțiunea dintre particulele vecine din același lanț este mai mare decât energia de interacțiune dintre o particulă cu câmpul aplicat.

Dacă această ultimă condiție nu este satisfăcută, particulele interacționează individual cu câmpul aplicat, iar efectul aglomerării la comportamentul magnetic al lichidului este foarte mic.

Zubarev calculează pe baza teoriei lui Frenkel [96,102] expresia energiei libere a lichidului heterodispers:

$$F = T \sum_n g_n \left(\ln \frac{g_n}{\varepsilon} - \left[\varepsilon(n-1) - \ln \frac{\sinh(\alpha n)}{\alpha n} \right] \right), \quad (2.23)$$

unde T este temperatura în unități energetice, g_n este numărul de lanțuri din unitatea de volum,

$$\varepsilon = \frac{\mu \cdot \mu}{4a^3 T}, \quad \text{iar} \quad \alpha = \frac{\mu \cdot H}{kT}.$$

Raportul dintre energia de dipol-dipol și energia termică, ε , caracterizează posibilitatea formării de aglomerări. Pentru $\varepsilon < 1$, energia termică este mai mare decât energia de interacțiune dintre particule, deci este împiedicată atracția dintre particulele apropiate. În ipotezele teoriei trebuie să existe relația $\varepsilon > \alpha$, pentru a satisface ipoteza că energia de interacțiune dipol-dipol este superioară celei de tip dipol-câmp aplicat.

Zubarev calculează funcția de repartiție în unitatea de volum, g_n , punând condiția de minimizare a funcționalei energiei libere, $F(g_n)$. Pentru cazul lipsei câmpului aplicat ($H=0$) obține:

$$g_n = \frac{1}{V} x^{n_0} \exp(-\varepsilon),$$

$$\text{unde } x_0 = \frac{1 + 2\Phi \exp \varepsilon - \sqrt{1 + 4\Phi \exp \varepsilon}}{2\Phi \exp \varepsilon}. \quad (2.24)$$

Pentru cazul unui câmp magnetic aplicat, $\alpha > 1$:

$$g_n = \frac{\exp(-\varepsilon)}{2V} \frac{1}{\alpha n \left(1 + \frac{1}{2y}\right)^n}, \quad (2.25)$$

unde $y = \alpha \Phi \exp \varepsilon$, Φ este fracția volumică a fazei disperse, iar V volumul lichidului magnetic.

Numărul mediu de particule dintr-un lanț este:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum g_n n}{\sum g_n}. \quad (2.26)$$

Pentru cazul fără câmp aplicat, Zubarev obține:

$$\langle n \rangle = \frac{\Phi \exp \varepsilon (1 - x_0)}{x_0}. \quad (2.27)$$

Pentru cazul cu câmp aplicat obține:

$$\langle n \rangle = 2\Phi \exp \varepsilon \frac{\alpha}{\ln(2\alpha\Phi) + \varepsilon}. \quad (2.28)$$

Folosind teoria lui Zubarev, pentru calculul coeficientului de depolarizare, N , (1.47), autorul obține:

$$N = \frac{1 - e^3}{2e^3} \left(\log \frac{1+e}{1-e} - 2e \right);$$

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{L_{\perp}}{L_p} \right)^2}$$

În ipoteza formării de lanțuri liniare, excentricitatea elipsei degenerate este:

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{1}{n^2} \right)}, \text{ iar coeficientul de depolarizare devine:}$$

$$N = \frac{(2n^2)^3 - (2n^2 - 1)^3}{(2n^2 - 1)^3} \left(\ln(4n^2 - 1) - 2 + \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.29)$$

unde pentru simplitate, s-a notat cu n , media numărului de particule dintr-un lanț, calculată cu teoria lui Zubarev.

Folosind expresia coeficientului de depolarizare, N , în expresia unghiului de birefrință θ (2.23), se obține o nouă funcție, ce estimează efectul de magneto-birefrință al lichidului magnetic.

Făcând calculul lui g_n , cu parametrii lichidelor studiate, prezentate și acestea în figurile (2.3, 2.4, 2.5), se obține funcția de distribuție în unitatea de volum a lanțurilor, după numărul de particule din lanț.

Se consideră pentru exemplificare un lichid cu magnetizația de saturație de $0.239 \text{ E}+5 \text{ A/m}$.

Magnetizația feritei este de 5604.6 gauss ($4.46 \text{ E}+5 \text{ A/m}$).

În primul caz (fig.2.3), s-a efectuat calculul cu formula (2.25) pentru un lichid cu diametrul magnetic de 8 nm , diametrul fizic de 8.7 nm , și contribuția stabilizantului la diametrul hidrodinamic de 0.1 nm , la un câmp aplicat de 0.01 T , la temperatura de 298 K și s-a obținut $\epsilon=1.02$. Deci energia termică permite formarea de mici aglomerări ale particulelor de aceste dimensiuni.

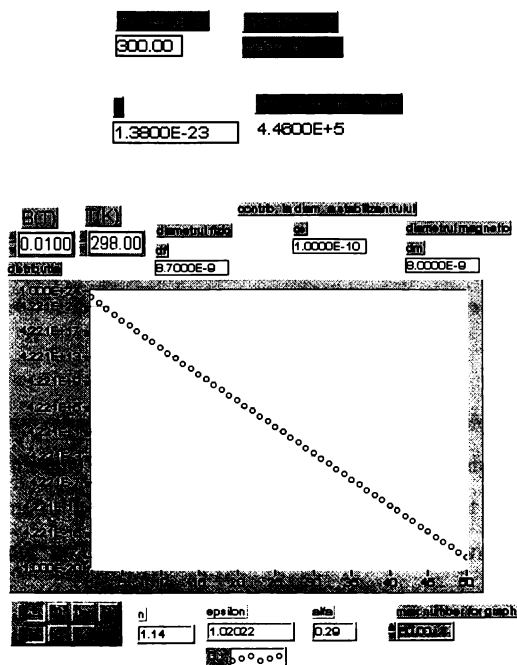


Fig.2.3 Distribuția medie a numărului de lanțuri în unitatea de volum
funcție de numărul de particule din lanț

În al doilea caz (fig.2.4), s-a efectuat calculul cu formula (2.25) pentru aceleași particule, dar la un câmp de 0.51T și s-a obținut $\epsilon=1.022$. Deci energia termică permite formarea de aglomerări ale particulelor de aceste dimensiuni.

În figura 2.5, s-a efectuat același calcul pentru un lichid pe bază de heptanol, cu particule cu diametrul magnetic de 9nm, diametrul fizic de 9.7nm, și contribuția stabilizantului la diametrul hidrodinamic de 4nm, la un câmp aplicat de 0.01T, la temperatura de 298K și s-a obținut $\epsilon=0.54$. Se observă că particulele nu se aglomerează, numărul de particule dintr-un lanț este, $n=1.09$, fapt confirmat și de experimentele de dicroism din capitolul de rezultate experimentale (fig 7.12).

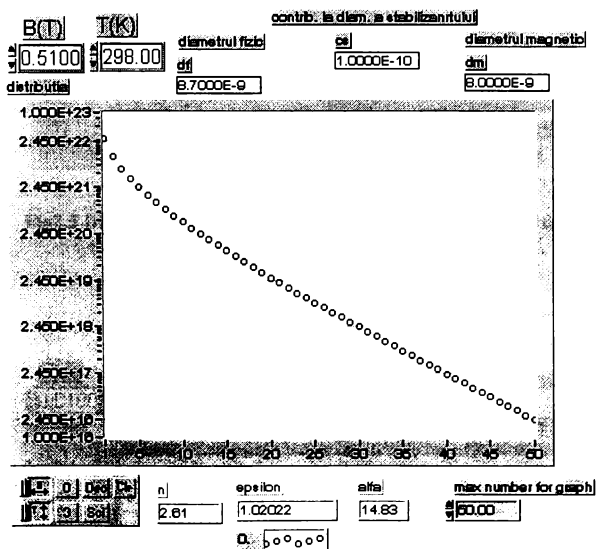


Fig.2.4 Distribuția medie a numărului de lanțuri în unitatea de volum funcție de numărul de particule din lanț

În figura 2.6, s-a reluat calculul cu formula (2.25) pentru un lichid pe bază de heptanol, cu particule cu diametrul magnetic de 9nm, diametrul fizic de 9.7nm, și contribuția stabilizantului la diametrul hidrodinamic de 4nm, la un câmp aplicat de 0.01T, la temperatura de 50K și s-a obținut $\epsilon=3.26$. În concluzie particulele se aglomerează mai puternic la temperaturi mici, lucru așteptat, din cauza energiei de agitație termică mai reduse, ce se opune de această dată mai puțin formării de aglomerări, numărul mediu de particule dintr-un lanț este de această dată $n=3.36$.

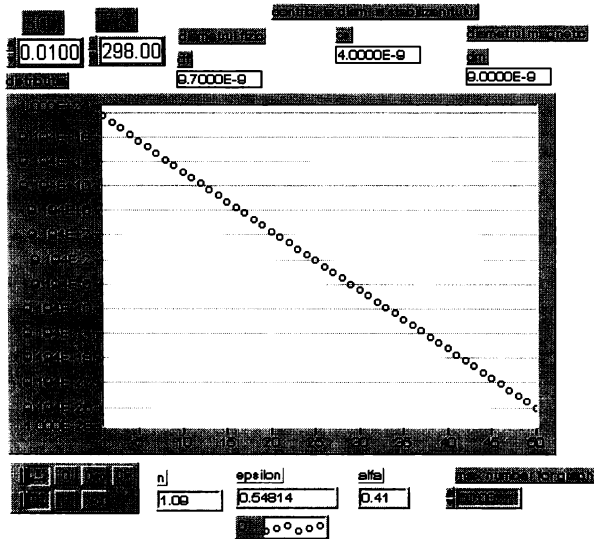


Fig.2.5 Distribuția medie a numărului de lanțuri în unitatea de volum
funcție de numărul de particule din lanț

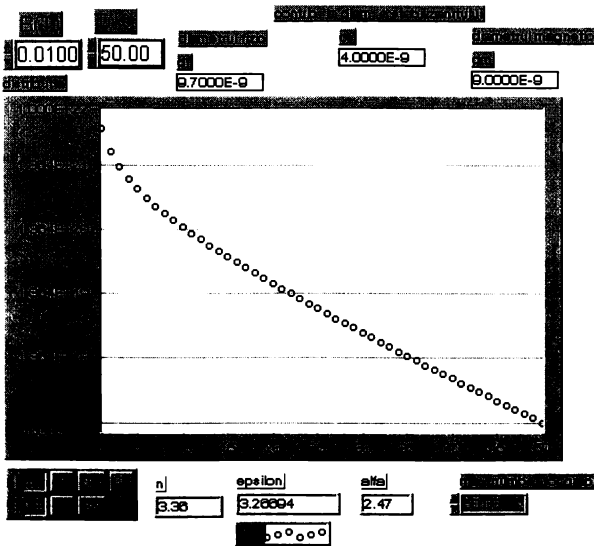


Fig.2.6 Distribuția medie a numărului de lanțuri în unitatea de volum
funcție de numărul de particule din lanț

Din figurile de mai sus se observă că condiția ca energia de atracție dipol-dipol să fie mai mare decât cea termică la 298K, $\epsilon > 1$, este ca grosimea surfactantului să nu depășească 0.1nm, iar diferența dintre diametrul fizic și magnetic să fie de 0.7nm.

Acest lucru confirmă rezultatele din capitolul de rezultate experimentale, unde se observă că lichidele studiate nu se aglomerează. Grosimea stratului de surfactant, reprezentată în figurile de mai sus prin "contrib la diam. a stab.", este prea mare, particulele sunt prea depărtate pentru ca interacțiunea să fie suficient de mare ca să țină particulele adunate.

Un aspect neluat în considerare este distribuția particulelor în lichidul magnetic fără câmp aplicat, adică lichidul nu este monodispers (fig2.7, 2.8). Acest lucru ar duce la explicarea efectelor și în cazul în care $\epsilon < 1$, deoarece acesta este calculat cu valoarea medie a distanței interparticule.

Pentru lichidele care nu satisfac condiția de aplicabilitate a teoriei, se poate calcula contribuția aglomerărilor la efectele magnetooptice ținând seama de fracția volumică ce satisface teoria.

Micrografia electronică arată că particulele sunt aproximativ sferice cu o distribuție de tip log- normală [100]:

$$\frac{P(d)}{P(d_m)} = \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{d}{d_m}\right)\right), \quad (2.30)$$

unde d_m este dimensiunea cea mai probabilă a diametrului particulelor din lichid

$$P(d_m) = \left(d_m \sigma \sqrt{2\pi} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right)\right)^{-1}$$

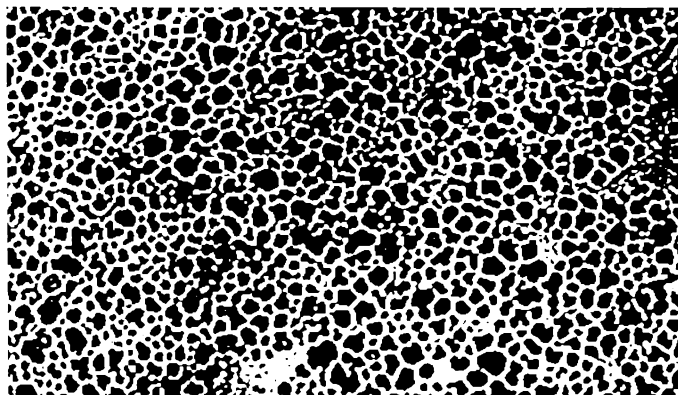


Fig2.7 Micrografie electronică a unei probe de lichid magnetic

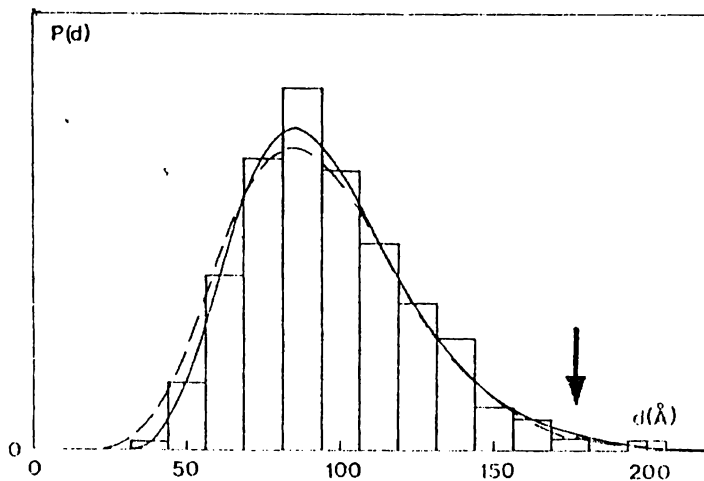


Fig.2.8 Distribuția particulelor din lichidul magnetic fără câmp aplicat [100]

Condiția de normare a probabilității totale este:

$$\int_0^{\infty} P(d) dd = 1. \quad (2.31)$$

Cu alte cuvinte în calculul lui ϵ trebuie considerată distribuția particulelor cu dimensiune mai mare decât a_{\min} .

$$\epsilon_{\min} = \frac{\mu^2}{4a^3 T} > 1, \text{ de unde rezultă } a_{\min}$$

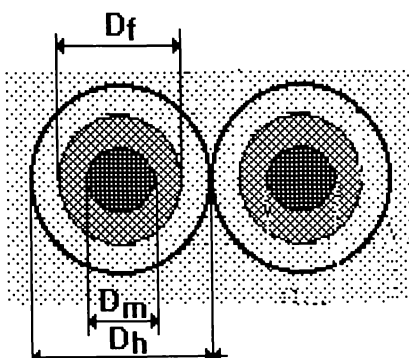


Fig. 2.9 Formarea dimerilor

$$a_{\min} = \left(\frac{9T\varepsilon_{\min}}{4\pi^2 M^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.32)$$

unde $m = MV$, unde M este magnetizația magnetitei, iar V este volumul magnetic.

Din cele arătate, rezultă că teoria lui Zubarev trebuie aplicată doar fracției volumice cu diametru mai mare decât a_{\min} . Frația volumică căutată este:

$$\Phi_c = \frac{\sum a_{\min} P(d_k) V_k}{V}, \text{ unde } V_k \text{ este volumul particulei cu diametrul } a_k, \text{ iar } V \text{ este}$$

volumul total al particulelor de magnetită.

Pentru o distribuție continuă :

$$\Phi_c = \frac{\int_0^{\infty} V(d) \cdot P(d) dd}{V} \cdot a_{\min}.$$

De asemenea trebuie corectate și valorile lui ε și α , care depind de dimensiunea particulelor considerată în calcul:

$$\varepsilon_c = \frac{\mu \cdot \mu}{4a^3 T} = \frac{4\pi^2 M^2 a_{\min}^3}{9T}, \quad \text{iar}$$

$$\alpha_c = \frac{\mu \cdot H}{kT} = \frac{4\pi M H}{3T} a_{\min}^3. \quad (2.33)$$

Se consideră că particulele odată legate prin forțe de tip dipol-dipol, nu diferă prin tăria legăturii dintre ele. Două particule cu $a > a_{\min}$, vor fi considerate sfere identice cu dimensiune a_{\min} . În acest caz pentru fracția volumică considerată este valabilă ipoteza aglomerărilor și teoria lui Zubarev. Din teoria lui Zubarev rezultă distribuția corectată g_{nc} . În distribuția de particule trebuie ținut însă cont de întreaga fracție volumică de magnetită, chiar și de cea cu $a < a_{\min}$. Folosind valoarea lui g_{nc} se obține numărul mediu de particule ce se aglomerează într-un lanț:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum g_n n}{\sum g_n} = \frac{\sum g_n n + 1 \cdot g_0}{\sum g_n + g_0}. \quad (2.34)$$

Cu g_0 s-a notat fracția volumică de particule ce nu se aglomerează, dar contribuie la magnetizația lichidului prin orientarea spinilor:

$$g_0 = \frac{\int_0^{a_{\min}} V(d) \cdot P(d) dd}{V}$$

Pentru aglomerări, aceste particule sunt echivalente cu lichidul de bază. La numărul mediu de particule dintr-un lanț trebuie luate în considerare și aceste particule.

Se poate calcula contribuția aglomerărilor la efectele magnetooptice, folosind teoria aglomerărilor cu fracția volumică corectată.

Concluzie:

Formula lui Zubarev poate fi folosită pentru calculul numărului mediu de particule dintr-un lanț, în varianta originală, doar la lichidele ce se aglomerează, $\epsilon > 1$. Pornind de la teoria de aglomerare a lui Zubarev, autorul obține o formulă pentru calculul unghiului de birefrință pentru un lichid magnetic supus unui câmp magnetic. Această formulă este aplicabilă doar lichidelor ce se aglomerează semnificativ. Autorul a observat că există și în lichidele ce nu se aglomerează o fracție volumică ce formează aglomerări. Se poate calcula și la lichidele ce nu satisfac condiția de aglomerare, contribuția aglomerării la efectele magnetooptice, prin folosirea distribuției particulelor dispersate în lichid (fig 2.8).

2.2 Teoria dicroismului

În acest paragraf autorul își propune verificarea teoriei de orientare a lui Taketomi, pentru cazul lichidelor studiate și descrierea unei teorii originale, bazată pe teoria de aglomerare a lui Zubarev, pentru cazul lichidelor ce se aglomerează.

Se consideră propagarea luminii (cu vectorul electric \vec{E}) în direcția x și β unghiul dintre planul de polarizare al luminii și axa y .

Expresia lui \vec{E} în coordonatele (ξ, η, ζ) poate fi scrisă astfel:

$$\begin{bmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{bmatrix} = U_{\theta\varphi} \begin{bmatrix} 0 \\ E_0 \cos \beta \\ E_0 \sin \beta \end{bmatrix} = E_0 \begin{bmatrix} \cos \beta \cos \theta \sin \varphi - \sin \beta \sin \theta \\ \cos \beta \cos \varphi \\ \cos \beta \sin \varphi \sin \theta + \sin \beta \cos \theta \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Polarizația electrică relativă la solvent este:

$$P_p = D_p - (\epsilon_\epsilon E)_p;$$

$$P_p = P_z;$$

$$\vec{D}_p = [\epsilon \cdot] \vec{E} = \begin{bmatrix} \frac{2\epsilon_\epsilon \epsilon_i}{\epsilon_\epsilon + \epsilon_i} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\epsilon_\epsilon \epsilon_i}{\epsilon_\epsilon + \epsilon_i} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{bmatrix}.$$

Înlocuind din (2.35) vectorul \vec{E} , se obține:

$$D_p = \epsilon_i E_0 (\cos \beta \sin \theta \sin \varphi + \sin \beta \cos \theta);$$

$$P_p = (\epsilon_i - \epsilon_\epsilon) E_0 (\cos \beta \sin \theta \sin \varphi + \sin \beta \cos \theta);$$

$$D_\perp = \frac{2\epsilon_\epsilon \epsilon_i}{\epsilon_\epsilon + \epsilon_i} |\vec{E}_\xi + \vec{E}_\eta| = \frac{2\epsilon_\epsilon \epsilon_i}{\epsilon_\epsilon + \epsilon_i} \sqrt{(E_\xi^2 + E_\eta^2)};$$

$$P_\perp = D_\perp - (\epsilon_\epsilon E)_\perp; \quad (2.36)$$

$$P_\perp = E_0 \frac{\epsilon_\epsilon - \epsilon_i}{\epsilon_\epsilon + \epsilon_i} \epsilon^\epsilon \sqrt{(\cos \beta \cos \theta \sin \varphi - \sin \beta \sin \theta)^2 + \cos^2 \beta \cos^2 \varphi},$$

unde P_p și P_\perp sunt proiecțiile vectorului polarizare pe axele ξ și pe planul perpendicular pe ξ .

Indicele de refracție complex se scrie:

$$n^2 = \epsilon_r - i\chi.$$

Autorul își propune să calculeze în cele ce urmează expresia secțiunii eficace diferențiale, folosită de Taketomi [5], dar nedemonstrată de acesta în bibliografia la care a avut acces autorul, pentru calculul dicroismului.

După cum s-a observat diferența dintre părțile reale ale indicelui de refracție, pe direcția paralelă și respectiv perpendiculară la H, dă fenomenul de birefrință.

$$n_{\perp}^2 = \epsilon_{\perp} - i\chi.$$

Interesează pentru birefrință doar $\text{Re}(n_{\perp}) = \epsilon_{\perp}^{1/2}$, ce dă defazaj pentru unda monocromatică: $A \sin(\omega t + kx)$

Se observă că partea imaginară a lui n duce la absorbție. Diferența de absorbție pe cele două direcții paralelă, respectiv perpendiculară este dată de diferența dintre părțile imaginare ale lui n.

Coefficienții de transmisie, T_r , se definesc astfel:

$$\begin{aligned} I_{\perp} &= I_0 T_{r\perp} = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} d\chi_{\perp}\right); \\ I_p &= I_0 T_{rp} = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} d\chi_p\right); \end{aligned} \quad (2.37)$$

d este grosimea stratului de lichid, I_0 reprezintă intensitatea radiației în absența probei.

Se introduce secțiunea eficace de împrăștiere, definită în [6], având dimensiune de arie:

$$\sigma = \frac{\text{energia consumată cu polarizarea unui lanț}}{\text{fluxul de energie incident}}. \quad (2.38)$$

Împrăștierea undelor electromagnetice de către sisteme cu dimensiuni individuale mici, în comparație cu lungimea de undă a radiației, este un fenomen des întâlnit. În acest caz este convenabilă considerarea câmpurilor incidente, ce induc multipoli electrici și magnetici, care oscilează în corelație de fază definită de unda incidentă. Aceștia radiază energie în alte direcții decât cea incidentă. Forma exactă a distribuției unghiulare a energiei radiate, este guvernată de suprapunerea coerentă a multipolilor induși de câmpurile incidente și va depinde în general de polarizarea undei incidente. Dacă lungimea de undă este mare, relativ la dimensiunea țintei, sunt importanți numai multipolii de ordin cel mai mic (dipolii electrici și magnetici). Mai mult, în aceste situații dipolii induși pot fi calculați din probleme de valori pe frontieră, statice sau cvasistatice. Situația obișnuită, este cea a unei unde plane monocromatice, care cade pe o țintă. Pentru simplitate se consideră ϵ și $\mu=1$ (frecvențe de lucru foarte mari). Dacă direcția de incidență este n_0 , iar vectorul polarizare incidentă u_0 , câmpurile incidente se pot scrie:

$$E_i = u_0 E_0 \exp i\vec{k} \cdot \vec{n}_0;$$

$$B_i = n_0 \times E_i.$$

În relația de mai sus este subînțelesă o dependență temporală de forma $e^{i\omega t}$.

Aceste câmpuri induc în ținta mică, momente dipolare p și m , care la rândul lor radiază în toate direcțiile câmpuri electromagnetice.

Puterea radiată în direcția \vec{n} , cu polarizarea ϵ , în unitatea de unghi solid, pe unitatea de flux incident (putere pe unitate de arie) în direcția n_0 , cu polarizarea ϵ_0 , este o cantitate cu dimensiune de arie pe unitatea de unghi solid și se numește secțiune eficace diferențială [6]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(n, \epsilon, n_0, \epsilon_0) = \frac{r^2 \frac{c}{8\pi} |uE_{sc}|}{\frac{c}{8\pi} |u_0 E_i|}. \quad (2.39)$$

Polarizația electrică P este momentul dipolar al unității de volum.

$p = PV$, unde P este polarizarea electrică a lanțului și V volumul lanțului.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\frac{dP_{sc}}{d\Omega}}{\frac{dP_i}{S}} = \frac{r^2 \frac{dP_{sc}}{S}}{\frac{dP_i}{S}} = \frac{r^2 dP_{sc}}{dP_i}, \quad (2.40)$$

unde P_{sc} , P_i este puterea radiată respectiv incidentă,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r^2 \frac{|\epsilon_i E_{sc}|^2}{2}}{|\epsilon_e E_i|^2} = \frac{r |\epsilon_i E_{sc}|^2}{|\epsilon_e E_i|^2}. \quad (2.41)$$

Momentul de dipol asociat dipolului poate fi scris:

$$\begin{aligned} p &= q \cdot \vec{s} \\ \dot{p} &= q \cdot \vec{v}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

unde q este sarcina, e elongația, iar v viteza.

Se consideră că amplitudinea oscilației dipolului este mică față de λ și față de distanța la care se cercetează câmpul.

Din ecuațiile lui Maxwell rezultă:

$$\begin{aligned} \text{rot} \left(E + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) &= 0 \\ E + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} &= \nabla \Psi. \end{aligned}$$

Fie $\psi = V$.

Folosind condițiile de etalonare Lorentz se obține:

$$\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial V}{\partial t} + \nabla \bar{A} = 0;$$

de unde:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{A} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \bar{A}}{\partial t^2} &= -\mu_0 \rho \bar{v}; \\ \Delta V - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} &= -\frac{1}{\epsilon_0} \rho. \end{aligned} \tag{2.43}$$

Soluția ecuației este suma dintre soluția generală a ecuației omogene și soluția particulară a ecuației generale.

Se obține:

$$\begin{aligned} A(x', y', z', t) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\Sigma} \frac{[\rho \bar{v}] \left(x, y, z, t - \frac{r}{c} \right)}{r} dV \\ V(x', y', z', t) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\Sigma} \frac{[\rho] \left(x, y, z, t - \frac{r}{c} \right)}{r} dV. \end{aligned} \tag{2.44}$$

A și V sunt potențialele Maxwell-Hertz create la momentul t , într-un punct $P(x', y', z')$, de elementul de volum $dV = dx dy dz$.

Soluția lui Max Planck a acestei integrale este:

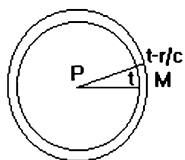


Fig2.10 Soluția Max Planck

Se presupune că o sferă cu centrul în P încheie un volum continuu descrescător, suprafața sferei baleind succesiv toată regiunea dV . (fig2.10).

La momentul $t-r/c$, suprafața sferei trece prin M, care corespunde densității de sarcină, ρ , și densității de curent $p\bar{v}$. Astfel în mișcarea sa, sfera colectează contribuțiile aduse succesiv de diferite regiuni ale spațiului la potențialul din P. Între τ și $\tau + \Delta\tau$, căror momente le corespunde

vectorul de poziție $\mathbf{r} = \mathbf{c}(t-\tau)$ și $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - c\Delta\tau$, sarcina conținută într-o porțiune a inelului sferic definită de arcul ds și grosimea dr este :

$$\int \rho ds dr . \quad (2.45)$$

Sarcinile cu viteza v , pot traversa suprafața sferei de la interior spre exterior, sau invers în timpul $d\tau$. Fluxul de sarcină ce traversează suprafața în timpul $d\tau$ și corespunde lui v este:

$$\int \rho ds v \cos\theta d\tau = \int \rho \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{r} ds d\tau = \int \rho \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{cr} ds dr .$$

Sarcina colectată q este:

$$q = \int \rho \left(1 - \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{cr} \right) ds dr ;$$

$$dq = \rho \left(1 - \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{cr} \right) , \quad (2.46)$$

este sarcina conținută în volumul $ds dr$.

Prin înlocuire în expresia lui A și V se obține:

$$A(x', y', z', t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\bar{v} dq}{\left(r - \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{c} \right)_{t-\frac{r}{c}}} ,$$

$$V(x', y', z', t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{dq}{\left(r - \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{c} \right)_{t-\frac{r}{c}}} \quad (2.47)$$

Pentru cazul când particula este foarte mică, în domeniul de ordinul r_0^3 , se obține:

$$r - \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{c}}}{c} \approx ct$$

$$\bar{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{q\bar{v}}{r - \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{c}} \right]_{t-\frac{r}{c}} ; \quad (2.48)$$

$$V = \frac{\mu_0}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q}{r - \frac{\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\mathbf{r}}}{c}} \right]_{t-\frac{r}{c}} ;$$

unde:

$$q\vec{v} = \dot{\vec{p}};$$

$$\vec{A} = \frac{m_0}{4\pi} \dot{\vec{p}} \left(t - \frac{r}{c} \right),$$

Din etalonarea Lorentz avem:

$$e_0 m_0 \frac{\partial V}{\partial t} + \nabla \vec{A} = 0; \quad (2.49)$$

Expresia potențialului rezultă:

$$V = -\frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \int \nabla \vec{A} dt = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla \frac{\vec{p} \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\dot{\vec{p}} \cdot \vec{r}}{cr^2} + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3} \right). \quad (2.50)$$

Se consideră că dipolul vibrează armonic în fază cu câmpul electromagnetic de excitație:

$$\begin{aligned} p &= p_0 \sin \omega \left(t - \frac{r}{c} \right); \\ V &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{\vec{p}_0 \cdot \vec{r}}{cr^2} \omega \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] + \frac{\vec{p}_0 \cdot \vec{r}}{r} \sin \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Pentru $r \ll \lambda$ se pot neglija termenii în r de la argumentul unghiular și se poate elimina complet termenul în cosinus.

Astfel în vecinătatea emițătorului, V , devine aproximativ egal cu potențialul electrostatic al dipolului p .

Pentru $r \gg \lambda$ se obține :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\nabla V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}; \\ \vec{E} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{q \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)}{\left(r - \frac{rv}{c} \right)^3} \left(r - \frac{\vec{v} \cdot \vec{r}}{c} \right) + \frac{q}{c \left(r - \frac{rv}{c} \right)^3} \left[\vec{r} \times \left(\vec{r} - \vec{v} \frac{r}{c} \right) \right] \times \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right\}, \text{ deci } (2.52) \end{aligned}$$

$$\vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\vec{r}}{r} \times \vec{E};$$

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{\vec{p}}{c^2 r} + \frac{(\vec{p}\vec{r}) \cdot \vec{r}}{c^2 r^3} - \frac{\vec{p}}{cr^2} + \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r}}{cr^4} - \frac{\vec{p}}{r^3} + \frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r}}{r^5} \right];$$

$$\vec{B} = \frac{c}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\ddot{\vec{p}} \times \vec{r}}{c^2 r^2} + \frac{\dot{\vec{p}} \times \dot{\vec{r}}}{cr^3} \right]. \quad (2.53)$$

În zona undei (îndepărtată) predomină termenii cu puteri mici ale lui r la numitor:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{\ddot{\vec{p}}}{c^2 r} + \frac{(\ddot{\vec{p}}\vec{r}) \cdot \vec{r}}{c^2 r^3} \right]_{t-\frac{r}{c}}; \quad (2.54)$$

$$\vec{E}_{sc} = -\frac{\omega^2 \vec{p}}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \Big|_{t-\frac{r}{c}} = \frac{k^2 \vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r} \Big|_{t-\frac{r}{c}}.$$

Înlocuind $p = PV$, secțiunea eficace diferențială devine :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = k^4 V^2 \frac{P^2}{E_i^2}. \quad (2.55)$$

În mod obișnuit radiația incidentă este nepolarizată și interesează distribuția unghiulară a radiației împrăștiată, cu o stare de polarizare emergentă definită (la unghi de polarizare dat). În cazul microismului situația este inversă, lumina incidentă este polarizată liniar (paralel sau perpendicular cu câmpul magnetic H) și interesează radiația împrăștiată în unghiul solid.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} (n^i, \epsilon_i, n^e, \epsilon_e).$$

Secțiunile eficace după direcția paralelă și perpendiculară la planul definit de (n^e și n^i) sunt date de proiecția lui E_{sc} pe direcția n^e dorită și înlocuirea în relația de definiție a secțiunii eficace astfel:

$$\frac{d\sigma_p}{d\Omega} = \frac{k^4 V^2 P^2}{\epsilon_e^2 E_i^2} \cos^2 \varphi;$$

$$\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} = \frac{k^4 V^2 P^2}{\epsilon_e^2 E_i^2};$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_p}{d\Omega};$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k^4 V^2 P^2}{\epsilon_e^2 E_i^2} (\cos^2 \varphi + 1);$$

unde φ este unghiul dintre direcția câmpului electric al luminii liniar polarizate și direcția de împrăștiere. Prin integrare după φ se obține:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \frac{k^4 V^2}{\epsilon_e^2} \frac{P^2}{E_i^2}, \quad (2.56)$$

deoarece nu interesează o direcție anume a luminii împrăștiată.

Se mediază σ pentru toate orientările posibile ale lanțurilor, de această dată, după distribuția Boltzman și se obține σ mediu [5]:

$$\langle \sigma \rangle_{\theta_0} = \omega^4 V^2 (\epsilon_i - \epsilon_e) \epsilon_e^2 \left[\sin \beta + \left(\frac{2\epsilon_e}{\epsilon_e + \epsilon_i} \right) \cos^2 \beta + \left(\frac{3\epsilon_e + \epsilon_i}{\epsilon_e + \epsilon_i} \right) \left(\frac{\epsilon_i - 3\epsilon_e}{\epsilon_e + \epsilon_i} \right) (\cos^2 \beta - 2 \sin \beta) \frac{L(\xi)}{\xi} \right]$$

$$\text{unde: } P^2 = P_{\perp}^2 + P_p^2$$

Pentru $\beta = 0$, respectiv $\beta = \frac{\pi}{2}$ se obține:

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right) V^2 \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_e + \epsilon_i} \right) \left[4\epsilon_e^2 + (\epsilon_i + 3\epsilon_e)(\epsilon_i - \epsilon_e) \frac{L(\xi)}{\xi} \right]; \quad (2.57)$$

$$\sigma_p = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right) V^2 (\epsilon_i - \epsilon_e) \left[1 - \frac{(\epsilon_i + 3\epsilon_e)(\epsilon_i - \epsilon_e) L(\xi)}{(\epsilon_i + \epsilon_e)^2 \xi} \right] \epsilon_e^2.$$

Coefficientul de absorbție este $m\langle \sigma \rangle$, unde m este numărul de lanțuri din unitatea de volum.

Intensitatea de lumină transmisă prin volumul ce conține cele m lanțuri, este dată de relația:

$$I = I_0 \exp(-\sigma mx), \quad (2.58)$$

unde I_0 este intensitatea radiației incidente, I este intensitatea luminii emergente, x este grosimea cuvei, V este volumul de magnetită dintr-un lanț.

Folosind expresia (3.19) dedusă în capitolul următor, pentru determinarea coeficientului de transmisie pe direcțiile paralelă și perpendiculară autorul obține:

$$Tr_{\text{para_sck}} = \exp \frac{8\pi^3}{3\lambda^3} \Phi \frac{\left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right)}{1 + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right) \langle N_{yk} \rangle},$$

În relația de mai sus se poate considera, în locul coeficientului de depolarizare mediu, N_{yk} , valoarea determinată din teoria lui Zubarev, (2.29), pentru polarizația paralelă, iar pentru cea perpendiculară se folosește relația de normare și considerentul de simetrie:

$$N_x + N_y + N_z = 1;$$

$$N_y = N_z.$$

Datorită considerentelor din paragraful 2.1, adică faptului că toate particulele sunt aliniată și datorită faptului că aglomerările sunt preferențial liniare, se obține folosind relația (2.29):

$$N_y = \frac{(2n^2)^3 - (2n^2 - 1)^3}{(2n^2 - 1)^3} \left(\ln(4n^2 - 1) - 2 + \frac{1}{n^2} \right);$$

$$N_z = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{(2n^2)^3 - (2n^2 - 1)^3}{(2n^2 - 1)^3} \left(\ln(4n^2 - 1) - 2 + \frac{1}{n^2} \right) \right].$$

Înlocuind în relația coeficientului de transmisie se obține:

$$Tr_{\text{para}_{\text{sck}}} = \exp \frac{8\pi^3}{3\lambda^3} \Phi \frac{\left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} - 1 \right)}{1 + \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} - 1 \right) \frac{(2n^2)^3 - (2n^2 - 1)^3}{(2n^2 - 1)^3} \left(\ln(4n^2 - 1) - 2 + \frac{1}{n^2} \right)},$$

unde n este numărul mediu de particule dintr-un cluster, calculat cu formula lui Zubarev (2.28):

$$n = 2\Phi \exp \varepsilon \frac{\alpha}{\ln(2\alpha\Phi) + \varepsilon}, \quad \varepsilon = \frac{\mu \cdot \mu}{4a^3 T}, \quad \text{iar } \alpha = \frac{\mu \cdot H}{kT} \text{ și } \Phi \text{ este fracția volumică, } \mu \text{ este}$$

momentul magnetic al unei particule.

Raportul dintre energia de interacțiune dipol-dipol și energia termică, ε , caracterizează posibilitatea formării de aglomerări. Pentru $\varepsilon < 1$, energia termică este mai mare decât energia de interacțiune dintre particule, deci este împiedicată atracția dintre particulele apropiate. În ipotezele teoriei trebuie să existe relația $\varepsilon > \alpha$, pentru a satisface ipoteza că energia de interacțiune dipol-dipol este superioară celei de tip dipol-câmp aplicat, în caz contrar lanțurile au o contribuție mică la efectele magnetooptice urmărite.

Înlocuind expresia coeficientului de depolarizare mediu, N_z , se poate obține coeficientul de transmisie pe direcție perpendiculară. Din diferența celor doi factori de transmisie se obține dicroismul.

În plus se poate lua în considerare și efectul considerat în paragraful 2.1, adică lichidul este heterodispers. Acest lucru poate fi luat în considerare prin folosirea distribuției probabilistice a particulelor din lichidul magnetic. Frația volumică "activă" poate fi dedusă din distribuția probabilistică a particulelor dispersate, considerând că energia de interacțiune dintre particule este mai mare decât energia termică. În acest caz se folosește valoarea corectată a mărimilor (2.33) ce intervin în teoria de aglomerare a lui Zubarev.

Autorul a determinat experimental curbele de dicroism și a observat că deoarece la exponentul relației (2.58), secțiunea eficace este cu semnul (-), dacă secțiunea eficace crește, absorbția crește și respectiv dacă secțiunea eficace scade, absorbția scade. Din relația (2.57) rezultă că în cazul real $\epsilon_i > \epsilon_c$ coeficientul de transmisie t_{\perp} crește cu câmpul aplicat, iar t_p scade cu creșterea câmpului aplicat, lucru vizibil și în figura (fig2.11), curbă determinată experimental de autor.

Până în prezent autorul a folosit datele experimentale și a calculat recursiv valoarea coeficientului de depolarizare și deci a numărului de particule ce se găsesc în medie într-un lanț, dar nu a luat în considerare cauzele. Pentru lichidele ce se aglomerează, pe viitor se poate face un calcul, bazat pe teoria de aglomerare, pentru coeficientul de depolarizare și verificarea curbelor experimentale cu calculul din formula (3.19). Acest calcul poate fi făcut și pentru lichidele ce nu se aglomerează semnificativ, considerând teoria corectată a lui Zubarev, ce ține cont de fracția volumică "activă". La lichidele ce nu se aglomerează, de tipul celor studiate, teoria lui Taketomi furnizează rezultate satisfăcătoare.

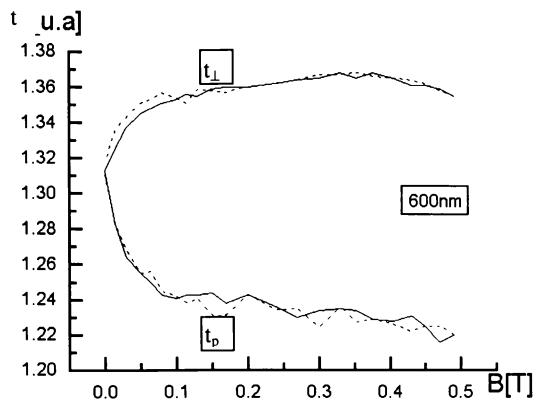


Fig2.11 Coeficientul de transmisie obținut experimental după două direcții de polarizare ale radiației incidente, în unități arbitrare (u.a)

2.3 Teoria efectului Faraday

Acest paragraf are scopul de a investiga oportunitatea utilizării teoriei lui Jansen[13] la lichidele studiate de autor.

Autorul a demonstrat în paragraful referitor la coeficientul de depolarizare al elipsoidului că câmpul exterior creat de sarcinile de suprafață este echivalent cu câmpul unui dipol indus cu momentul dipolar:

$$\vec{p} = \overline{\alpha} \vec{E}_0, \quad (2.59)$$

unde α este polarizabilitatea tensorială (1.39), cu componentele:

$$\alpha_i = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)N_i}, \quad i = a, b, c, \quad (2.60)$$

N_i este coeficientul de depolarizare direcțional (a,b,c). În sistemul legat de particulă, α are formă diagonală:

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_a & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_b & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_c \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

Dacă câmpul se aplică după direcțiile semiaxelor (a,b,c), atunci valorile coeficienților sunt α_i , unde $i=a,b,c$.

În expresia câmpului electric radiat de dipol, s-au considerat dipoli fără magnetizație permanentă.

Pentru cazul cu magnetizație permanentă, tensorul de polarizabilitate devine [85]:

$$\overline{\alpha} = V_p \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & -i\alpha' & 0 \\ i\alpha & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Revenind la modelul momentului dipolului indus de unda electromagnetică, acesta va radia o undă secundară sferică.

În punctul definit de vectorul de poziție r față de particulă, câmpul electric, E , este dat de relațiile Lienard-Vickert:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{sc}(\mathbf{r}, t) &= \frac{e^{-ikr}}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \left(\vec{p} \right)_{t-\frac{r}{c}}; \\ \vec{E}_{sc} &= \frac{k^2 e^{-ikr}}{4\pi r} \vec{p}.\end{aligned}\tag{2.63}$$

Fie planul de împrăștiere, definit ca în paragraful referitor la microism, ca fiind determinat de direcțiile incidentă și emergentă (k_i, k_{sc}).

Se scriu vectorii ca matrici cu două componente paralele și respectiv perpendiculară cu planul considerat:

$$\begin{aligned}E_i &= \begin{pmatrix} E^i_p \\ E^i_{\perp} \end{pmatrix}; \\ E_s &= \begin{pmatrix} E^s_p \\ E^s_{\perp} \end{pmatrix}.\end{aligned}\tag{2.64}$$

Între matricile de mai sus se stabilește o relație liniară prin intermediul tensorului α .

Pentru a scrie relația dintre cele două matrici, trebuie mai întâi făcută transformarea de coordonate, de la sistemul legat de particulă la sistemul laboratorului, unde s-au considerat și matricile vectorului E incident, respectiv emergent.

$\vec{\alpha}' = R \vec{\alpha} R^{-1}$ unde R este matricea:

$$R = \begin{pmatrix} \cos\psi \cos\zeta & -\sin\psi & \cos\psi \sin\zeta \\ \sin\psi \cos\zeta & \cos\psi & \sin\psi \sin\zeta \\ -\sin\zeta & 0 & \cos\zeta \end{pmatrix}.$$

Tensorul α devine:

$$\vec{\alpha}' = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \cos^2\psi \sin^2\zeta & -i\alpha' \cos\zeta - \Delta\alpha \sin\psi \cos\psi \sin^2\zeta & \dots \\ i\alpha' \cos\zeta + \Delta\alpha \sin\psi \cos\psi \sin^2\zeta & \Delta\alpha \sin^2\psi \sin^2\zeta + \alpha_{\perp} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \text{ unde}$$

$$\Delta\alpha = \alpha_p - \alpha_{\perp}.$$

În situația din (fig 2.12)

$$\begin{pmatrix} E^s_p \\ E^s_{\perp} \end{pmatrix} = \frac{k^2 e^{-ikr}}{4\pi r} \begin{pmatrix} p_x \cos\theta - p_z \sin\theta \\ p_y \end{pmatrix}.$$

$$E_{\perp} = E_s \cdot j \text{ și } E_p = E_s - (E_s \cdot j)j; \cos\theta = r \cdot k;$$

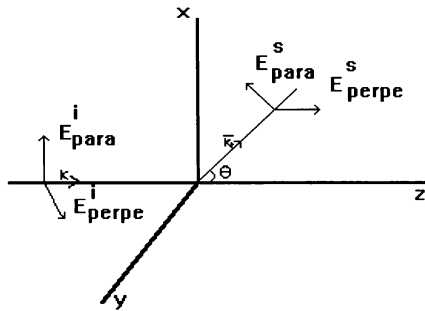


Fig2.12 Direcția incidentă și de observare

Unda împrăștiată are direcția r în planul (x,z) .

Înlocuind valorile lui p , se obține:

$$\bar{p} = \bar{\alpha} \bar{E}_i;$$

$$\begin{pmatrix} E_p^s \\ E_\perp^s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2(\theta) & S_3(\theta) \\ S_4(\theta) & S_1(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_\perp^i \end{pmatrix}. \quad (2.65)$$

În cazul general, când planul de împrăștiere face unghiul φ cu planul xz se obține:

$$\begin{pmatrix} E_p^s \\ E_\perp^s \end{pmatrix} = S(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_\perp^i \end{pmatrix};$$

$$S(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} S_2(\theta, \varphi) & S_3(\theta, \varphi) \\ S_4(\theta, \varphi) & S_1(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (2.66)$$

unde $S(\theta, \varphi)$ este matricea de împrăștiere.

Pentru $\theta = 0$ rezultă împrăștiere pe direcția înainte și se consideră împrăștierea integrală (suma împrăștiierilor pe toate direcțiile). În acest caz nu mai rezultă dependență de φ :

$$S(\theta, \varphi) = S(0);$$

$$\begin{pmatrix} E_p^s \\ E_\perp^s \end{pmatrix} = \frac{e^{-ikr + ikz}}{4\pi\epsilon_0 ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_\perp^i \end{pmatrix}. \quad (2.67)$$

Pentru întregul coloid format din N_j lanțuri de tip j , numărul total de lanțuri este $N = \sum N_j$.

În altă ordine de idei tot în cazul unei particule, E_p^s împrăștiat pe direcția paralelă cu planul ales este dat de, E_p^i din care se scade ce s-a împrăștiat pe direcția înainte (adică nu a fost deviat).

$$\begin{pmatrix} E_p^s \\ E_{\perp}^s \end{pmatrix} = AS(0) \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_{\perp}^i \end{pmatrix};$$

$$S(0) = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix};$$

de unde rezultă: (2.68)

$$E_p^f = AS_2(0)E_p^i + AS_3(0)E_{\perp}^i;$$

$$E_p^s = E_p^i - E_p^f = E_p^i(1 - AS_2) + AS_3E_{\perp}^i.$$

La fel se obține și pentru direcția perpendiculară:

$$E_{\perp}^s = E_{\perp}^i(1 - AS_1) + E_p^iS_4.$$

Rezultă matricea de împrăștiere poate fi scrisă funcție de elementele matricei de împrăștiere înainte:

$$S = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} = S(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} 1 - AS_2(0) & AS_3(0) \\ AS_4(0) & 1 - AS_1(0) \end{pmatrix}. \quad (2.69)$$

Pentru întregul coloid se mediază statistic după toate direcțiile lanțurilor cu pondere Boltzman:

$$S = \begin{pmatrix} 1 - \sum_j AS_2(0) & \sum_j AS_3(0) \\ \sum_j AS_4(0) & 1 - \sum_j AS_1(0) \end{pmatrix}. \quad (2.70)$$

Din relația lui S(0) rezultă (pentru o particulă):

$$\begin{pmatrix} E_p^s \\ E_{\perp}^s \end{pmatrix} = \frac{k^2 e^{-ikr}}{4\pi r} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_p^f \\ E_{\perp}^f \end{pmatrix};$$

$$p = \alpha E_i; \quad (2.71)$$

$$\vec{E}_s = A \vec{S} \cdot \vec{E}_i;$$

$$A = \frac{k^2}{4\pi l},$$

l este drumul parcurs de radiație prin coloid (grosimea cuvei).

Media termodinamică pentru toate orientările lanțurilor este:

$$\langle S_j(0) \rangle = \frac{1}{Z} \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} d\zeta \sin\zeta S_j(0) e^{-\frac{U_j}{kT}}. \quad (2.72)$$

unde U_j este energia dependentă de orientare a momentului magnetic în câmpul exterior, iar Z este funcția de repartiție Boltzman:

$$Z = \int_0^{2\pi} d\psi \int_{-1}^1 d\zeta \sin\zeta \exp \frac{\mu H \cos\theta}{kT}. \quad (2.73)$$

După înlocuire în relația matricii de împrăștiere înainte (2.49) și transformarea $(x',y',z') \rightarrow (x,y,z)$ a acestei matrici după relația de transformare se obține:

$$\alpha = R\bar{\alpha} \cdot R^{-1}, \quad (2.74)$$

iar pentru $S(0)$ se obține:

$$S(0) = \frac{k^3 V_p}{4\pi} \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \cos^2 \psi \sin^2 \zeta & -i\alpha' \cos\zeta - \Delta\alpha \sin\psi \cos\psi \sin^2 \zeta & \dots\dots \\ i\alpha' \cos\zeta + \Delta\alpha \sin\psi \cos\psi \sin^2 \zeta & \Delta\alpha \sin^2 \psi \sin^2 \zeta + \alpha_{\perp} & \dots\dots \\ & & \dots\dots \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

În analiza efectuată, diferitele lanțuri pot avea orientări diferite (adică ξ , respectiv ψ diferite).

Fie câmpul B în planul (X,Z) :

$$\vec{B} = B \cos\gamma \vec{k} + B \sin\gamma \vec{i} \quad (2.76)$$

Direcția lanțului se consideră după Z' .

Lumina se propagă pe direcția Z . Datorită orientărilor diferite ale lanțurilor, se ia pentru $S(0)$ media termodinamică a tuturor lanțurilor supuse câmpului magnetic:

$$S(0) = \frac{k^3 V_p}{4\pi} \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \langle \cos^2 \psi \sin^2 \zeta \rangle & -i\alpha' \langle \cos\zeta \rangle \\ i\alpha' \langle \cos\zeta \rangle & \Delta\alpha \langle \sin^2 \psi \sin^2 \zeta \rangle + \alpha_{\perp} \end{pmatrix}; \quad (2.77)$$

$$\langle \sin^2 \zeta \cos^2 \psi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\psi \int_{-1}^1 \sin^2 \zeta \cos^2 \psi e^{-\alpha \cos\zeta} d\cos\zeta}{\int_0^{2\pi} d\psi \int_{-1}^1 e^{-\alpha \cos\zeta} d\cos\zeta} = \frac{I_1}{I_2};$$

unde:

$$\alpha = -\frac{\mu H}{kT};$$

$$I_1 = \int_0^{2\pi} \cos^2 \zeta d\phi \int_{-1}^1 (1-x^2)e^{-\alpha x} dx = \pi \int_{-1}^1 (1-x^2)e^{-\alpha x} dx = -\frac{\pi}{\alpha} e^{-\alpha x} \Big|_{-1}^1 - \pi \int_{-1}^1 x^2 e^{-\alpha x} dx = -\frac{\pi}{\alpha} e^{-\alpha x} \Big|_{-1}^1 -$$

$$\begin{aligned}
& \pi e^{-\alpha x} \left(\frac{-x^2}{\alpha} - \frac{2x}{\alpha^2} - \frac{2}{\alpha^3} \right) \Big|_{-1}^1 = -\frac{\pi}{\alpha} (e^{-\alpha} - e^{\alpha}) + \pi \left[e^{-\alpha} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{2}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \right) - e^{\alpha} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{2}{\alpha^2} - \frac{2}{\alpha^3} \right) \right] = \\
& = \frac{2\pi}{\alpha^2} (e^{-\alpha} + e^{\alpha}) + \frac{2\pi}{\alpha^2} (e^{-\alpha} - e^{\alpha}) \\
I_2 &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 e^{-\alpha \cos \xi} d \cos \theta = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 e^{-\alpha x} dx = \frac{-2\pi}{\alpha} (e^{-\alpha} - e^{\alpha}) \\
\langle \sin^2 \xi \cos^2 \psi \rangle &= \frac{I_1}{I_2} = \frac{1}{\alpha} \frac{(e^{-\alpha} + e^{\alpha})}{(e^{-\alpha} - e^{\alpha})} - \frac{1}{\alpha} = L(\alpha) \tag{2.78}
\end{aligned}$$

Restul integralelor se calculează în mod identic. Cu L s-a notat funcția lui Langevin.

Matricea de împrăștiere devine:

$$S(0) = \frac{ik^3 V_p}{4\pi} \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \frac{L(x)}{x} & -i\alpha \cdot L(x) \\ i\alpha \cdot L(x) & \Delta\alpha \frac{L(x)}{x} + \alpha_{\perp} \end{pmatrix}.$$

Dacă se notează, pentru simplificare, cu T elementele matricii S se obține:

$$\begin{pmatrix} E^s_p \\ E^s_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_1 & T_2 \\ -T_2 & T_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^i_p \\ E^i_{\perp} \end{pmatrix}; \quad T_1 = 1 - i \frac{k^3 V_p}{4\pi} A \left(\alpha_{\perp} + \Delta\alpha \frac{L(x)}{x} \right) = \text{Re } T_1 + \text{Im } T_1;$$

$$T_2 = i \frac{k^3 V_p}{4\pi} A \alpha \cdot L(x) = \text{Re } T_2 + \text{Im } T_2; \tag{2.79}$$

$$A = \frac{k^2}{4\pi l}.$$

Unghiul dintre direcția de polarizare a razei emergente E_s și celei incidente E_i este dat de produsul scalar:

$$\cos \delta_f = \frac{\vec{E}_s \cdot \vec{E}_i}{|\vec{E}_s| |\vec{E}_i|} = E^s_p E^i_p + E^s_{\perp} E^i_{\perp};$$

$$E^s_p = T_1 E^i_p + T_2 E^i_{\perp};$$

$$E^s_{\perp} = -T_2 E^i_p + T_1 E^i_{\perp};$$

$$\vec{E}_s \cdot \vec{E}_i = T_1 E^i_p{}^2 + T_2 E^i_p E^i_{\perp} - T_2 E^i_p E^i_{\perp} + T_1 E^i_{\perp}{}^2 = T_1 (E^i_p{}^2 + E^i_{\perp}{}^2) = T_1 E^i{}^2;$$

$$|\vec{E}_s| = \sqrt{E_s^2 \text{ p} + E_s^2 \text{ } \perp} = \sqrt{T_1^2 E^2 \text{ p} + T_2^2 E^2 \text{ } \perp + T_1^2 E^2 \text{ } \perp + T_2^2 E^2 \text{ p}} = E_i \sqrt{T_1^2 + T_2^2}$$

$$\cos \delta_F = \frac{T_1}{\sqrt{T_1^2 + T_2^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2}}. \quad (2.80)$$

Dacă se consideră părțile imaginare ale lui $T_{1,2}$, care prin înmulțire cu i , în relația (2.79), se obține expresia diicroismului circular (atenuarea diferită a două unde polarizate circular, una dreapta iar cealaltă spre stânga). Dacă se înlocuiește în: $\vec{E}_s = \bar{T} \vec{E}_i$, pe \vec{E}_i cu $\vec{E}_i' = \vec{E}_i' + \vec{E}_i'$ adică cu suma a doi vectori rotitori în sensuri opuse:

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_0 \\ \pm i E_0 \end{pmatrix};$$

$$\vec{E}_s = \begin{pmatrix} T_1 & T_2 \\ -T_2 & T_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 \\ \pm i E_0 \end{pmatrix}; \quad (2.81)$$

$$\vec{E}_s = \begin{pmatrix} (T_1 \pm i T_2) E_0 \\ (-T_2 \pm i T_1) E_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_s \\ i E_s \end{pmatrix};$$

$$\vec{E}_s = (T_1 \pm i T_2) E_0.$$

Radiația este atenuată cu $(T_1 + i T_2)^2$ adică :

$$E_s = \left[(\text{Re } T_1 \mp \text{Im } T_2) + i (\text{Im } T_1 \pm \text{Re } T_2) \right] E_0;$$

$$I_s = I_0 \left[(\text{Re } T_1 \mp \text{Im } T_2) + i (\text{Im } T_1 \pm \text{Re } T_2) \right]^2. \quad (2.82)$$

Ecuția (2.63) reprezintă relațiile ce dau diicroismul circular, adică se observă că radiația cu polarizarea circular stânga, este diferit atenuată de cea polarizată circular dreapta. Relația obținută pentru efectul Faraday nu a putut fi verificată experimental datorită lipsei unui laser stabilizat, efectul Faraday fiind foarte slab.

3 TEORIA EXTINSĂ A FENOMENELOR MAGNETOOPTICE

La anumite lichide, studiate de autor, coeficientul de transmisie pentru raza extraordinară crește monoton cu H (fig3.1a), iar la celelate (ex.lichidul pe bază de ulei de transformator TR153) (fig3.1b) descrește cu H .

Lichidele magnetice pot fi clasificate în două categorii relativ la dependența coeficientului de transmisie cu câmpul magnetic pentru raza ordinară.

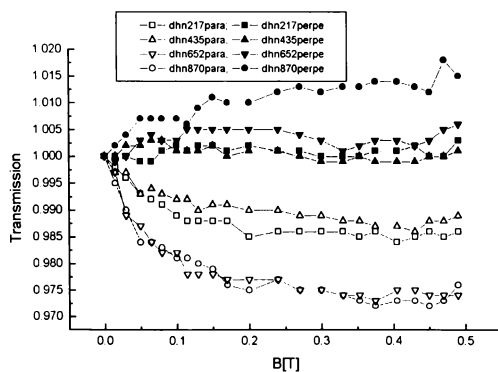


Fig3.1a Factorul de transmisie în cazul lichidelor ce respectă alura Langevin

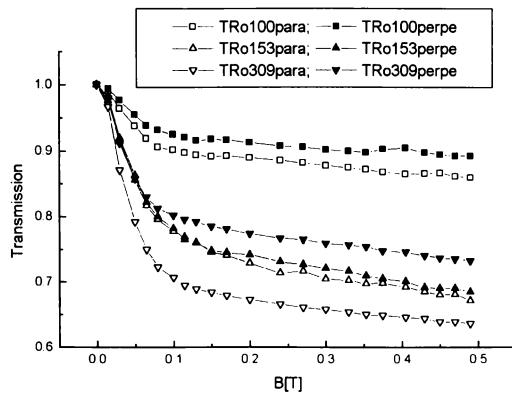


Fig3.1b Curbele factorului de transmisie în cazul lichidului Tr153

Prima categorie este formată din lichidele care nu se aglomerează (nu se formează macroaglomerări), nici chiar în prezența unui câmp magnetic puternic (fig3.1a).

Cealaltă categorie este cea a lichidelor care formează macroaglomerări în prezența unui anumit câmp magnetic (fig3.1b). Pornind de la imposibilitatea de a explica satisfăcător efectele magnetooptice ale lichidelor ce se aglomerează puternic, de tip Tr153, autorul a considerat necesară considerarea mai multor fenomene concurente la efectele magnetooptice și a încercat să explice pe baza acestor considerente neconcordanța cu teoria, în cazul ipotezelor simplificatoare din Cap2. Pornind de la teoria electromagnetică a difuziei, autorul a recalculat secțiunea eficace de împrăștiere obținută de Taketomi [4], în condițiile expuse mai jos, și a obținut expresia factorului de transmisie corespunzătoare efectelor considerate. Și Taketomi a observat [4] efectul la lichidele ce se aglomerează mai mult.

Prin macroaglomerări înțelegem aglomerări ce provoacă difuzie Rayleigh.

Pentru astfel de lichide trebuie luată în considerare și difuzia Rayleigh, adică nu se poate calcula numărul, N , mediu de particule dintr-un lanț din formula dicroismului folosind datele experimentale. Acest calcul poate fi aplicat cu succes numai pentru lichidele fără aglomerări semnificative din punct de vedere al difuziei Rayleigh.

În Cap2 s-au neglijat din calcul efectul absorbției și efectul cuantic de dimensiune [64], acestea fiind ne semnificative la majoritatea lichidelor considerate (acestea așa cum am văzut nu se aglomerează semnificativ); s-a observat recent că fenomenul de împrăștiere este mai complex [4].

Deoarece lanțurile sunt dispuse periodic, ar trebui luată în considerare și difracția, efect ce ar putea furniza informații despre forța exercitată între particulele magnetice.

Există trei mecanisme ca fiind răspunzătoare de atenuarea radiației de către particulele din lichidul magnetic.

Primul mecanism este împrăștierea Rayleigh.

Al doilea, este absorbția dată de partea imaginară a polarizației electrice a lanțurilor considerată în paragraful 2.2 (relația 2.37).

Al treilea mecanism este absorbția dată de componenta imaginară a magnetizației. Aceasta este echivalentă cu pierderile prin curenți turbionari, în particulele coloidale, date de câmpul magnetic alternativ al radiației.

Dintre aceste trei mecanisme în cazul radiației din vizibil, absorbția dată de magnetizație poate fi neglijată față de celelalte două, deoarece conductivitatea particulelor coloidale este mică relativ cu cea a metalelor.

Coeficientul de transmisie al luminii ce trece prin probă poate fi descris astfel:

$$\text{Tr} = \exp \left[-d \sum_{k=1}^{\infty} v_k (\sigma_{\text{sck}} + \sigma_{\text{abk}}) \right], \quad (3.1)$$

d - grosimea cuvei

v_k - numărul de lanțuri ce conțin k particule

σ_{sck} - secțiunea eficace de împrăștiere Railegh a lanțului cu k particule

σ_{abk} - secțiunea eficace de absorbție a unui lanț cu k particule

Dacă o undă electromagnetică se propagă prin probă, aceasta perturbă distribuția de sarcină a moleculelor. Momentele moleculare induse, radiază energia electromagnetică în tot spațiul, fenomen cunoscut sub numele de difuzie.

Fie o undă monocromatică de frecvență ω :

$$\begin{aligned} E(\vec{r}, t) &= \text{Re} \{ E_{\omega}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \}; \\ E(\vec{r}) &= \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Fie unda incidentă, în cursul propagării, pe o probă de volum V .

Se dorește determinarea câmpului radiat de distribuția moleculară în punctul M (fig(3.2)), astfel încât unghiul format de vectorul \vec{k} și OM să fie ψ . Se consideră $R \gg \lambda \gg$ dimensiunea particulelor (aproximarea dipolară).

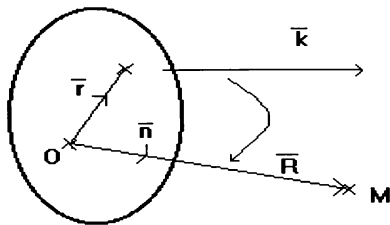


Fig3.2 Câmpul radiat de distribuția moleculară în punctul M

În aceste condiții se poate descrie perturbația densității de sarcină, în punctul \vec{r}_j , printr-un moment dipolar indus:

$$\vec{p}_{\omega, j} = \epsilon_0 \hat{\alpha}(\omega) \vec{E}_{\omega}(\vec{r}_j) = \epsilon_0 \hat{\alpha}(\omega) E_0 e^{i\vec{k}\vec{r}_j} = p_0 e^{i\vec{k}\vec{r}_j}, \quad \text{unde} \quad (3.3)$$

$$p_0 = \varepsilon_0 \hat{\alpha}(\omega) \bar{E}_0 = \varepsilon_0 |\alpha_{ek}| E_0 e^{i\varphi};$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im} \alpha_{ek}}{\operatorname{Re} \alpha_{ek}};$$

$$\bar{n} = \frac{\bar{R}}{|\bar{R}|},$$

unde \bar{n} este versorul direcției de observare (OM), α este polarizabilitatea lanțului.

Dipolul de moment $p_{\omega,j}$ creează în M un câmp (2.54), unde s-a neglijat termenul al doilea :

$$\bar{e}_{\omega,j} = \frac{\mu_0}{4\pi} \omega^2 \frac{e^{i\mathbf{kR}}}{R} (\bar{n} \times \bar{p}_0) \times \bar{n} \exp i(\bar{k} - \bar{n} \cdot \mathbf{k}) \cdot \bar{r}_j. \quad (3.4)$$

Câmpul difuzat în M, este suma câmpurilor generate de fiecare din particulele difuzante din volumul considerat:

$$\bar{E}_{\omega,d} = \sum_j \bar{e}_{\omega,j};$$

$$\bar{B}_{\omega,d} = \sum_j \bar{b}_{\omega,j}. \quad (3.5)$$

Energia difuzată în unghiul solid $d\Omega$ este dată de:

$$\frac{dP_d}{d\Omega} = \frac{R^2}{2\mu_0} |\bar{E}_{\omega,d} \times \bar{B}_{\omega,d}|;$$

$$\frac{R^2}{\mu_0} \left| \sum_j \bar{e}_{\omega,j} \times \bar{b}_{\omega,j} + \sum_{j=j'} \bar{e}_{\omega,j} \times \bar{b}_{\omega,j} \right| = \quad (3.6)$$

$$\frac{\mu_0}{32\pi^2} \frac{\omega^4}{\pi^2} |\bar{p}_0 \times \bar{n}|^2 \left| \sum \left[1 + \sum_{j=j'} \exp i(\bar{k} - \bar{n}\mathbf{k}) \cdot (\bar{r}_j - \bar{r}_{j'}) \right] \right|.$$

În cazul polarizației liniare a unei incidente se obține:

$$\frac{dP_d}{d\Omega} = \frac{\mu_0}{32\pi^2} \frac{\omega^4}{c} |p_0|^2 \sin^2 \theta \left| \sum \left[1 + \sum_{j=j'} \exp i(\bar{k} - \bar{n}\mathbf{k}) \cdot (\bar{r}_j - \bar{r}_{j'}) \right] \right|; \quad (3.7)$$

$$\theta = (\bar{n}, \bar{E}_0).$$

În cazul în care nu există câmp aplicat lichidului, particulele sunt distribuite haotic și fluctuează în timpul observării. În aceste condiții, dacă direcția de observare nu coincide cu direcția incidentă :

$$\frac{\bar{k}}{|\bar{k}|} \neq \frac{\bar{R}}{|\bar{R}|}.$$

Al doilea termen se neglijează (mediere cu rezultat 0). Energia radiată în acest caz este dată chiar de difuzia individuală a fiecărei molecule. Secțiunea eficace diferențială de difuzie este prin definiție:

$$\frac{dP_d}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} I,$$

unde I este intensitatea (energia pe unitatea de timp și suprafață transportată de undă) radiației incidente.

Secțiunea eficace totală se poate scrie:

$$\sigma = \int_{4\pi} d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (3.8)$$

Astfel pentru secțiunea eficace se obține:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu_0}{4\pi^2} \frac{\omega^4}{c} |\alpha(\omega)|^2 \sin^2 \theta;$$

Prin integrare se obține:

$$\sigma_{\text{sck}} = \frac{\mu_0}{6\pi} \frac{\omega^4}{c} |\alpha(\omega)|^2. \quad (3.9)$$

În cadrul lucrării [87], autorul a prezentat fenomenele magnetooptice, în ipoteza unei permitivități ϵ reale. În cazul în care $\sigma=0$, ϵ este real:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon' + i\epsilon'' \\ \epsilon'' &= \epsilon'' + i \frac{\sigma}{\omega}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

În mod normal polarizația mediului se scrie:

$$\vec{P}'_2 = \vec{D}_2 - \epsilon_0 \vec{E}_2 \quad (3.11)$$

Coefficientul de polarizabilitate, α , este definit însă în [6]:

$$\vec{P}_2 = \vec{D}_2 - \epsilon_1 \vec{E}_2 = \hat{\alpha}_{ek} \vec{E}_0. \quad (3.12)$$

Cu α_{ek} s-a notat coeficientul de polarizabilitate al unui lanț cu k particule.

Aici se folosește relația (3.12), deoarece pentru $\hat{\epsilon}_i = \epsilon_c$ nu avem împrăștiere ($\alpha=0$) (3.13), dar ar rezulta $P'_2 \neq 0$, ceea ce este inadecvat calculului. În consecință se folosește (3.12).

Din relația (3.12 și 1.41) rezultă:

$$\alpha_{ek} = \frac{(\hat{\varepsilon}_i - \varepsilon_e) \varepsilon_e}{\varepsilon_e + (\hat{\varepsilon}_i - \varepsilon_e) N_{yk}}, \quad (3.13)$$

unde N_k este factorul de depolarizare (1.47) și V este considerat egal cu 1.

$$\bar{D}_2 = \hat{\varepsilon}_i \bar{E}_2 \quad (3.14)$$

Din relațiile (3.10 și 3.13) se obține:

$$\begin{aligned} \alpha_{ek} &= \alpha'_{ek} + i\alpha''_{ek}; \\ \alpha'_{ek} &= \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_e) \varepsilon_e}{\varepsilon_e + (\varepsilon_i - \varepsilon_e) N_{yk}}; \\ \alpha''_{ek} &= \frac{\varepsilon_e^2 \frac{\sigma}{\omega}}{\left(\varepsilon_e + (\varepsilon_i - \varepsilon_e) N_{yk}\right)^2}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

În calculul lui Taketomi [4] se obține:

$$\sigma_{sck} = \frac{1}{6\pi} \mu_0^2 \alpha'_{ek}{}^2 \omega^4 (kV_0)^2. \quad (3.16)$$

În cazul calculului efectuat de autor (3.9):

$$\sigma^*_{sck} = \frac{\mu_0 \omega^4}{6\pi c} |\alpha_{ek}(\omega)|^2. \quad (3.17)$$

În expresia lui σ^*_{sck} , apare modulul lui α_{ek} și nu partea reală a acestuia, ceea ce duce la considerarea unui termen suplimentar. Termenul kV_0 din expresia lui Taketomi este conținut în expresia lui α (1.41). Se neglijează în continuare partea imaginară a lui α .

Dacă se înlocuiește în expresia coeficientului de transmisie σ_{sck} , considerând numai partea reală, se obține pentru termenul de împrăștiere:

$$-d \sum_{k=1}^{\infty} v_k \sigma_{sck} = \frac{8\pi^3}{3} \left(\frac{V_0}{\lambda^3}\right) \sum_{k=1}^{\infty} v_k k^2 V_0 \frac{\left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} - 1\right)}{1 + \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} - 1\right) N_{yk}}, \quad (3.18)$$

unde cu λ' s-a notat:

$$\lambda' = \frac{\lambda}{\sqrt{\frac{\epsilon_e}{\epsilon_0}}}$$

unde kV_0 este volumul lanțului de k particule.

Coefficientul de transmisie dat de acest termen este:

$$Tr_{\text{para}_{\text{sck}}} = \exp \frac{8\pi^3}{3\lambda'^3} \Phi \frac{\left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1\right)}{1 + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1\right) \langle N_{yk} \rangle}, \quad (3.19)$$

unde:

$$\Phi = \sum_{i=1} \gamma_i (iV_0) \quad \Phi - \text{fracția volumică; } \langle N_{yk} \rangle - \text{media factorului de depolarizare}$$

N_{yk} . Pentru raza extraordinară se înlocuiește coeficientul de depolarizare N_{yk} cu N_{zk} .

Se consideră, în continuare, partea imaginară a polarizației, răspunzătoare de pierderile prin absorbție suferite de radiație în lanț:

Se introduce secțiunea eficace de absorbție, definită în [6], cu dimensiune de arie:

$$\sigma_{\text{abk}} = \frac{\text{energia consumată cu partea imaginară a polarizării unui lanț}}{\text{fluxul de energie incident}}. \quad (3.20)$$

Pentru termenul de absorbție se obține din relațiile (3.36, 3.12, 3.15), folosind de această dată partea imaginară a lui α [4]:

$$\sigma_{\text{abk}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_e}} \omega \alpha''_{\text{ek}} (kV_0). \quad (3.21)$$

Din (3.21) și (3.15) primul termen din (3.1) devine:

$$-d \sum_k v_k \sigma_{\text{abk}} = -2\pi \left(\frac{d}{\lambda'}\right) \sum_k v_k (kV_0) \frac{\frac{\sigma}{\omega \epsilon_e}}{\left[1 + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1\right) N_{yk}\right]^2} \quad (3.22)$$

Folosind relația pentru fracția volumică:

$$\Phi = \sum_k v_k (kV_0) \text{ și pentru media coeficientului de depolarizare,}$$

$\langle N \rangle = \frac{1}{\Phi} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} (kV_0) N_{y\mathbf{k}}$ se obține:

$$-d \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \sigma_{ab\mathbf{k}} = -2\pi \left(\frac{d}{\lambda'} \right) \Phi \frac{\frac{\sigma}{\omega \epsilon_e}}{\left[1 + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right) \langle N_{y\mathbf{k}} \rangle \right]^2}, \text{ unde} \quad (3.23)$$

$N_{i\mathbf{k}}$ este factorul de depolarizare al lanțului ce conține \mathbf{k} particule pe direcția i .

Coefficientul de transmisie este pentru cazul absorbției, prin urmare, pentru raza extraordinară:

$$T_{\text{para abs}} = \exp \left\{ -2\pi \left(\frac{d}{\lambda'} \right) \Phi \frac{\frac{\sigma}{\omega \epsilon_e}}{\left[1 + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right) \langle N_{y\mathbf{k}} \rangle \right]^2} \right\}. \quad (3.24)$$

Pentru raza ordinară se înlocuiește coeficientul de depolarizare $N_{y\mathbf{k}}$ cu $N_{z\mathbf{k}}$. Datorită simetriei cilindrice a lanțului rezultă:

$$N_{z\mathbf{k}} = \frac{1 - N_{y\mathbf{k}}}{2}. \quad (3.25)$$

Termenul de absorbție corespunzător razei ordinare devine:

$$-d \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \sigma_{ab\mathbf{k}} = -2\pi \left(\frac{d}{\lambda'} \right) \Phi \frac{\frac{4\sigma}{\omega \epsilon_e}}{\left[\left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} + 1 \right) - \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right) \langle N \rangle \right]^2}; \quad (3.26)$$

$\langle N \rangle$ este aici:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Phi} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} (kV_0) N_{z\mathbf{k}};$$

$$Tr_{perpe\ abs} = \exp \left\{ -2\pi \left(\frac{d}{\lambda'} \right) \Phi \frac{\frac{4\sigma}{\omega \epsilon_1}}{\left[\left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} + 1 \right) - \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right) \langle N \rangle \right]^2} \right\} \quad (3.27)$$

Pentru coeficientul de transmisie al razei ordinare, considerând ambele efecte, atât de difuzie cât și de absorbție, din relațiile (3.1, 3.19, 3.24):

$$Tr_{para} = \exp \frac{8\pi^3}{3\lambda'} \Phi \frac{\left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right)}{1 + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right) \langle N_{yk} \rangle} + \exp \left\{ -2\pi \left(\frac{d}{\lambda'} \right) \Phi \frac{\frac{\sigma}{\omega \epsilon_e}}{\left[1 + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} - 1 \right) \langle N_{yk} \rangle \right]^2} \right\} \quad (3.28)$$

Schimbând pe N_k , în cazul radiației incidente, E_{para}^i și E_{perpe}^i , se obține Tr_{scpara} și $Tr_{scperpe}$, din care rezultă microismul dat de difuzie. La fel și pentru cazul absorbției.

În cele de mai sus s-a considerat că particulele difuzează independent radiația electromagnetică. Această ipoteză a fost legată de dispunerea aleatoare a particulelor prin vectorul de poziție r_j . Dacă particulele au un aranjament regulat, cele două sume din expresia puterii difuzate (3.7) în unitatea de unghi solid trebuie considerate simultan. În acest caz intensitatea difuziei într-o direcție n , depinde de factorul de structură [26]:

$$F(\hat{n}) = \left| \sum_j 1 + \sum_{j \neq j} \exp i(\vec{k} - \vec{n}k) \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_j) \right|, \text{ unde se poate scrie:}$$

$$F(q) = \left| \exp i\vec{q}\vec{r}_j \right|^2,$$

unde:

$$q = \vec{k} - \vec{n}k;$$

$$q = 2k \sin \frac{\psi}{2}.$$

Un lichid magnetic care se structurează în câmp prezintă un aranjament regulat de particule care difuzează colectiv radiația incidentă. Câmpurile radiate de diverși centri de împrăștiere au o relație de fază bine determinată între ele. Dacă lungimea de undă a radiației incidente are valori apropiate de distanțele dintre centri de împrăștiere, apare difuzie preferențială (difuzia Bragg) în direcțiile definite prin condiția:

$$q_i a_i = 2\pi p_i, \text{ unde :}$$

a_i -latura celulei elementare a rețelei formate din lanțuri orientate

p_i - numere întregi.

O caracteristică a materialelor neomogene este contrastul puternic dintre proprietățile intrinseci și cele ale materialelor componente. Din punct de vedere macroscopic, făcând abstracție de natura corpusculară a mediului, se poate caracteriza (echivala) materialul heterogen cu unul omogen, fictiv, având aceleași proprietăți, numit mediu efectiv. Această identificare nu este așa evidentă precum pare. În legătură cu aceasta se vorbește despre dimensiune, lungime, cât și despre alți parametri morfologici ai mediului neomogen.

Toate materialele reale prezintă neomogenități. Un mediu poate fi difuziv la o anumită lungime de undă, iar la altă lungime de undă fenomenul poate lipsi. Chiar noțiunea de dimensiune a neomogenităților nu este definitivă. Din acest motiv se poate introduce noțiunea de lungime de corelație. Lungimea de corelație se definește ca distanța la care probabilitatea ca un punct aflat la distanța x dintr-un lanț, să se afle în același lanț, scade de e ori.

$$g(x) \propto e^{-\frac{x}{\xi}}.$$

Lungimea de corelație poate fi și anizotropă (cazul lichidului magnetic). În funcție de raportul dintre grosimea stratului de lichid și lungimea de corelație avem cazul 2D($\xi > d$) sau 3D($\xi < d$).

Regimul de propagare al undei electromagnetice în mediu este dat de liberul parcurs mediu al fotonilor și de grosimea stratului de lichid d . Se disting două parcursuri libere medii: cel elastic și cel de absorbție, ambele definite în primă aproximare pornind cu numărul de centrii de difuzie, n , din unitatea de volum:

$$l_e = (n\sigma_e)^{-1};$$

$$l_a = (n\sigma_a)^{-1}.$$

Dacă $l_a < l_e$ este cazul absorbției și difuzia nu se observă oricare ar fi d .

Dacă $l_e < l_a$, grosimea d va juca un rol hotărâtor

$d < l_e < l_a$, regimul este lipsit de difuzie și absorbție

$l_e < d < l_a$, există difuzie

$l_e < l_a < d$, există difuzie și absorbție.

Din analiza de mai sus se observă, că pentru $d < l_e$ propagarea este identică propagării într-un mediu omogen și în acest caz are sens definierea mediului efectiv.

Dacă dimensiunile lanțurilor sunt de mărime egală sau superioară lui λ , acestea vor difuza și difracta lumina și în acest caz mediul efectiv este lipsit de sens fizic.

În cazul lanțurilor mici problema se pune altfel. Referitor la acest caz Perenboom [92] într-un articol se întreabă dacă particula ar trebui considerată ca fiind o moleculă uriașă formată din atomi sau ca un solid de mici dimensiuni. Altfel spus până la ce dimensiune putem aplica teoria benzilor și când apare discretizarea nivelurilor energetice, numit efect cuantic de dimensiune.

Dacă reducem progresiv dimensiunile unei particule apar două fenomene distincte:

- discretizarea nivelurilor energetice ale electronilor într-o particulă de mici dimensiuni
- influența crescută a stărilor de suprafață, de adâncime mică ce apar în interiorul particulei și , a căror influență variază cu $1/r$, eventual chiar mai repede pentru particulele de dimensiune fractală.

Când scade dimensiunea particulei, banda de conducție dispare și apar niveluri energetice discrete, odată ce distanța între acestea trece de energia de agitație termică.

Într-un sistem de N particule, numărul stărilor cuantice dintre E și $E + \Delta E$ este:

$$\Delta\Gamma(E) = e^{S(E)}, \text{unde:}$$

$S(E)$ - entropia sistemului macroscopic închis la echilibru termodinamic.

Distanța medie între două niveluri vecine este:

$$\Delta(E) = \frac{D_E}{\Delta\Gamma(E)} = D_E e^{-S(E)},$$

unde D_E , este intervalul energetic în care dorim să aflăm numărul stărilor, iar $\Delta\Gamma(E)$ este distribuția medie energetică pe niveluri.

Relația de mai sus a fost scrisă în ipoteza nivelurilor echidistante. S este un parametru extensiv deci proporțional cu N , astfel cu scăderea lui N , $\Delta(E)$ crește, până ajunge la energia de agitație termică, când nivelurile încep să se distingă.

Conform statisticii Fermi, nivelurile energetice, pe care se pot afla N electroni , ce sunt considerați a fi conținuți într-un volum cubic de latură L (aproximația gazului de electroni) sunt date de:

$$E_n = \frac{\hbar^2 p_n^2}{2mL^2}$$

(pentru cazul 3D), unde n este numărul stărilor.

Distanța dintre nivelurile energetice este la energia Fermi:

$$\Delta = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}, \text{ unde } m \text{ este masa efectivă a electronilor.}$$

În această aproximație $\Delta < E_T$ pentru $L < 400\text{nm}$.

Într-un model mai realist, se consideră periodicitatea inexistentă și inaplicabilă particulelor de formă neregulată (în cazul de mai sus s-au considerat particule cubice cu latura L). Dacă se consideră o distribuție a nivelurilor după statistica Poisson, rezultă o medie $\Delta \propto \frac{1}{L^3}$. În aceste condiții rezultă la limita de observare a efectului cuantic de dimensiune, o dimensiune limită a particulelor de 100nm .

Kubo [94] pornește de la nesimetria particulelor și de la distribuția dimensională a particulelor ce se aglomerează pentru a explica efectul cuantic de dimensiune, în acest caz pentru particule metalice.

Kubo consideră o distribuție de particule, fiecare particulă având N atomi, cu o distribuție a nivelurilor energetice și distanțelor dintre ele de forma:

$$P(\Delta, d\Delta) = \exp\left(-\frac{\Delta}{\delta}\right) \frac{d\Delta}{\delta},$$

unde δ este distanța medie dintre niveluri:

$$\delta = \frac{1}{D_n(\epsilon_0)},$$

unde ϵ_0 este energia nivelului Fermi, iar D_n este densitatea de stări la nivelul Fermi.

Distribuția P , nu ar fi posibilă dacă particulele ar fi cu simetrie sferică. În acest caz, nivelurile ar fi degenerate. Cu alte cuvinte distribuția nivelurilor energetice este datorată de potențialul diferit în care se găsesc electronii din atomi. Mici neregularități pot ridica degenerarea, majoritatea electronilor de pe stările din jurul energiei Fermi, au numere cantice mari și sunt foarte sensibile la perturbații.

Datorită faptului că forma particulelor nu poate fi controlată cu precizie în procesul de fabricație, rezultă o distribuție aleatoare a formei particulelor, ce duce în final la o distribuție aleatoare a nivelurilor și distanțelor dintre acestea modelată bine de distribuția P .

Folosind această distribuție se obține o limită de observare a efectului, energia termică devine mai mică decât distanța dintre niveluri, la aproximativ 1nm .

Autorul își propune în cele ce urmează să calculeze ordinul de mărime al deplasării nivelurilor pornind de la observațiile experimentale asupra lichidelor studiate.

Chantrel [103], prezintă o metodă de determinare a deviației standard statistice și a diametrului mediu D_v la temperatura camerei din curbele de magnetizare. Din curbele de microscopie electronică se pot obține deasemenea deviația standard și diametrul mediu prin fitarea histogramei diametrelor cu o funcție de tip Gauss.

Diversi autori [47, 100, 103] afirmă că distribuția obținută din datele de microscopie este fitată cel mai bine cu o funcție gaussiană, pe când datele din curbele de magnetizare sunt fitate cel mai bine de o funcție de distribuție log-normală.

Curbele de magnetizare ale ferofluidelor la temperatura camerei sunt de tip superparamagnetic (câmp coercitiv nul).

Dacă particulele sunt monodisperse, comportamentul acestora este dat de funcția Langevin [82, 83]:

$$L = \coth \xi - \frac{1}{\xi}; \quad \xi = \frac{\mu H}{kT}; \quad \mu = M's V,$$

unde V este volumul particulei, k este constanta lui Boltzman, iar T temperatura.

Magnetizația de saturație a lichidului este: $M_s = \Phi M's$, unde Φ este fracția volumică de magnetită din lichidul magnetic.

Datorită heterodispersității particulelor, magnetizația este o funcție ponderată cu funcția de distribuție:

$$M = M_s \int_0^{\infty} L(y) f(y) dy; \quad y = \frac{D}{D_v}, \quad (3.29)$$

unde D este diametrul particulei, iar D_v este diametrul mediu.

La câmpuri magnetice mici aplicate, funcția lui Langevin se poate aproxima:

$$L = \frac{M_s V H}{3kT}.$$

Introducând această aproximare în expresia magnetizației, se obține:

$$M = \frac{\Phi M_s H \pi D_v^3}{18kT} \int_0^{\infty} y^3 f(y) dy. \quad (3.30)$$

În prezența câmpurilor mari se obține:

$$L = 1 - \frac{1}{\xi} = 1 - \frac{6kT}{M_s H \pi D_v^3 y^3}. \quad (3.31)$$

Înlocuind pe L în ecuația magnetizației (3.29) se obține:

$$M = Ms \left[1 - \frac{6kT}{Ms' H_0 \pi D_v^3} \int_0^\infty y^{-3} f(y) dy \right]. \quad (3.32)$$

Din relația (3.32), funcția M este o dreaptă ce taie axa lui 1/H (M=0) în 1/H₀:

$$1 = \frac{6kT}{Ms' H_0 \pi D_v^3} \int_0^\infty y^{-3} f(y) dy. \quad (3.33)$$

Din curbele de magnetizare s-a observat că funcția de tip log-normal fitează cel mai bine distribuția dimensională:

$$f(y) = \frac{1}{y\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln^2(y))}{2\sigma^2}\right); \quad (3.34)$$

Folosind expresia lui f, se calculează integralele și rezultă pentru deviația standard și diametrul mediu:

$$\sigma = \frac{1}{3} \left(\ln \frac{3\chi_i H_0}{\Phi Ms'} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (3.35)$$

$$D_v = \left[\frac{18kT}{\pi Ms'} \sqrt{\frac{\chi_i}{3\Phi Ms' H_0}} \right]^{\frac{1}{3}},$$

unde χ_i este susceptibilitatea inițială, adică derivata curbei de magnetizare în origine.

Din curbele de magnetizare se obține χ_i , 1/H₀, $\Phi Ms'$.

Spectrele de absorbție ale nanoparticulelor diferă teoretic de spectrele de absorbție a mĂgnetitei masive, aceste deplasĂri spectrale sunt denumite "deplasĂri spre albastru", deoarece spectrele sunt deplasate spre energii mai mari în cazul particulelor. Aceste diferențe sunt atribuite efectului cuantic de dimensiune.

Zhang [104] a observat cĂ existĂ o bandĂ de absorbție la 0.75eV, corespunzĂtoare tranziției 3s-4d (fig.3.2)

ExistĂ douĂ cazuri extreme în evidențierea efectului cuantic de dimensiune.

Primul este cel în care se neglijeazĂ interacțiunea coulombiană electron-gol, față de energia cinetică a particulelor elementare. Efros [105] găsește o formulă în acestĂ ipotezĂ:

$$E_g^{\text{fin}} = E_g^{\text{masiv}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu r^2}, \quad (3.36)$$

unde cu E_g s-a notat energia corespunzĂtoare tranziției, μ este masa redusă :

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}, \text{ cu } m_e, \text{ masa electronului } 4s, \text{ iar } m_h, \text{ masa golului } 3d.$$

Autorul pe baza observării existenței absorbției, la energii mai mici decât banda interzisă, consideră posibilitatea de apariție al unui al doilea caz, nesemnlat în cazul lichidelor magnetice, în care interacțiunea electron-gol este cea considerată mai mare. În acest caz se formează ceea ce se numește un exciton, adică o pereche electron-gol.

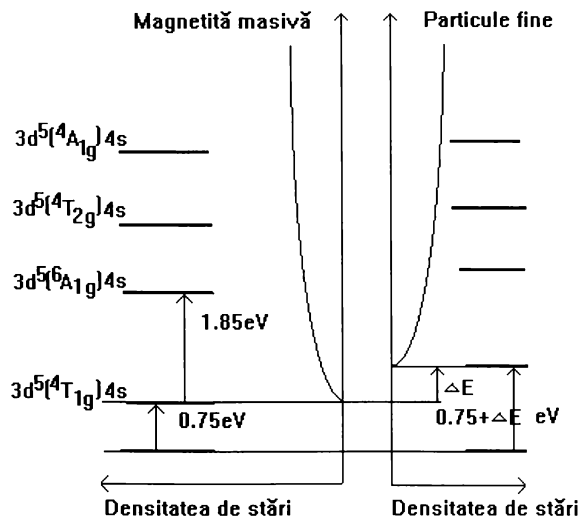


Fig3.2 Spectrul magnetitei [104]

Absorbția de fotoni de către dielectrice poate provoca apariția de perechi electron-gol. Pot apare două situații distincte: energia fotonului este mai mare decât lărgimea benzii interzise, în acest caz comportamentul electronului și golului sunt independente unul de celălalt, fiecare particulă participă la transportul de sarcină. Cazul al doilea corespunde situației în care energia fotonului este mai mică decât banda interzisă. În acest caz electronul și golul care se formează, se cuplează și devin o pereche, energia de legătură excitonică fiind:

$$\varepsilon = \Delta E - \hbar\omega, \text{ unde } \Delta E \text{ este lărgimea zonei interzise.}$$

Excitonul este neutru din punct de vedere electric și nu participă direct la transferul de sarcină. Formarea de excitoni explică absorbția luminii în lipsa fotoconductivității. Energia excitonului se cuantifică asemeni fiecărei stări legate. Interacțiunea coulombiană electron-gol

din cadrul excitonului permite considerarea excitonului ca un atom hidrogenoid, cu nivelele energetice cuantificate:

$$\epsilon_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2 \epsilon_d^2}, \text{ unde } \mu \text{ este masa redusă, } n, \text{ un număr întreg, } \epsilon_d \text{ permitivitatea}$$

cristalului de magnetită.

În acest caz, al apariției excitonilor, deplasarea nivelurilor magnetitei masive față de particulele fine este:

$$E_g^{\text{fin}} = E_g^{\text{masiv}} - E_{\text{ex}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_t r^2}, \text{ unde } m_t \text{ este masa electronului plus golului. (3.37)}$$

Dacă se consideră distribuția dimensională, obținută din datele curbei de magnetizare cu metoda lui Chantrell, se obține :

$$\sigma_m = 0.3 \text{ și } D_v = 8\text{nm}. \quad (3.38)$$

Folosind ecuația lui Efros (3.36), deplasarea nivelurilor este:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2},$$

unde $\langle 1/r^2 \rangle$ este media statistică a inversului patratului razei particulelor:

$$\langle \frac{1}{r^2} \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{r^2} f(r) dr = \exp \frac{2\sigma_m}{r_m}. \quad (3.39)$$

Înlocuind valorile din (3.38) în (3.39) se obține:

$\Delta E = 0.132 \text{ eV}$, unde s-a considerat că masa redusă este egală cu masa electronului 4s deoărece, $m_h \gg m_e$.

Dacă se consideră excitonii, energia acestora, în starea cu $n=1$, pentru masa redusă 0.5, și permitivitatea dielectrică a magnetitei 4.7, este 0.28eV.

Deplasarea nivelelor energetice se obține în acest caz, folosind (3.37) și comparând cu (3.36). Se observă că ultimul termen din (3.37) este același cu ultimul termen din (3.36), cu diferența că în acest caz apare altă valoare pentru masă. În acest caz masa este masa totală, electron plus gol, adică $2m_e$:

$$\Delta E = -E_{\text{ex}} + \Delta E_{\text{cinetic}}/2;$$

Cu valorile calculate pentru exciton, se obține:

$$\Delta E = -0.28 + 0.66 = 0.38 \text{ eV}.$$

În spectrele obținute din păcate nu s-a reușit să se acopere domeniul de interes, adică frecvențe din jurul energiei de 0.75eV (1654nm), posibilitățile monocromatorului fiind limitate la 0.95eV (1300nm).

Dacă s-ar putea verifica experimental cele două ipoteze folosite, atunci s-ar putea spune care este cauza apariției efectului cuantic de dimensiune.

Concluzii:

În cazul general, în locul momentelor dipolare electrice și magnetice cât și de cuadrupol electric trebuie considerate aceste momente în cadrul molecular, având drept punct de pornire matricile de proprietăți dinamice ale moleculelor, cum ar fi polarizabilitatea electrică tensorială $\alpha_{\alpha\beta}$, momentul electric dipolar, polarizabilitatea de cuadrupol electric și momentul de cuadrupol electric. În cercetarea de față se consideră cazul ipotezei interacțiunii dipolare, deci singurul tensor folosit fiind α . O tratare mai exactă ar necesita calcule deosebit de laborioase tensoriale și nu se justifică.

Din cele arătate mai sus (3.19) autorul concluzionează că pentru aglomerări cu dimensiuni sub lungimea de undă a radiației folosite, termenul de difuzie Rayleigh, scade cu λ^{-3} , în timp ce termenul de absorbție este dependent de λ^{-1} .

La experiențele de spectre pe aceste lichide ar trebui să apară o scădere a transmisiei cu creșterea lui λ până se ajunge la competiția dintre fenomene. Rezultatele teoretice sunt contrare considerațiilor altor cercetători, care spun că difuzia Rayleigh este neglijabilă datorită dependenței cu λ^{-3} , față de dependența cu λ^{-1} a absorbției.

În cazul cel mai frecvent, al lichidelor bune cu aglomerări puține, difuzia Rayleigh este mică. Independența de λ apare doar la aglomerări de sute de nm, la lichide ca de exemplu Tr153, care prezintă scădere pronunțată a dicroismului în câmp. Aceasta poate fi explicată prin aglomerarea particulelor și trecerea din zona de difuzie $\lambda \gg d$ în zona $\lambda \approx d$ (fig.3.3), unde termenul de difuzie trece din dependența cu $\lambda^{-3} \rightarrow \lambda^{-2} \rightarrow \lambda^{-1} \rightarrow \lambda^{-1} \rightarrow \lambda^{-1}$. Acest termen de difuzie (3.19) este cu semn opus în expresia factorului de transmisie față de termenul dat de absorbție (3.24). Dacă pentru $\lambda \ll d$ predomină absorbția (porțiunea AB fig.3.4) și difuzia este neglijabilă, cu apropierea de punctul $\lambda \approx d$ devine dominantă difuzia (BC) care crește. Din această cauză apare o scădere pe porțiune (BC) odată cu creșterea câmpului.

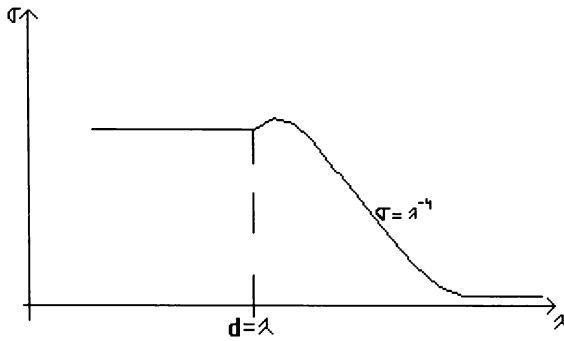


Fig3.3 Dependența secțiunii eficace de difuzie funcție de lungimea de undă a radiației și dimensiunea particulelor difuzante

La măsurătorile de dicroism pornirea curbelor din puncte diferite la $H=0$, pentru polarizarea perpendiculară și paralelă a luminii incidente, poate fi cauzată de o anizotropie cristalină pe direcția momentului magnetic al magnetitei.

$$(d\sigma_{\text{perpe sck}})_{H=0} \neq (d\sigma_{\text{para sck}})_{H=0}$$

În spectrele obținute la lichidele ce se aglomerează mai mult ar trebui ca în domeniul lungimilor de undă mai mici, comparabile cu lungimea lanțurilor, să apară o scădere suplimentară a coeficientului de transmisie. O reprezentare calitativă a fenomenului este redată mai jos (fig3.5).

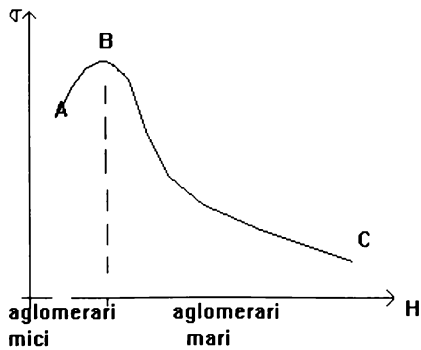


Fig3.4 Modelul difuziei aplicat lichidului magnetic explică comportamentul ferrofluidului Tr153 cu manifestare diferită de celelate lichide

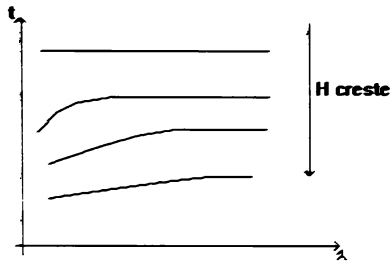


Fig.3.5 Efectul difuziei asupra spectrelor, reprezentare calitativă

Din graficul de mai sus se observă că în ipoteza că la început nu există câmp magnetic aplicat și spectrul ar fi o linie paralelă la axa lungimilor de undă, adică neglijând celelalte fenomene ce duc la absorbție, cu creșterea câmpului, adică odată cu formarea lanțurilor de lungimi de undă comparabilă cu λ , spectrele se curbează. Cu cât lanțurile cresc, curbura se extinde și spre lungimi de undă mai mari, unde până lanțurile nu erau suficient de mari, termenul de difuzie cu λ^{-4} nu apare, este cazul cu $d \ll \lambda$. Din spectrele de absorbție comparând curbura graficelor cu și fără câmp aplicat, din diferența acestora se poate evalua contribuția difuziei la coeficientul de transmisie. Cu creșterea lungimii de undă, factorul de transmisie dat de absorbție crește, iar cel dat de difuzie scade. În acest fel ei se apropie unul de celălalt, iar transmisia se apropie de unitate. Comparând aceste considerații cu spectrele obținute, se observă că curbura spectrelor este aceeași, ca atare se poate concluziona că lichidele nu se aglomerează. Spectrele ridicate (figurile 6.23, 26, 28, 30, 32) au aceeași curbura la diferite câmpuri aplicate, deci contribuția difuziei Rayleigh este neglijabilă.

4 DESCRIEREA APARATURII EXPERIMENTALE

4.1 Descriere generală

În acest paragraf autorul își propune descrierea părților componente ale instalației experimentale utilizate și explicarea necesității folosirii fiecăreia dintre acestea.

Sistemul experimental folosit în cele 4 experimente de birefrință, dicroism, efect Faraday și spectroscopie în vizibil, este același cu excepția unor mici modificări (fig4.1).

Se descrie în continuare instalația cea mai completă și se vor face precizările asupra modificărilor ce trebuiesc aduse instalației pentru restul experimentelor.

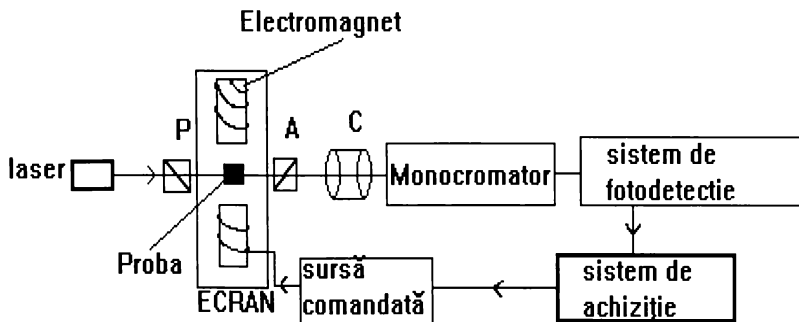


Fig4.1 Instalația experimentală pentru măsurarea efectelor magnetooptice

Instalația experimentală se compune dintr-o sursă de lumină monocromatică (laser), pentru efectele magnetooptice și lampă spectrală pentru experimentul de spectroscopie, un polarizator dicroic P, electromagnet, cuvă cu lichid magnetic, analizor A, monocromator M, fotodetector, sistem de achiziție de date. Cu C s-a reprezentat un condensator folosit în experimentele în care sursa spectrală a fost becul. Acesta este sistemul de bază (de principiu) care în această configurație nu dă rezultate satisfăcătoare, interpretabile cantitativ. Această configurație este suficientă doar pentru evidențierea efectului.

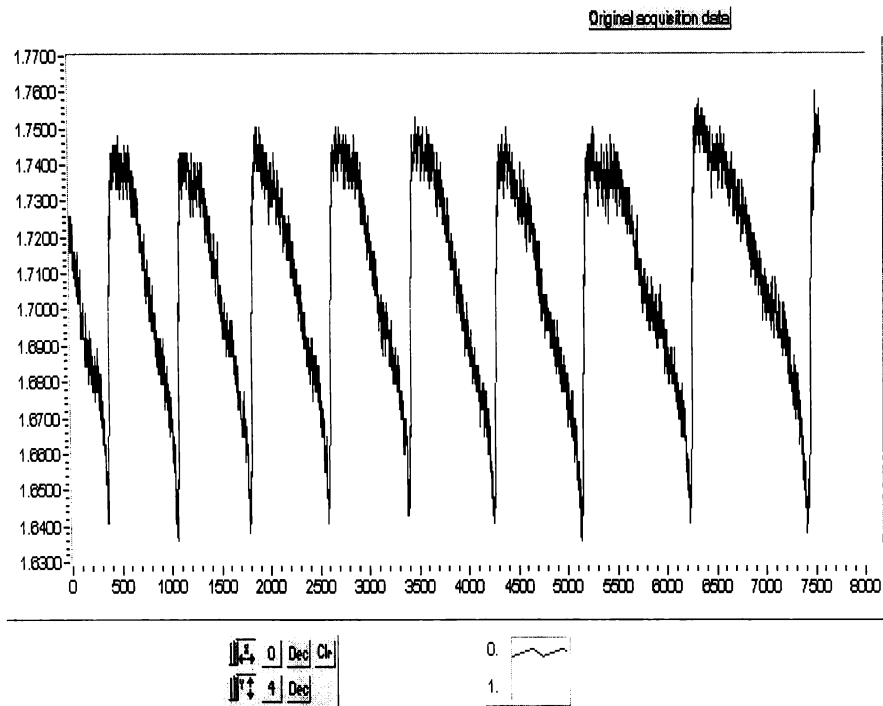


Fig4.2 Oscilațiile intensității luminii polarizate ale laserului HeNe

Datorită unor probleme de stabilitate ale laserului cu He-Ne utilizat și din lipsa unui laser polarizat, autorul a trebuit să găsească o modalitate pentru a putea lucra în lumină polarizată cu laserul nepolarizat. Mai exact, s-au încercat mai multe lasere, de la diverși producători și s-a constatat o instabilitate a polarizării fasciculului. Laserii nefiind stabiliți, modurile longitudinale defilau pe curba de câștig a mediului laser. Devreme ce modurile adiacente sunt polarizate la 90 de grade, apare la defilarea modurilor, pe lângă modificarea de intensitate și o modificare a planului de polarizare. Astfel la lucrul în lumină polarizată, s-a proiectat această radiație pe direcția primului polarizor. S-au folosit doi polarizori și un analizor deoarece s-a transformat cu primul variația de polarizare a laserului în variații de intensitate, care s-a încercat să se elimine cu metoda găsită de autor. Direcția primului polarizor nu contează, rolul lui fiind doar de convertor de variații de fază în variații de intensitate. Al doilea polarizor fixează direcțiile de lucru în sistemul de referință al laboratorului. Această instabilitate a planului de polarizare, s-a transformat după conversia adoptată, în variații de intensitate a luminii polarizate după polarizor, conform legii lui Malus,

variații până la 20% din semnalul util (fig4.3a), ducând la imposibilitatea cuantificării efectelor.

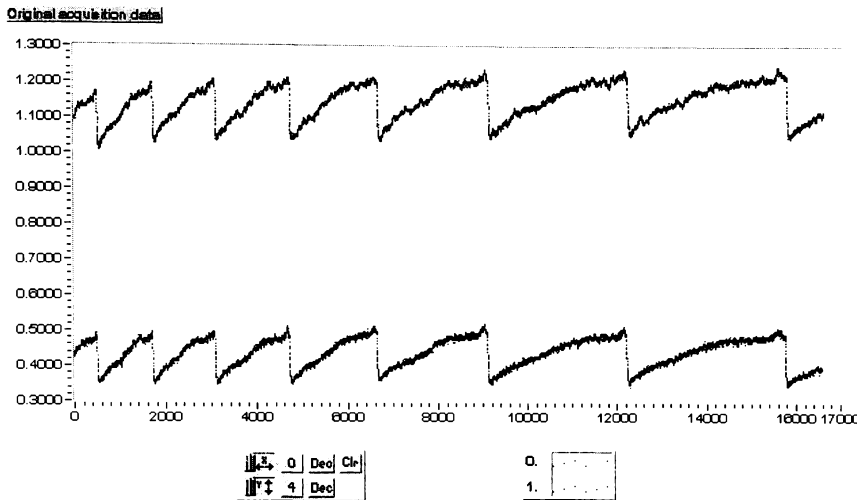


Fig4.3a Oscilațiile înregistrate pe două canale de achiziție

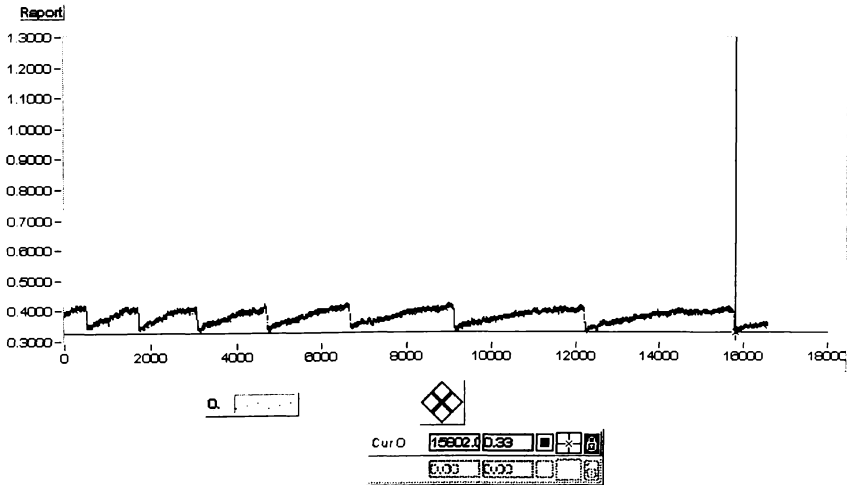


Fig4.3b Oscilațiile raportului semnalelor din fig4.3a, obținute de la cei doi detectori

În (fig4.3a) se observă variațiile de intensitate de 20% ale semnalului de la cei doi fotodetectori.

Din acest motiv s-a optat pentru varianta cu fascicul dublu, pentru a elimina aceste probleme.

Se notează E_i , câmpul radiației incidente ale cărui variații ale planului de polarizare se transformă cu P1, în variații de intensitate.

Se notează în continuare vectorii radiației în diverse puncte marcate cu majuscule conform figurii (fig4.4).

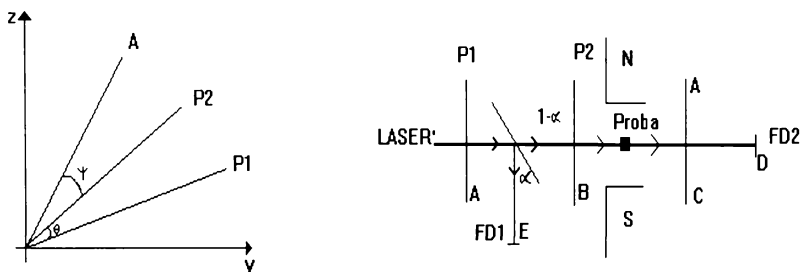


Fig4.4 Poziția relativă a polarizorilor și schema montajului cu două canale

$$E_i = E_i(t) e^{i\delta(t)},$$

unde s-a considerat că atât amplitudinea cât și planul de polarizare fluctuează.

$$E_A(t) = E_i(t) \cos\delta(t),$$

unde δ este unghiul dintre direcția de polarizare instantanee a laserului și direcția lui P1.

E_A are direcția de polarizare dată de P1 și intensitatea variabilă funcție de timp.

În B, vectorul electric devine:

$$E_B(t) = E_A (1-\alpha) \cos\theta;$$

$$E_C(t) = E_B e^{-inx} \cos\psi;$$

unde termenul exponențial este răspunzător de efectele de absorbție și birefringență prin indicele de refracție complex n , x este grosimea cuvei, iar ψ este dat de proiecția vectorului electric pe direcția analizorului.

Deci la fotodetectorul 2 se obține:

$$E_D = E_A (1-\alpha) \cos\theta e^{-inx} \cos\psi;$$

Fotodetectorii fiind sensibili la intensitatea radiației, se consideră intensitatea la fotodetector:

$I = E \cdot E$, adică intensitatea este produsul scalar al vectorului electric:

$$I_D = (E_A (1 - \alpha) \cos \theta e^{-inx} \cos \psi)^2;$$

$$I_E = \alpha E_A.$$

Raportul obținut după achiziție este deci:

$$R = \frac{I_D}{I_E} = \frac{E_A^2(t)(1 - \alpha)^2 e^{2inx} \cos^2(\theta) \cos^2(\psi)}{\alpha^2 E_A^2(t)} = \frac{(1 - \alpha)^2 e^{2inx} \cos^2(\theta) \cos^2(\psi)}{\alpha^2}$$

Cu α s-a notat coeficientul de reflexie al divizorului de fascicul, $E_i(t)$ reprezintă un termen cu dependență temporală, n reprezintă indicele de refracție pe direcția I , iar φ reprezintă unghiul dintre cei doi polarizori. Fasciculul emergent după fiecare celulă este caracterizat prin produsul coeficientului său de transmisie complex cu vectorul electric incident.

Se observă că raportul nu depinde de timp, ci numai de efectul urmărit prin variația indicelui de refracție complex în funcție de câmpul magnetic. În (fig4.3b) la aceeași scară de reprezentare se prezintă îmbunătățirea stabilității laserului pe baza principiului de mai sus.

Calculul raportului se face numeric cu calculatorul după care se face reprezentarea măsurandului. Practic nu se îmbunătățește laserul, ci numai se elimină parte din influența acestuia asupra măsurandului.

În cazul dicroismului se măsoară doar intensitatea integrală emergentă fără analizor, odată cu polarizorul 2 paralel cu H și odată cu polarizorul perpendicular pe H . În relațiile de mai sus termenii ce-l conțin pe ψ sunt egali cu 1.

Conform metodei prezentate s-a folosit o configurație cu doi fotodetectori, și două amplificatoare lock-in pentru detecția semnalului (fig4.4 și 4.12).

S-a înregistrat pe două canale semnalul de la cei doi fotodetectori. După cum se vede din relațiile de mai sus, teoretic, ar fi trebuit să se elimine dependența temporală a semnalului. Partea remanentă a zgomotului [L1] dat de laser este datorată faptului că cei doi fotodetectori nu sunt perfect liniari și nici măcar identic neliniari (s-a presupus acest lucru înaintea unor experimentări ce vor fi descrise mai jos). Prin zgomot s-a înțeles aici, variațiile semnalului de la fotodetector care sunt date de laser și nu dau semnal util. În scopul verificării liniarității acestora, a fost necesară o sursă etalon de intensitate. Deoarece o astfel de sursă calibrată nu a fost la îndemâna autorului, acesta a optat pentru o calibrare bazată pe legea lui Malus.

S-au etalonat fotodetectoarele în funcție de semnalul obținut punct cu punct la o rotație a polarizorului cu 180 grade, într-un montaj cu un polarizor și un analizor. Sursa de lumină a

fost un bec spectral de 50W, și s-a fitat curba obținută după legea lui Malus. S-a determinat $y=f(x)$, care este caracteristica fotodetectorului, unde x este o funcție de $\cos^2(\theta)$ și θ este unghiul dintre direcția polarizorului și cea a analizorului. În cazul celor doi fotodetectori s-a obținut același fel de funcție și anume (fig4.5) :

$$y = a + b \sin^2\left(\frac{\pi x}{19d} + c\right),$$

19 fiind numărul de puncte achiziționate.

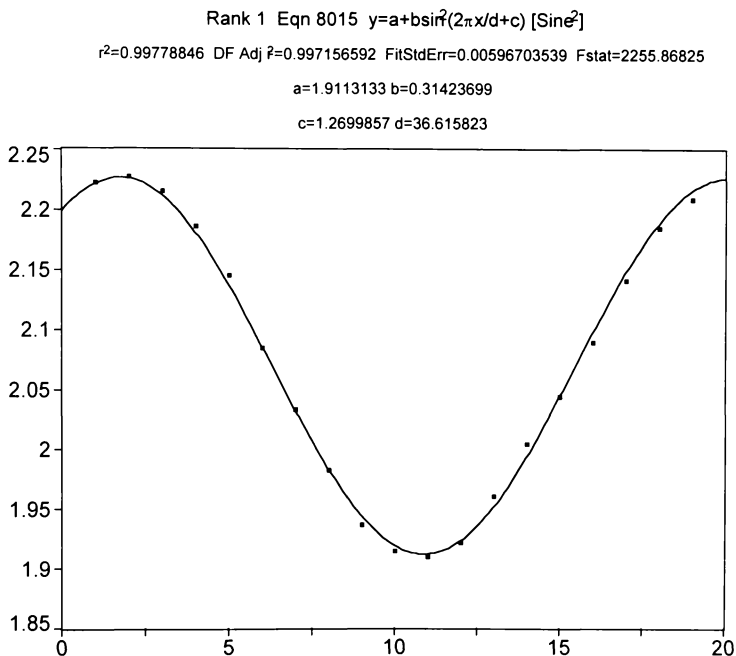


Fig4.5 Răspunsul fotodetecatoarelor folosite la o rotire cu 180 grade a polarizorului, pe axa x s-a reprezentat numărul punctului achiziționat.

Parametrii a , b , c , d au diferit însă la cele două caracteristici astfel:

| DETECTOR | a | b | c | d |
|----------|-----|-----|------|------|
| 1 | 2.9 | 0.4 | 1.03 | 1.07 |
| 2 | 0.3 | 1.7 | 1.05 | 1.00 |

Se observă că parametrii c și d nu sunt 100% identici, deci caracteristicile detectorilor nu sunt 100% liniare, aproximează o dreaptă cu panta b și intersectează axele de coordonate în punctul x = a. Prin reglarea offsetului se poate deci încerca aducerea celor două drepte în origine pentru a putea efectua raportul semnalelor de la cele două detectoare. Caracteristica detectorului este de forma $y = m + nI$, unde I este fluxul incident pe fotodetector, iar y este tensiunea de ieșire (în această relație s-a considerat în termenul m inclusă transformarea lui sin în cos). În acest caz, I a variat după legea lui Malus și semnalul la detector a fost:

$$y(x) = y(\cos^2\theta).$$

$$y_i = m_i + n_i \cos^2(\theta),$$

de unde raportul devine (în cazul în care parametrii c și d ar fi identici la cei doi detectori, dacă aceștia ar fi perfect liniari):

$$\frac{m_1 + n_1 \cdot I(t)}{m_2 + n_2 \cdot I(t)} = \frac{n_1 \cdot I(t)}{n_2 \cdot I(t)} = ct.$$

Rezultatele obținute sunt prezentate în figura (fig4.6a și 4.6b).

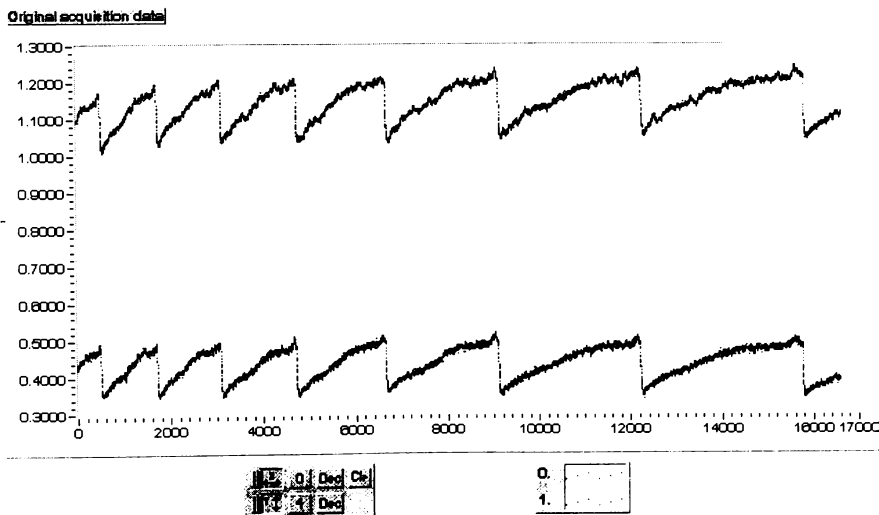


Fig4.6a Oscilațiile înregistrate pe două canale de achiziție în cuadratură

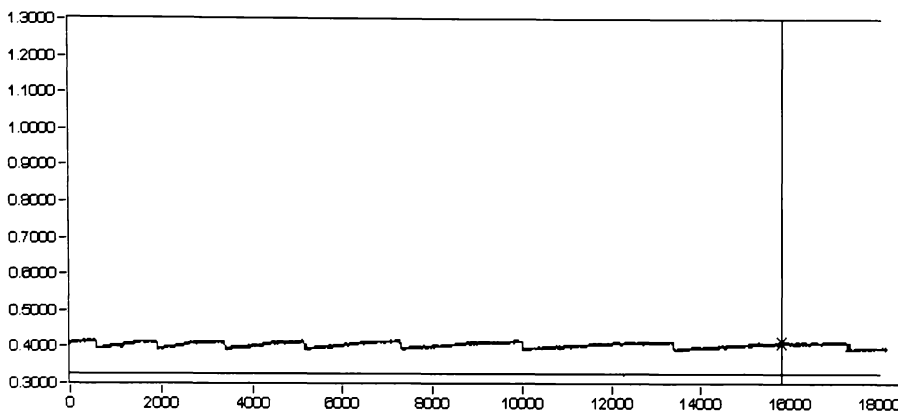


Fig4.6b Variația raportului semnalelor înregistrate pe două canale cu un detector.

Se obține o reducere a oscilațiilor cu aproximativ un ordin de mărime.

Pentru eliminarea diferențelor date de neîmperecherea detectorilor, s-a adoptat o variantă cu un fotodetector și două fascicule, ce sunt incidente alternativ pe fotodetector și sunt detectate de două amplificatoare lock-in reglate în cuadratură.

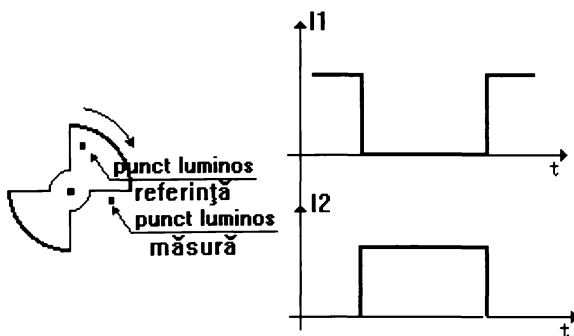


Fig4.7 Incidența fascicului de referință față de cel de măsură pe chopper

Varianta este asemănătoare cu procedeul de mai sus, doar în loc de doi detectori se folosește unul singur, iar detecția se face cu defazaj de 90 grade. Fasciculul a fost divizat înaintea cuvei și chopperului, astfel că pe chopper cad două fascicule (fig4.7) după ce trec printr-un sistem de oglinzi, apoi cele două fascicule urmează căi diferite, unul trecând prin probă, iar celălalt ocolind proba. Detecția se face în cuadratură, cu două amplificatoare lock-in, după care se face raportul semnalelor achiziționate, după procedeul de mai sus.

O altă metoda de eliminare a diferenței dintre detectori, ar putea fi fitarea acestora, după legea lui Malus și creerea unei tabele cu diferențele răspunsului acestora la același semnal de referință. La măsurători valoarea corectată a valorii măsurate va avea eliminată atât neliniaritatea cât și neîmperecherea acestora.

Pentru experimentul de spectroscopie (fig4.8), sursa de excitație (B) este un bec cu incandescență prevăzut cu un filament de dimensiuni reduse în vederea obținerii unei focalizări cât mai bune. Becul este alimentat de la o sursă de tensiune stabilizată, în vederea atenuării fluctuațiilor de intensitate luminoasă.

Un polarizor dicroic de bandă largă (P) permite selectarea polarizării luminii incidente pe probă, după direcțiile paralelă, respectiv perpendiculară pe direcția câmpului magnetic aplicat probei.

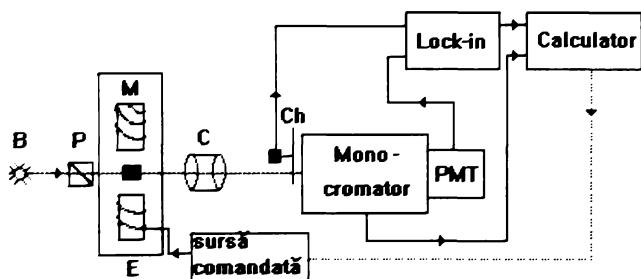


Fig4.8 Sistemul de măsură al spectrelor

Câmpul magnetic aplicat probei este generat de un electromagnet (M) cu miez de fier, alimentat de la o sursă de tensiune stabilizată. Electromagnetul asigură în zona probei, fixată între polii acestuia, un câmp cu inducția în intervalul 0-0,5T. Valoarea inducției câmpului poate fi reglată fie manual, fie comandată de calculator. Ecranul (E) este destinat protejării tubului fotomultiplicator (PMT), care în configurația geometrică concretă se află în apropierea electromagnetului, de câmpul magnetic generat de bobină. Influența acestuia asupra semnalului generat de fotomultiplicator devine apreciabilă la câmpuri peste 0,2T, în absența ecranului.

Proba (Pr) constă dintr-o cuvă de sticlă optică și un dispozitiv adecvat de fixare. Deoarece lichidele magnetice prezintă o absorbție deosebit de pronunțată în spectrul vizibil (aproximativ $0.7 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$) se impune alegerea unei cuve cu o grosime cât mai mică. Pentru cazul în care se folosește ca sursă de excitație un bec cu incandescență cu puterea de 25-100W,

este indicată o cuvă de grosime mică 10-50 μm , iar dacă se folosește un laser obișnuit (1-5mW), o grosime de 100-200 μm este suficientă. Grosimea cuvei utilizată de autor este de 10 μm .

Lumina care trece prin probă este colectată de un condensor optic (C). Deoarece lichidele magnetice prezintă o absorbție foarte puternică în domeniul vizibil, este necesară recuperarea unei cantități cât mai mari din lumina care trece prin probă. Ca atare, condensorul este construit dintr-o pereche de lentile acromate de diametru mare (150mm) și este plasat cât mai aproape de probă, în scopul maximizării unghiului solid de colectare a semnalului optic emergent din probă.

Monocromarea se face cu un monocromator GDM-1000 fabricat de firma Carl Zeiss Jena. Este vorba de un monocromator cu baleiaj de înaltă rezoluție, cu două rețele în montaj Litrow, având o putere de rezoluție de $0,5\text{cm}^{-1}$ pe întreg domeniul spectral. Deși din construcție monocromatorul GDM 1000 este dotat cu un sistem de detecție în fază a semnalului util, performanțele acestuia s-au dovedit insuficiente pentru eliminarea zgomotului datorat surselor de tensiune stabilizate prin comutație, care erau la dispoziția autorului și a undelor electromagnetice emise de o stație radio aflată în imediata vecinătate a clădirii. Deoarece a fost imposibilă reducerea nivelului de zgomot electromagnetic din ambientul laboratorului, s-a optat pentru un sistem de condiționare a semnalului mai performant.

În acest scop s-a utilizat un amplificator lock-in marca Unipan de producție poloneză.

Avantajele acestei soluții constau în posibilitatea de a controla sensibilitatea de detecție, dar mai ales banda de frecvență a semnalului modulator. În acest fel s-a putut alege o bandă de frecvență în care efectul zgomotului electromagnetic este minim.

Modularea fascicului luminos la intrarea în monocromator s-a făcut cu un chopper mecanic (Ch) antrenat de un motor pas cu pas. Motorul pas cu pas oferă avantajul că, fiind controlat de un driver digital, asigură o stabilitate foarte bună a rotorului și implicit a frecvenței de modulare a semnalului precum și posibilitatea de reglare a turației. Stabilitatea în frecvență a semnalului modulator este o condiție esențială în vederea asigurării unui raport semnal-zgomot cât mai mare.

Zgomotul dat de alte surse de lumină a fost minimizat prin folosirea tehnicii lock-in, și anume, două amplificatoare lock-in pe ambele canale de măsură și folosirea unui chopper imediat după sursa de lumină.

Buna și chopperul au fost introduse într-o carcasă închisă cu un orificiu de ieșire pentru radiația utilă, pentru a elimina influența luminii reflectate ce trece prin chopper și astfel devenind zgomot suprapus peste semnalul util.

4.2 Componente de bază

Amplificatorul lock-in

Amplificatorul lock-in este opțiunea pentru măsurarea semnalelor mici cufundate în zgomot.

Constantele de timp mari din aparatele de măsură pot crește precizia determinării prin medierea zgomotului. Dacă însă și aparatul prezintă un drift, atunci rezultatele nu pot fi valide pe durate comparabile cu durata driftului, astfel durata măsurătorilor fiind inevitabil mărită.

Din fericie tehnica lock-in este un mijloc de rejectare a zgomotului, de curent continuu cât și de curent alternativ, înainte de măsurarea semnalului. Semnalul măsurat poate fi apoi recăutat cu constante de timp mult mai scurte, permițând măsurări mai rapide și mai exacte.

Amplificatoarele lock-in au fost numite la început voltmetre selective în frecvență și analizatoare de spectru monocanal. S-a folosit această terminologie deoarece acestea măsoară amplitudinea semnalului într-un domeniu spectral foarte îngust, în timp ce rejectează toate componentele spectrale din afara acestui interval. Aparent acest lucru ar putea fi realizat și cu un filtru trece-banda, interpus între sursa de semnal și voltmetru. Rejectia zgomotului, viteza și precizia unui amplificator lock-in depășesc cu mult rezultatele obținute cu filtre.

Un amplificator lock-in este capabil de a măsura semnale foarte mici, înecate în zgomot, chiar cu mult mai mare decât semnalul util. Această calitate reprezintă baza pentru cel mai uzual factor de calitate folosit în evaluarea performanțelor acestor amplificatoare și anume rezerva dinamică. Rezerva dinamică reprezintă raportul maxim semnal-zgomot în dB, pentru care eroarea de măsurare este de 5%.

În cazul amplificatoarelor analogice uzuale aceasta este de 60dB (1000), dar poate ajunge la rate digitale la 100dB (100.000).

Dacă semnalul măsurat este continuu, acesta trebuie modulată cu o undă alternativă. Semnalul modulat și semnalul modulator (de referință) vor fi intrări pentru amplificatorul lock-in.

Funcționare

Amplificatorul lock-in folosește așa numita tehnică de detecție sincronă, numită și autocorelare, sau mixare. Tehnica constă în înmulțirea semnalului de intrare cu un semnal de referință de amplitudine constantă, care este în corespondență de fază constantă cu semnalul de referință ce merge la amplificatorul lock-in. Unele amplificatoare folosesc referință sinusoidală, altele semnal dreptunghiular. Semnalul dreptunghiular conține armonici impare ale semnalului fundamental, care duc la detecția componentelor spectrale ale zgomotului ce se află la acele armonici. Pe de altă parte un semnal perfect sinusoidal duce la detecția exclusiv a fundamentalei.

Rezultatul multiplicării a două semnale sinusoidale:

$$\varphi(t) = V_1 \sin(\omega_1 t) \times V_2 \sin(\omega_2 t + \theta) = \frac{1}{2} V_1 V_2 (\cos((\omega_1 - \omega_2)t + \theta) - \cos((\omega_1 + \omega_2)t + \theta)). \quad (4.2)$$

Pentru două semnale cu faza sincronă se obține:

$$\varphi(t) = \frac{1}{2} V_1 V_2 (\cos 0t - \cos 2\omega t) = 0.5V_1 V_2 - 0.5V_1 V_2 \cos 2\omega t. \quad (4.3)$$

Dacă acest semnal este filtrat cu un filtru trece-jos, semnalul de curent continuu obținut este proporțional cu semnalul alternativ util.

Componentele ce nu au exact aceeași frecvență cu semnalul util (sau referința), nu vor da un semnal curent continuu și se mediază în timp la 0.

Un offset de curent continuu se elimină și el prin tehnica utilizată. Dacă offsetul are o derivă lentă și aceasta va fi eliminată.

- Zgomotul cu frecvență apropiată de frecvența de referință dă (4.2) un semnal cu variație lentă la ieșirea amplificatorului, aceasta ca urmare a faptului că primul termen din (4.2) nu este de curent continuu, ci are o variație lentă. Aceste frecvențe mici se numesc bătaii și sunt mai greu de eliminat. Acestea ar necesita timpi de integrare mai mari încetinind astfel măsurările. O cale de a elimina astfel de probleme a fost alegerea semnalului de referință într-o zonă mai liniștită a spectrului semnalului util.

Monocromatorul

Acest element a fost necesar pentru partea de spectroscopie ce s-a realizat pe lichidele magnetice.

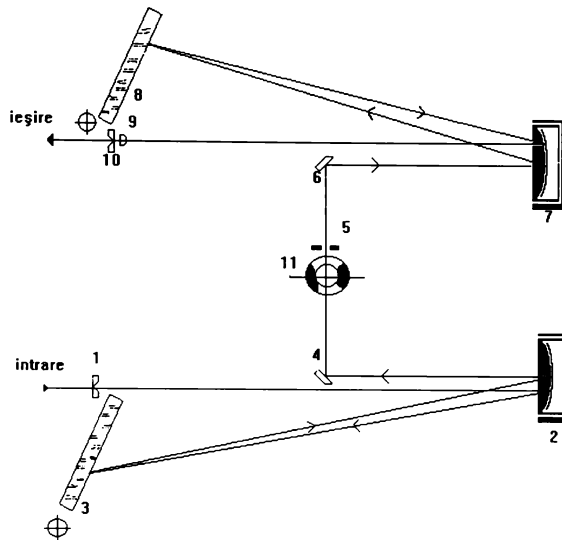


Fig4.9 Monocromatorul

Este vorba de un monocromator dublu, format din două monocromatoare, conținând fiecare câte o oglindă concavă și o rețea de difracție în montaj Littrow astfel așezate, încât dispersiile lor se însumează, iar coma se compensează. Dacă punctul luminos care emite lumină nu se află pe axa sistemului optic, aceasta duce la o pată neuniform luminată. Prin alegerea diferitelor sisteme optice aceasta poate fi eliminată. În acest mod se obține o imagine clară a fantei de intrare (FI) în planul fantei de ieșire (FE).

Radiația de analizat trece prin FI și cade pe oglinda colimatoare, care formează imaginea lui FI la infinit, astfel încât radiația reflectată de ea cade pe rețeaua plană reflectătoare (3), sub formă de fascicule paralele. După dispersie prin rețea, fasciculul este focalizat în planul fantei intermediare (5) (FX) cu ajutorul oglinzii sferice și a oglinzii plane (2,4).

Radiația care trece prin FX este focalizată în planul lui FE (10), după devierea sa pe oglinda plană (6), oglinda concavă (7) și rețeaua plană reflectătoare (8), unde suferă a doua dispersie.

Imaginea lui FI (1) pe FE (10) este lipsită de comă. Celelalte aberații (distorsiune, astigmatism) sunt neglijabile din cauza distanței focale mari 1100mm, și a unghiului de incidență mic al razelor pe oglinzi.

Curbura câmpului, produsă de oglinzile concave, care se face simțită datorită înălțimii mari a fantelor, este compensată de lentila corectoare (9) dispusă înainte de FE. Prin rotirea acestei lentile, în jurul unei axe paralele cu FE, se compensează dependența de numărul de undă al radiației (k), al curburii liniei.

| | | |
|---------------------------------|-------------------------------|------------|
| Suprafața rețelelor | 90 x 110mm | |
| Numărul de trăsături pe mm | 651 | |
| Domeniul spectral în ordinul I | 7500-17.500cm ⁻¹ | 600-1300nm |
| Domeniul spectral în ordinul II | 14.000-27.800cm ⁻¹ | 300-650nm |

În afara monocromatorului, pentru experimentări s-au folosit și alte elemente optice pentru iluminarea uniformă a probei și pentru focalizarea corespunzătoare a fascicului pe fanta de intrare a monocromatorului [16,27,23,28].

Datorită faptului că sursa de lumină nu este chiar în fanta aparatului spectral, ci la o anumită distanță, este nevoie de un sistem optic de iluminare al fantei.

Odată fixată direcția optică, s-a folosit fasciculul laser ca referință pentru alinierea, centrarea și poziționarea celorlalte elemente optice. Schema de detaliu a montajului optic este prezentată în figură (fig.4.10).

Lentila L_1 focalizează lumina incidentă pe probă (Pr). Focalizarea luminii incidente pe probă este impusă de faptul că aceasta, o cuvă de sticlă, are o lățime de 8mm, fapt care limitează drastic cantitatea de energie luminoasă incidentă în absența focalizării. Deoarece distanța de la bec (B) la probă este de cel puțin 200mm, datorită dimensiunilor electromagnetului (M), unghiul solid sub care se vede becul pe suprafața cuvei este foarte mic.

Condensorul C este poziționat astfel încât să culeagă întreaga energie luminoasă care trece prin probă. În focarul condensoului s-a plasat chopperul mecanic (Ch). Trebuie precizat faptul că acuratețea detecției în fază cu ajutorul amplificatorului lock-in este cu atât mai bună cu cât timpul de tranziție de la starea 0 la starea 1 a semnalului modulator este mai mic. Plasarea chopperului în focarul condensoului asigură o formă riguros dreptunghiulară a semnalului modulator (fig.4.11a). În cazul în care intersecția proiecției razei pe planul paletei chopperului este un disc, semnalul modulator ia o formă trapezoidală, timpul de tranziție fiind direct proporțional cu raza discului luminos (fig.4.11b).

Lentila L_2 focalizează lumina modulată la intersecția dintre axa optică și planul fantei monocromatorului (F). Aceasta este o condiție impusă de varianta constructivă a

monocromatorului și, ca urmare a faptului că astfel fasciculul va fi focalizat în planul fantei de ieșire, fotomultiplicatorul va primi întreaga cantitate de energie luminoasă din fasciculul monocromat.

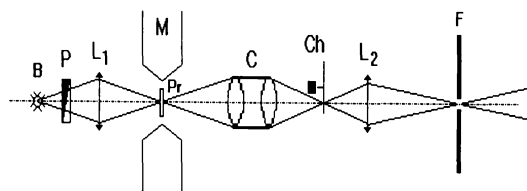


Fig4.10 Sistemul optic de iluminare al fantei monocromatorului

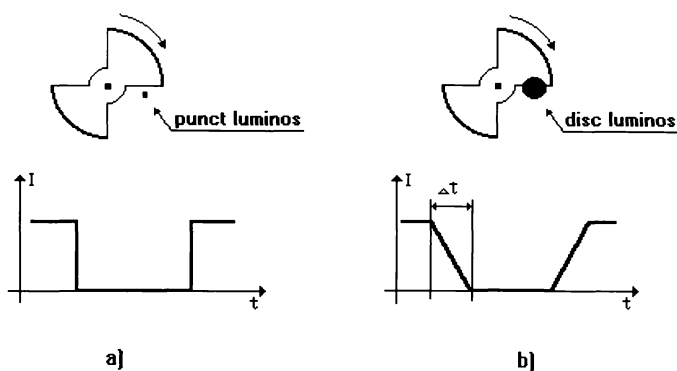


Fig4.11 Influența spotului asupra formei impulsului electric

Se arată că luminozitatea unui aparat este proporțională cu suprafața secțiunii fasciculului de lumină incident pe elementul dispersiv. Realizarea acestei condiții este necesară pentru folosirea întregii puteri de separare a aparatului, care este proporțională cu lățimea fasciculului incident pe elementul dispersiv.

În cazul înregistrării fotoelectrice a spectrului, luminozitatea este proporțională cu înălțimea fantei de intrare.

Dacă înălțimea fantei este h , lățimea este a și fanta emite radiație monocromatică de strălucire B_λ , atunci fluxul incident pe obiectivul colimatorului este:

$$\Phi_{\text{linii}} = ha \frac{S_1}{F_1^2} B_\lambda, \quad (4.4)$$

unde S_1 este secțiunea fasciculului.

Dacă fluxul nu este în continuare limitat, atunci fluxul emergent este:

$$\Phi_{\text{linii}} = \tau ha \frac{S_1}{F_1^2} B_\lambda, \quad (4.5)$$

unde τ este transmitanța.

Astfel la măsurătorile de spectre s-a folosit o lampă spectrală al cărui fascicul a trebuit focalizat pe probă după ce a fost trecut printr-o diafragmă. Aceasta este necesară deoarece dimensiunile sursei sunt mari și din acest motiv diferite puncte ale sursei vor avea plane conjugate diferite [15,16] datorită distanței diferite până la sistemul optic. Acest lucru ar duce la apariția în planul receptorului la neuniformități ale spotului, parte din fascicul putând trece peste cuvă contribuind la eronarea rezultatelor.

Lumina care trece prin probă este colectată de un condensor optic (C). Deoarece lichidele magnetice prezintă o absorbție foarte puternică în domeniul vizibil este necesară recuperarea unei cantități cât mai mari din lumina care trece prin probă. Ca atare, condensorul este construit dintr-o pereche de lentile acromate de diametru mare (150mm) și este plasat cât mai aproape de probă în scopul maximizării unghiului solid de colectare a semnalului optic emergent din probă.

Sistemul de achiziție

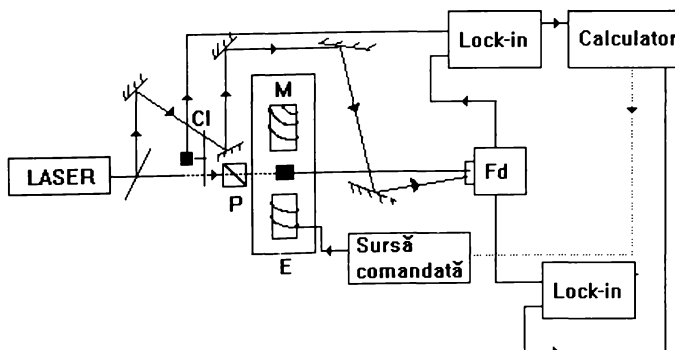


Fig4.12 Configurația experimentală de detecție în cuadratură cu un fotodetector

Pentru înregistrarea semnalului nu s-a putut realiza detecția directă datorită nivelelor mici ale semnalului util și datorită efectelor urmărite, care duceau la variații foarte mici ale semnalului util. Semnalul util fiind practic înecat în zgomotul autorului a optat pentru tehnica lock-in.

S-au efectuat mai multe experimente, unele cu un amplificator lock-in, altele foloseau două amplificatoare reglate în cuadratură, spre exemplu în experimentul cu un fotodetector și două canale (fig.4.12). Pentru achiziția spectrelor s-a folosit configurația din figura 4.8.

Semnalul util furnizat de amplificatorul lock-in este înregistrat de către un sistem computerizat de achiziție de date. Deși monocromatorul GDM-1000 este înzestrat din construcție cu un inscripător grafic, achiziția numerică a datelor este indispensabilă. Din motivele expuse mai sus nu s-a putut utiliza un spectrograf cu canal de referință în vederea obținerii în mod direct a spectrului de transmisie a probei studiate. Ca urmare soluția adoptată a fost de a releva separat spectrele becului și a probei și de a obține funcția coeficientului de transmisie de lungimea de undă prin împărțirea valorilor intensităților detectate cu probă, respectiv fără probă, la aceeași lungime de undă. Detaliile asupra metodei numerice adoptate vor fi prezentate într-un paragraf ulterior.

Sistemul de achiziție de date constă dintr-o placă de achiziție și control LAB PC+ fabricată de National Instruments și programată cu limbajul grafic LabVIEW. Suportul acestui sistem este un computer IBM-PC. Se achiziționează simultan semnalul util furnizat de amplificatorul lock-in (proporțional cu fluxul de fotoni detectat de fotomultiplicator) și un semnal TTL generat cu ajutorul unui montaj electronic, de către sistemul de marcarea al monocromatorului. Achiziția pe două canale este necesară în vederea corelării valorii fluxului luminos detectat de fotomultiplicator (PMT) cu valoarea lungimii de undă la care s-a efectuat detecția.

Semnalul TTL utilizat în vederea înregistrării lungimii de undă este furnizat de un circuit electronic a cărui schemă este prezentată în figură (fig.4.13). Întrerupătorul T este o cameră antrenată de dispozitivul de rotație al rețelelor de difracție și este destinat închiderii unui circuit electric. Impulsurile electrice generate de marcator (T) sunt corelate cu numărul de undă. La viteza de derulare a rețelelor cu care s-a lucrat ($600\text{cm}^{-1}/\text{s}$), durata acestui impuls electric este de aproximativ 1ms (fig.4.12a).

Placa de achiziție de date LAB PC+ prezintă inconvenientul că obligă la utilizarea aceleiași rate de eșantionare pe ambele canale. Dacă se utilizează impulsul de marcarea generat de întrerupătorul T, rata de eșantionare minimă este de 2000 eșantioane/secundă. Deoarece o

măsurătoare durează aproximativ 5 minute, volumul de date numerice achiziționate la această rată este foarte mare, îngreunând considerabil prelucrarea datelor.

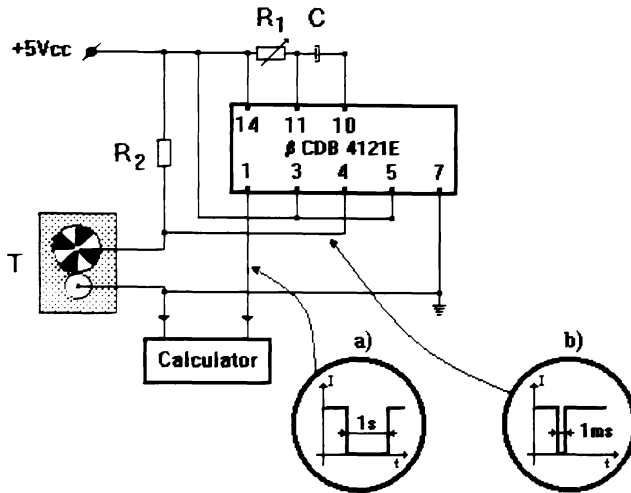


Fig4.13 Modificarea ratei de achiziție prin temporizarea adecvată a impulsurilor de la marcator

Ca urmare, cu ajutorul circuitului monostabil β CDB 4121E s-a realizat o lărgire în timp a impulsului de marcaj, până la durata de o secundă (fig.4.13b). Acest fapt a permis efectuarea achiziției la valori rezonabile ale ratei de eșantionare.

4.3. Achiziția și prelucrarea datelor

Achiziția și prelucrarea datelor experimentale s-a făcut computerizat. S-a utilizat placa de achiziții de date LAB PC+ marca National Instruments. Placa are 8 canale analogice de intrare cu câștig programabil soft și conversie A/D pe 12 biți; rata de eșantionare maximă este de 83kS/s. Comanda plăcii și prelucrarea numerică a datelor s-a făcut cu două programe elaborate în limbajul LabVIEW.

LabVIEW este un limbaj de programare cu interfață grafică, destinat în principal elaborării de instrumente virtuale. Conceptul de instrument virtual vizează ansamblul format de calculator, o interfață electronică între calculator și aparatura experimentală (placa de

achiziție de date) și un meciu de programare desunat elaborării de aplicații specifice scopului instrumental urmărit. Programarea ansamblului format de calculator și placa de achiziții de date, poate da acestuia caracteristicile funcționale ale instrumentului de măsurare dorit: osciloscop, analizor spectral etc., în limitele impuse în principal de performanțele constructive ale plăcii de achiziție.

Programul de achiziție a datelor este destinat conversiei analog/digitale pe două canale. Primul canal măsoară tensiunea de ieșire a amplificatorului lock-in a cărei valoare este proporțională cu fluxul luminos detectat de fotomultiplicator, iar cel de-al doilea canal măsoară tensiunea de ieșire a circuitului de lărgire a impulsurilor electrice, generate de marcatorul monocromatorului.

Rezultatul numeric al blocului de achiziție propriu-zis este un tabel bidimensional. Prima linie a tabelului conține valorile intensității detectate de fotomultiplicator, iar a doua linie conține valorile tensiunii semnalului de marcare. Tensiunea semnalului de marcare are o valoare de aproximativ 4,5V între marcaje și valoarea 0V pe durata impulsului. Se ridică problema conversiei acestui șir de date în valorile corespunzătoare ale lungimii de undă pentru ca, în final, tabelul bidimensional să conțină intensitatea luminoasă funcție de lungimea de undă.

În acest scop trebuie ținut cont de faptul că din construcție, marcatorul monocromatorului constă dintr-o camă antrenată în rotație solidar cu rețelele de difracție și cu indicatorul numărului de undă. Durata contactului electric și deci a impulsului generat, este proporțională cu viteza de derulare a rețelei. Indicatorul numărului de undă este astfel reglat, încât începutul impulsului să corespundă numărului de undă afișat de indicator. Ca urmare, în scopul conversiei șirului de valori ale tensiunii canalului de marcaj, este suficientă cunoașterea numerelor de undă corespunzătoare primului și ultimului impuls detectat. Aceste valori sunt înregistrate pe interfața grafică a instrumentului virtual, de unde sunt preluate de programul de calcul care calculează incrementul lungimii de undă corespunzător ratei de eșantionare și asociază fiecărei valori a intensității luminoase lungimea de undă corespunzătoare exprimată în nanometri.

Instrumentul virtual permite vizualizarea simultană a semnalelor achiziționate pe cele două canale. În figură (fig4.14) este prezentat ecranul de vizualizare. Curba de tip treaptă este semnalul generat de marcator, iar curba punctată este semnalul generat de amplificator. Pe abscisă este reprezentat numărul eșantionului.

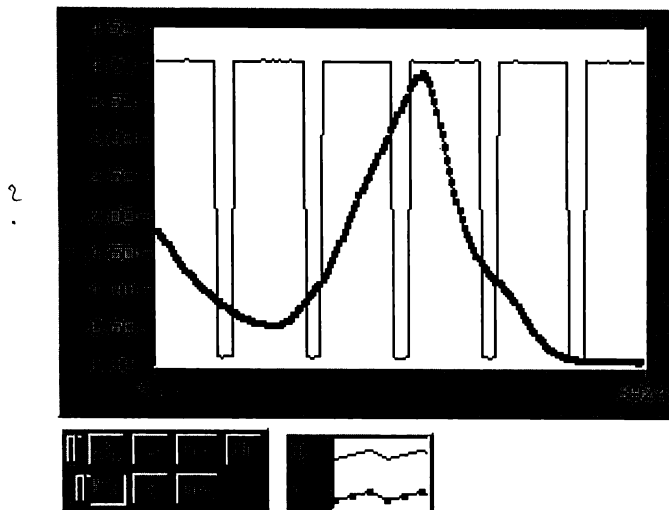


Fig4.14 Spectru achiziționat pe ecranul calculatorului; pe axa x apare numărul de puncte achiziționate

După prelucrarea datelor de pe canalul marcatorului, spectrul este reprezentat în funcție de lungimea de undă exprimată în nanometri (fig4.15).

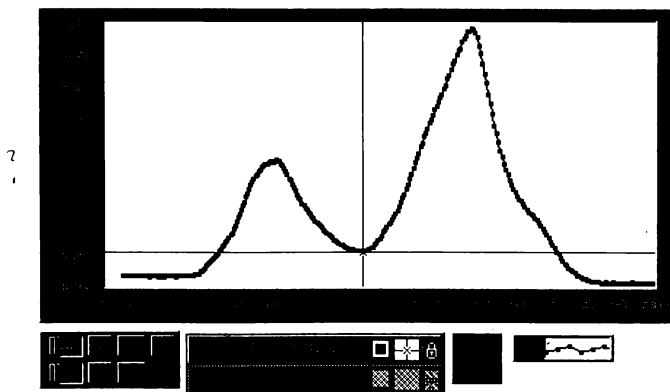


Fig4.15 Spectru prelucrat; pe axa x apare lungimea de undă

Deoarece în anumite situații se impune lucrul cu o sensibilitate mai mare a amplificatorului, semnalul poate fi afectat de un zgomot electric apreciabil. În scopul netezirii curbilor spectrale s-a recurs la metoda filtrării cu transformată Fourier (Fast Fourier Transform). Netezirea constă din aplicarea unui filtru trece-jos numeric setului de date. Frecvența minimă de tăiere se alege în funcție de constanta de timp a amplificatorului și de

rata de eşantionare. Deoarece așa cum am precizat, lichidele studiate nu prezintă benzi de absorbție înguste și deci nu există riscul de a pierde informație, prin convoluția temporală de ordinul constantei de timp, s-a utilizat ca frecvență de tăiere inversul constantei de timp a amplificatorului.

Măsurătorile de dicroism s-au făcut modificând inducția câmpului magnetic, transmisivitatea fiind măsurată la o lungime de undă fixă. S-a folosit un instrument virtual special destinat acestui scop. Pe abscisă se reprezintă numărul de valori achiziționate.

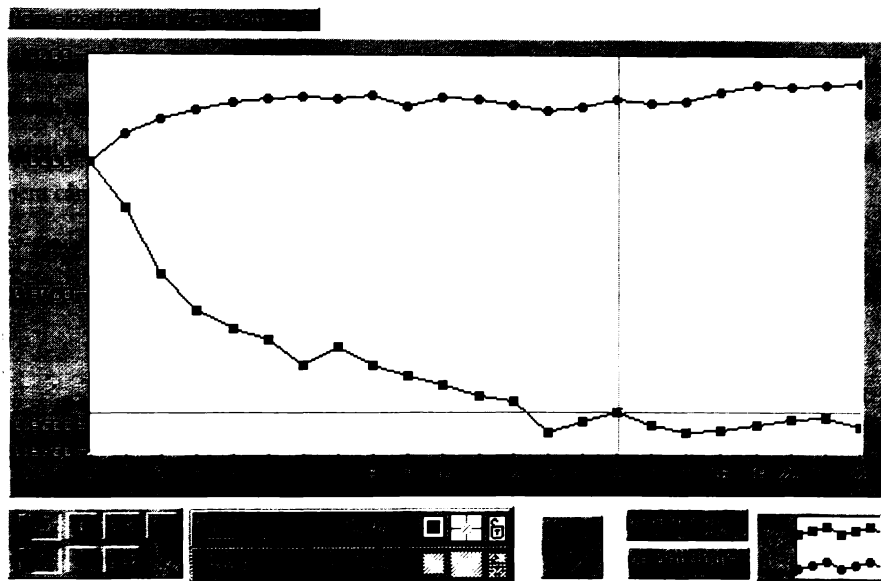


Fig4.16 Reprezentarea curbelor de dicroism cu programul de prelucrare

La începutul măsurătorii, instrumentul înregistrează valorile fluxului de lumină incident, pentru cele două direcții de polarizare. Apoi se introduce proba și se înregistrează fluxul de lumină transmisă prin probă pentru valori succesive și crescătoare ale inducției câmpului. Inducția magnetică este controlată, prin intermediul sursei programabile a electromagnetului, de către calculator. Instrumentul virtual normalizează automat valorile fluxului luminos transmis de probă, cu valorile în absența probei pentru polarizarea corespunzătoare și, pe baza unei curbe de etalonare (tensiune de alimentare)/(inducție magnetică) înregistrată anterior cu ajutorul unui teslametru calibrat, construiește dependența fluxului luminos transmis de probă de inducția magnetică (fig4.16). Pe axa x este trecut

numărul punctului achiziționat.

Placa de achiziție National Instruments de tip Lab-Pc+

Placa are 8 canale analogice de intrare cu câștig programabil soft și conversie A/D pe 12 biți.

Experimentele au folosit două canale de intrare și un canal analogic de ieșire. S-a achiziționat pe un canal semnalul de la un fotodetector, iar pe celălalt, semnalul de la celălalt fotodetector, folosit pentru eliminarea variațiilor planului de polarizare al laserului. Încă un canal analogic de intrare a fost folosit pentru înregistrarea markerilor de la monocromator, ce indicau multiplii unui interval de lungimi de undă, folosit pentru etalonarea spectrelor în lungimi de undă. Canalul de ieșire a fost folosit pentru comanda sursei electromagnetului, ce genera câmpul magnetic variabil de până la 1T.

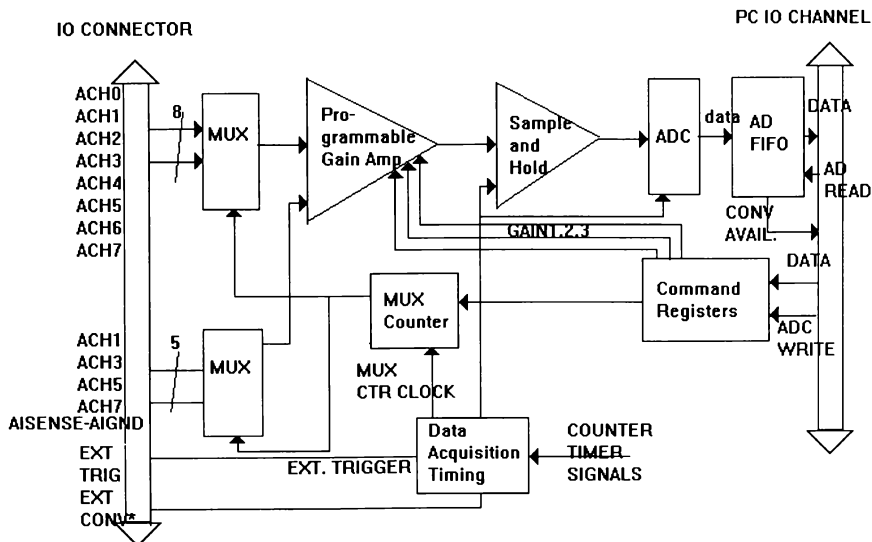


Fig4.17 Sistemul de achiziție, partea de intrare; schema bloc

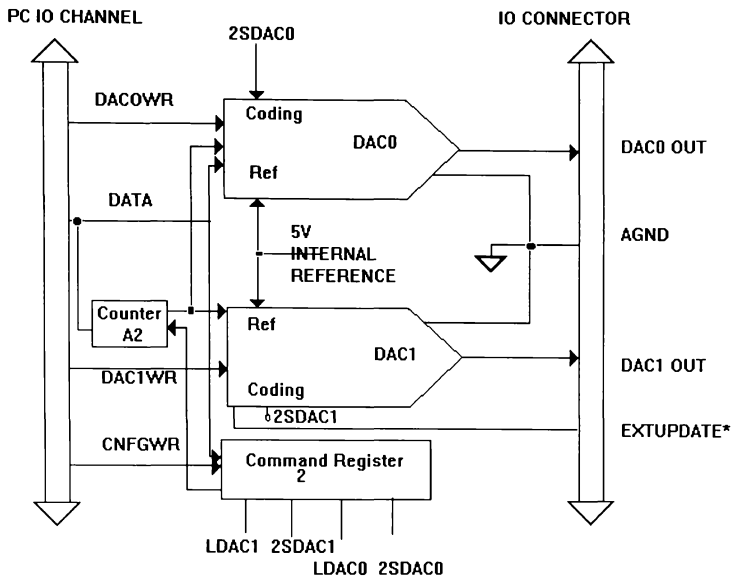


Fig4.18 Sistemul de achiziție, cu ieșirile analogice; schema bloc.

4.4 Instalația experimentală pentru experimentul de difuzie

Instalația experimentală din figură (fig4.19) se compune din monocromatorul și fotomultiplicatorul care înregistrează spectrul, condensorul ce adună lumina difuzată pe fanta monocromatorului și laserul care este direcționat perpendicular, sau paralel pe direcția de observare, funcție de experimentul de difuzie dorit.

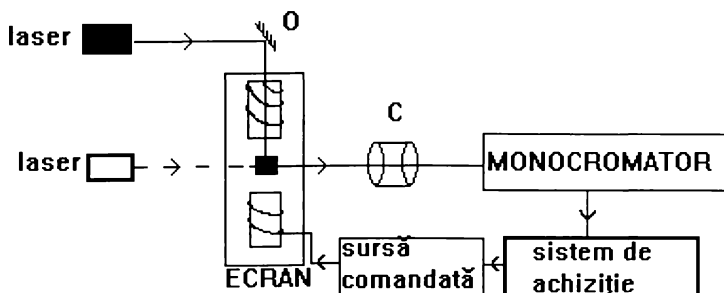


Fig4.19 Configurația experimentală pentru măsurătorile de difuzie

Magnetul a trebuit ecranat cu o cutie din fier deoarece a apărut deformarea curbelor experimentale pentru câmpuri mari. Acest lucru s-a datorat deflexiei electronilor din tubul fotomultiplicator.

De asemenea s-a observat o deplasare a frecvenței centrale (fig4.20) a laserului probabil datorată deformării plasmei din tubul laser și modificării astfel a modurilor longitudinale ale cavității.

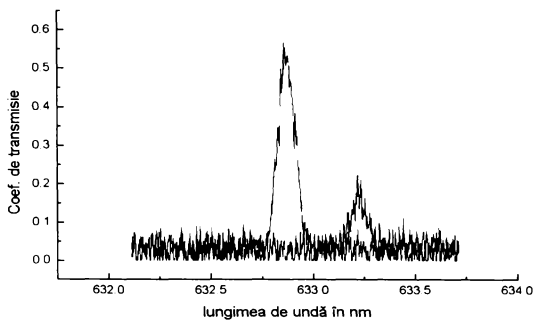


Fig4.20 Spectru de difuzie obținut cu laser He-Ne fără ecranare

Se observă că valoarea lungimii de undă a laserului a crescut de la 632.8 la 634.4nm. După folosirea ecranului magnetic această problemă a dispărut (fig4.21) și ambele picuri de absorbție se găsesc la aceeași lungime de undă 632.8nm:

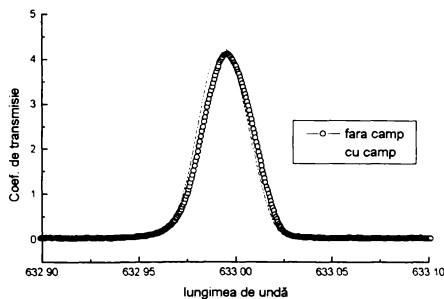


Fig4.21 Spectrul de difuzie pe direcția înainte cu ecranare

Deplasarea spre lungimi de undă mai mici a picului cu câmp aplicat nu poate fi datorată din păcate efectelor cuantice de dimensiune. O explicație mai detaliată se va da în capitolul de rezultate experimentale.

4.5 Descrierea experimentului de birefrință

Fie o undă electromagnetică ce se propagă în direcția x și care are frecvența ν . În figura următoare se prezintă sistemul de coordonate al laboratorului (xyz) și al lanțului (XYZ).

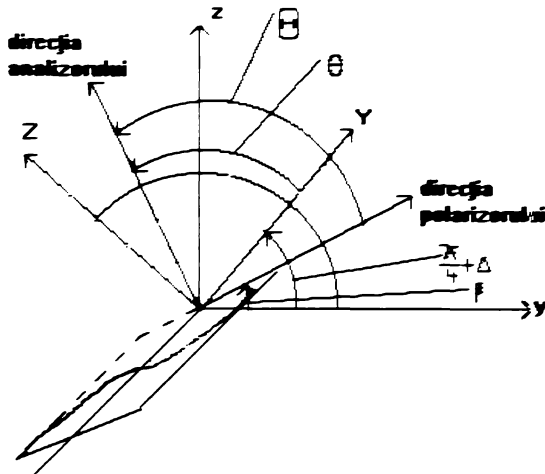


Fig.4.22 Direcția de propagare a luminii, polarizării și analizării față de cele două sisteme de coordonate (laborator și lanț de particule)

a. Componentele vectorului electric pe direcțiile axelor y și z sunt:

$$\begin{aligned} E_y &= E_0 \sin(kx - \omega t) \cos \beta; \\ E_z &= E_0 \sin(kx - \omega t) \sin \beta; \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\text{fie } \beta = \frac{\pi}{4}.$$

S-a considerat că planul de polarizare al luminii este planul bisector al diedrului (zoy).

Lumina incidentă este parțial absorbită (diferențiat pe cele două direcții z și y din cauza dicroismului) și este rotit planul de polarizare, datorită, atât efectului de birefrință, cât și dicroismului.

Câmpul la ieșire din probă este:

$$\begin{aligned} E_y &= E_0 \sin(kx - \omega t + \gamma) \cos\beta e^{-\alpha_p x} \\ E_z &= E_0 \sin(kx - \omega t + \gamma + \theta) \sin\beta e^{-\alpha_i x}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

unde γ este un defazaj ce afectează ambele raze luminoase, iar α este coeficientul de absorbție.

Rotirea cu unghiul θ apare datorită birefringenței în cazul montajului transversal și datorită efectului Faraday în montajul longitudinal. Atenuarea apare datorită dicroismului.

Se elimină termenul $(kx - \omega t + \gamma)$ din ecuația (4.7) și se obține:

$$e^{\alpha_p - \alpha_i} E_y^2 - 2 \cos\theta E_y E_z + e^{-(\alpha_p - \alpha_i)} E_z^2 = e^{-(\alpha_p - \alpha_i)} E_0^2 \sin^2 \theta. \quad (4.8)$$

Ecuația (4.8), este ecuația unei elipse în forma generală. Se dorește aducerea elipsei la forma canonică pentru a afla valoarea minimă și respectiv maximă (axele elipsei) a vectorului electric ce corespunde dicroismului. Pentru aceasta trebuie determinate axele elipsei și centrul acesteia, după care printr-o rotație și o translație se poate obține forma canonică.

Se va adopta o altă metodă mai simplă și anume metoda de diagonalizare Jordan [24].

Componenta E_z poate fi scrisă ca $E_0 \cos\theta$ și deci:

$$e^{-(\alpha_p - \alpha_i)} E_z^2 = e^{-(\alpha_p - \alpha_i)} E_0^2 \sin^2 \theta \quad (4.9)$$

Ecuația generală a unei conice este:

$$\begin{aligned} a_{11} E_y^2 + a_{12} E_y E_z + a_{21} E_z E_y + a_{22} E_z^2 &= e^{-(\alpha_p - \alpha_i)} E_0^2 \sin^2 \theta, \\ a_{ij} &= \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Ecuația caracteristică din metoda de diagonalizare Jordan este:

$$\begin{bmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{bmatrix} = 0. \quad (4.10)$$

Rădăcinile ecuației caracteristice sunt $\lambda_{1,2}$.

Forma canonică a relației (4.8) este:

$$\lambda_1 E_y^2 + \lambda_2 E_z^2 = 1. \quad (4.11)$$

$$\frac{\frac{E_y^2}{2} E_0^2 e^{-(\alpha_p + \alpha_\perp)} \left[\cosh(\alpha_\perp - \alpha_p) + \sqrt{\cosh^2(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right]}{\frac{E_z^2}{2} E_0^2 e^{-(\alpha_p + \alpha_\perp)} \left[\cosh(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sqrt{\cosh^2(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right]} = 1. \quad (4.12)$$

Axele elipsei corespund la factorul de transmisie maxim și respectiv minim Tr_{\max}, Tr_{\min} .

$$\begin{aligned} Tr_{\max} &= \frac{1}{2} E_0^2 e^{-(\alpha_p + \alpha_\perp)} \left[\cosh(\alpha_\perp - \alpha_p) + \sqrt{\cosh^2(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right], \\ Tr_{\min} &= \frac{1}{2} E_0^2 e^{-(\alpha_p + \alpha_\perp)} \left[\cosh(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sqrt{\cosh^2(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right]. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Proiecția elipsei pe direcția analizorului este:

$$E_y^2 \cos^2 \Theta + E_z^2 \sin^2 \Theta.$$

Modificând direcția analizorului, pentru $\Theta = 0$, se obține E_y , iar pentru $\Theta = \pi/2$, se obține E_z , care corespunde minimului, respectiv maximumului semnalului la detector (semiaxele elipsei din relația 4.12).

$$I_{\min} = \frac{1}{2} E_0^2 e^{-(\alpha_p + \alpha_\perp)} \left[\cosh(\alpha_p - \alpha_\perp) - \sqrt{\cosh^2(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right]. \quad (4.14)$$

E_0 nu este cunoscut în acest moment, deci nu se poate determina θ din această relație.

Se calculează pentru fiecare valoare de câmp pe I_{\max} și I_{\min} , corespunzător axelor elipsei la respectiva valoare de câmp și făcând raportul acestora, se obține:

$$\frac{I_{\max}}{I_{\min}} = \frac{\frac{1}{2} E_0^2 e^{-(\alpha_p + \alpha_\perp)} \left[\cosh(\alpha_\perp - \alpha_p) + \sqrt{\cosh^2(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right]}{\frac{1}{2} E_0^2 e^{-(\alpha_p + \alpha_\perp)} \left[\cosh(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sqrt{\cosh^2(\alpha_\perp - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right]} =$$

$$= \frac{\left[\cosh(\alpha_{\perp} - \alpha_p) + \sqrt{\cosh^2(\alpha_{\perp} - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right]}{\left[\cosh(\alpha_p - \alpha_{\perp}) - \sqrt{\cosh^2(\alpha_{\perp} - \alpha_p) - \sin^2 \theta} \right]}. \quad (4.15)$$

De unde se obține:

$$\sin \theta = \frac{2 \sqrt{\frac{I_{\min}}{I_{\max}}} \cosh(\alpha_{\perp} - \alpha_p)}{1 + \frac{I_{\max}}{I_{\min}}}. \quad (4.16)$$

Din formula de mai sus se observă că pentru calculul unghiului θ trebuie găsită valoarea maximă și respectiv minimă pentru fiecare valoare de câmp, cât și coeficienții de transmisie pe direcție perpendiculară și paralelă cu câmpul.

Această formulă sugerează procedura experimentală:

- se fixează polarizorul la 45 grade față de direcția câmpului magnetic
- calculatorul modifică valoarea câmpului
- programul intră în așteptare o perioadă de câteva secunde pentru stabilizarea probei
- se caută din analizorul cu vernier valorile minime și respectiv maxime ale intensității emergente(axele elipsei de polarizare)
- se trece la următoarea valoare de câmp și ciclul se reia până la epuizarea tuturor valorilor de câmp programate
- se înregistrează curbele de dicroism pentru cele două direcții de polarizare ale luminii incidente prin metoda descrisă mai jos. Din datele de minim, maxim și dicroism linear se calculează în programul de prelucrare valoarea unghiului θ . Din setul de valori ale lui θ se poate calcula numărul mediu de particule magnetice ce se aglomerează în prezența câmpului magnetic.

Calculul se bazează pe formula simplificată a unghiului de defazaj, relația (2.14):

$$\theta = \pi N \alpha V_0 \sqrt{\epsilon_e} \left(\frac{d}{\lambda_0} \right) \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + \epsilon_e} \right) \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} \right) \left(1 - \frac{3}{\xi} \right), \quad (4.17)$$

unde:

α este raportul dintre volumul hidrodinamic al lanțului și volumul magnetic al feritei din lanț,
 V_0 este volumul fizic al particulei de ferită,
 N este numărul de particule de ferită din unitatea de volum a lichidului,
 d este grosimea cuvei,
 λ_0 este lungimea de undă.

Unghiul θ este funcție de momentul magnetic al lanțului: $\theta = \theta(\mu_c)$ și $\xi = \frac{\mu_c H}{kT}$.

S-a determinat diametrul magnetic, fizic și hidrodinamic al particulelor coloidale (fig4.23).

Momentul magnetic al unei particule coloidale este:

$$\mu = M_S \frac{4\pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3}{3}. \quad (4.18)$$

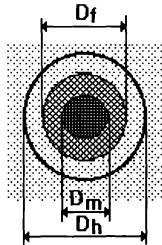


Fig4.23 Diametrele caracteristice unei particule magnetice cu surfactant

Momentul magnetic al unui lanț este $\mu_c = n \cdot \mu$, unde n este numărul de particule magnetice dintr-un lanț.

Înlocuind valorile pentru ϵ_i și ϵ_c , adică valorile pentru permitivitatea magnetitei și surfactantului, grosimea cuvei d , raportul dintre volumul hidrodinamic și magnetic α , lungimea de undă și valoarea câmpului aplicat H în (4.12), se obține valoarea lui n (numărul de particule dintr-un lanț).

4.6 Descrierea experimentului de dicroism

Pentru experimentul de dicroism (fig4.24) s-a renunțat la analizorul folosit în cazul experimentului de birefrință. Se păstrează direcția câmpului magnetic și se măsoară intensitatea luminii emergente pentru o polarizare a luminii incidente de 0 și respectiv 90 grade față de direcția câmpului.

Coefficienții de transmisie, Tr , se definesc astfel:

$$I_{\perp} = I_0 Tr_{\perp} = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} d\chi_{\perp}\right)$$

$$I_p = I_0 Tr_p = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} d\chi_p\right)$$

S-a notat cu I_0 intensitatea fasciculului ce trece prin probă la $H=0$, d este grosimea cuvei, cu "p, \perp " s-a notat cazul polarizației paralele cu H și respectiv perpendiculare pe H , $\chi = \text{Im}(n^2)$.

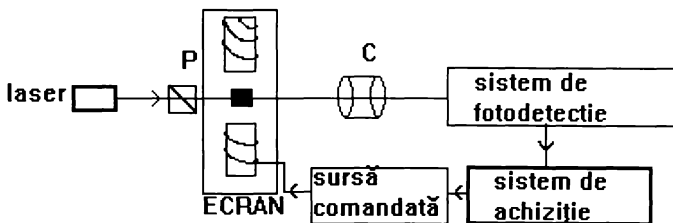


Fig4.24 Montajul experimental pentru experimentul de dicroism

Experimentul a decurs în felul următor:

- s-a înregistrat valoarea intensității becului la polarizarea la care se dorește determinarea coeficientului de transmisie
- s-a introdus apoi proba și s-a rulat programul de achiziție ce comandă câmpul și înregistrează totodată valorile intensității după trecerea prin probă la fiecare valoare de câmp
- programul comanda o sursă de curent continuu ce alimentează un electromagnet pentru furnizarea câmpului magnetic necesar experimentului

-după fiecare valoare de câmp programul așteaptă câteva secunde pentru stabilizarea lichidului probei după care se înregistrează valoarea intensității transmise, apoi ciclul se reia până la epuizarea tuturor valorilor de comandă

-după terminarea experimentului pe o direcție de polarizare a luminii incidente se trece la cealaltă polarizare prin rotirea polarizorului din fața cuvei cu proba și se înregistrează valoarea intensității luminii transmise de probă cu cuva scoasă

-se repetă experimentul ca la polarizarea paralelă cu câmpul magnetic urmându-se aceiași pași

-după înregistrarea în cele două fișiere de date de ieșire ale programului de achiziție, se introduc aceste două fișiere într-un program de prelucrare

-folosind expresiile coeficienților de transmisie pentru razele ordinară și extraordinară, (3.28) se obține:

$$T_{r_{\text{perpe}}} = \exp \left[-2\pi \left(\frac{d}{\lambda'} \right) \phi_M \left\{ \frac{\frac{16\pi\sigma}{\omega}}{[(\epsilon + 1) - \langle N \rangle (\epsilon - 1)]^2} + \frac{4 \cdot 2\pi^2}{3} \left(\frac{v_0}{\lambda'^3} \right) \left[\frac{\epsilon - 1}{(\epsilon + 1) - \langle N \rangle (\epsilon - 1)^2} \right]^2 n_c \right\} \right]$$

$$T_{r_{\text{para}}} = \exp \left[-2\pi \left(\frac{d}{\lambda'} \right) \phi_M \left\{ \frac{\frac{4\pi\sigma}{\omega}}{[1 + \langle N \rangle (\epsilon - 1)]^2} + \frac{4 \cdot 2\pi^2}{3} \left(\frac{v_0}{\lambda'^3} \right) \left[\frac{\epsilon - 1}{1 + \langle N \rangle (\epsilon - 1)} \right]^2 n_c \right\} \right], (4.19)$$

v_0 este volumul unei particule coloidale, $\langle N \rangle$ este coeficientul de depolarizare mediu per lanț, n_c numărul mediu de particule coloidale per lanț, ϵ este raportul dintre permitivitatea solventului și permitivitatea particulei coloidale, d grosimea cuvei, σ conductivitatea, λ' este lungimea de undă.

Din formulele de mai sus, neglijând termenii cu dependență λ^{-3} și din valorile experimentale ale coeficienților de transmisie, se obține după înlocuirea datelor cunoscute despre lichid (fracția molară ϕ_M furnizată de producătorul de lichide magnetice, și ϵ , care este determinat prin metode refractometrice) coeficientul de depolarizare al unui lanț mediu, caracteristic lichidului cercetat. Datele folosite sunt trecute în tabelul de mai jos. Din relațiile de mai jos și din expresia coeficientului de depolarizare (1.47), se obține numărul de particule mediu dintr-un lanț, k , prin metode numerice.

$$T_{r_{\text{perpe}}} = \exp \left[-2\pi \left(\frac{d}{\lambda'} \right) \phi_M \frac{\frac{16\pi\sigma}{\omega}}{[(\epsilon + 1) - \langle N \rangle (\epsilon - 1)]^2} \right], (4.20)$$

$$\text{Tr}_{\text{para}} = \exp \left[-2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \phi_M \frac{4\pi\sigma}{\omega} \frac{1}{[1 + \langle N \rangle (\epsilon - 1)]^2} \right]. \quad (4.21)$$

Aceste relații sunt valabile doar în cazul aglomerărilor mici, unde termenul doi este neglijabil în relația (4.19).

S-a folosit relația (4.21) și setul de date experimentale pentru calculul lui N și apoi mai departe a numărului de particule mediu dintr-un lanț. Știind că coeficientul de depolarizare al sferei este $1/3$ și considerând că în absența câmpului magnetic lichidul nu se aglomerează se obține din (4.21) :

$$N = \frac{1}{\epsilon - 1} \sqrt{\frac{-2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \phi_M 4\pi \frac{\sigma}{\omega}}{\ln \text{Tr}_{\text{para}}} - 1} \quad (4.22)$$

$$\frac{1}{3} = \frac{1}{\epsilon - 1} \sqrt{\frac{-2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \phi_M 4\pi \frac{\sigma}{\omega}}{\ln \text{Tr}_{\text{para}0}} - 1}. \quad (4.23)$$

Dat fiind faptul că numărătorul din paranteza relației (4.22) nu se schimbă în prezența câmpului magnetic, rezultă că se poate înlocui din relația (4.23) această expresie din valorile experimentale ale transmitanței fără câmp magnetic aplicat, $\text{Tr}_{\text{para}0}$.

$$N = \frac{1}{\epsilon - 1} \sqrt{\frac{\left(\left(\frac{\epsilon - 1}{3} \right)^2 + 1 \right) \ln \text{Tr}_{\text{para}0}}{\ln \text{Tr}_{\text{para}}} - 1}. \quad (4.24)$$

Cunoscând valorile permitivității pentru lichidul de bază și pentru magnetită (valori obținute din măsurători de refractometrie), se poate calcula N .

Datele referitoare la lichidele studiate sunt prezentate în tabelul următor. Tabelul este folosit ca intrare de programul de prelucrare din care acesta ia datele referitoare la fiecare lichid studiat:

| | tp300 | tp400 | t106 | t213 | t319 | t426 | DHN217 | DHN435 | DHN652 | DHN870 | P111 | p222 | p333 | p444 | tr1050 | tr550 | tr153 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| n-LB | 1.476 | 1.476 | 1.476 | 1.476 | 1.476 | 1.476 | 1.473 | 1.473 | 1.473 | 1.473 | 1.443 | 1.443 | 1.443 | 1.443 | 1.476 | 1.476 | 1.476 |
| ID-pans | 2.270 | 2.292 | 2.297 | 2.270 | 2.271 | 2.270 | 2.273 | 2.270 | 2.265 | 2.290 | 2.269 | 2.263 | 2.265 | 2.263 | 2.755 | 1.863 | 1.835 |
| ID-peipe | 2.810 | 2.810 | 2.820 | 2.811 | 2.812 | 2.810 | 2.823 | 2.815 | 2.810 | 2.820 | 2.810 | 2.595 | 2.595 | 2.590 | 3.190 | 2.143 | 2.127 |
| Ms (Gs) | 300 | 400 | 106 | 213 | 319 | 426 | 217 | 435 | 652 | 870 | 111 | 222 | 333 | 444 | 1050 | 550 | 153 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

În tabel, n reprezintă indicele de refracție, cu I_0 s-a notat intensitatea luminii fără probă pentru calculul coeficientului de transmisie, iar Ms este magnetizația de saturație a fiecărui lichid funcție de diluție, (fiecare lichid are o curbă de magnetizare, iar valoarea maximă a magnetizației este magnetizația de saturație) informație furnizată de producător. Din valorile lui N obținute experimental și din relația (2.37):

$$N = \frac{1 - e^3}{2e^3} \left(\log \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right),$$

se obține, după înlocuirea lui N în ecuație, excentricitatea elipsoidului, e.

$$P(e) = \frac{1 - e^3}{2e^3} \left(\log \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right) - N \quad (4.25)$$

Trebuie găsite soluțiile ecuației $P(e)=0$, pentru fiecare valoare a câmpului aplicat. Se observă că trebuie rezolvată o ecuație transcendențială, care poate fi făcută prin metode numerice.

Se consideră funcția F definită ca:

$$F(e) = P(e) + e. \quad (4.26)$$

Dacă e este rădăcina a funcției N, atunci va fi și soluție pentru ecuația $F(e) = e$.

Fie e_0 o soluție aproximativă a soluției exacte e_n . Printr-un șir de iterații succesive :

$$e_1 = F(e_0); e_2 = F(e_1); e_3 = F(e_2); e_4 = F(e_3); \dots e_n = F(e_{n-1}); \quad (4.27)$$

Dacă funcția F este derivabilă pe intervalul considerat, atunci șirul de iterare de mai sus converge la valoarea exactă a soluției e_n .

Din teorema lui Lagrange se obține:

$$e_{i+1} - e_n = F'(\xi_i)(e_i - e_n). \quad (4.28)$$

Formula de iterare adoptată este în cazul metodei adoptate:

$$e_{i+1} = e_i - F_i \frac{e_i - e_{i-1}}{F_i - F_{i-1}}. \quad (4.29)$$

Se iterează până eroarea, adică diferența dintre ultimele două valori $e_n - e_{n-1} < \varepsilon$ devine mai mică decât o valoare aleasă a erorii minime ($\varepsilon=10^{-4}$).

Valoarea obținută este valoarea excentricității elipsoidului care duce la numărul de particule dintr-un lanț după înlocuire în expresia :

$$k = \sqrt{1 - e^2}.$$

Acest calcul se efectuează pentru fiecare valoare de câmp, obținându-se astfel o diagramă, număr de particule per lanț, funcție de câmpul aplicat (fig4.25).

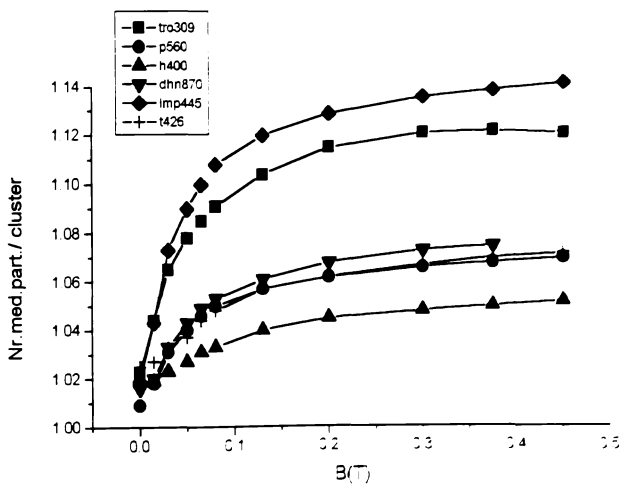


Fig4.25 Reprezentarea numărului de particule din lanțul mediu funcție de câmpul aplicat.

5 REZULTATE EXPERIMENTALE

5.1 Rezultate experimentale obținute din măsurători de dicroism și birefrință

Scopul experimentelor efectuate este de caracterizare a lichidelor magnetice în vederea perfecționării tehnicilor de producere a acestora, pentru un mai bun control al comportării și astfel pentru o mai bună adaptare a acestora la aplicațiile practice pentru care au fost destinate.

Rezultatele prezentate în acest capitol prezintă două dintre experimentele descrise în capitolele anterioare, experimente care au dus la rezultate interpretabile și de valoare pentru producătorul de lichide magnetice.

De asemenea în acestea se prezintă și o încercare de experiment de difuzie care este încă în stadiul incipient, dar promite să furnizeze informații de valoare. În stadiul actual al cercetărilor s-a finalizat experimentul de dicroism și de birefrință și s-a încercat și experimentul de difuzie pe direcția înainte și la 90 grade.

Autorul se va limita, în acest capitol, la prezentarea rezultatelor experimentale, comparativ cu teoria din capitolul 2, și la interpretarea curbelor de dicroism și birefrință în lumina teoriei adoptate pentru modelarea fenomenului, în acest caz formarea lanțurilor de nanoparticule.

Conform teoriei, secțiunea eficace de interacțiune câmp electromagnetic-nanoparticulă (prin polarizarea acesteia) scade cu creșterea câmpului magnetic, pentru direcția de polarizare a luminii perpendiculară cu câmpul aplicat. Datorită faptului că secțiunea eficace este la exponentul coeficientului de absorbție cu semnul minus, coeficientul de transmisie pe această direcție crește cu câmpul și vice versa pentru cealaltă polarizare.

La diluarea lichidelor magnetice o parte din stratul de surfactant se poate desprinde de pe particule și astfel permite atracția acestora și formarea de aglomerări, stricându-se astfel echilibrul dintre surfactant și lichidul de bază. Gradul de dispersare al surfactantului în lichidul de bază depinde de natura surfactantului și de legăturile dintre surfactant și lichidul de bază, respectiv surfactant și particula coloidală.

În cazul lichidului pe bază de DOS, particulele coloidale sunt înconjurate de un strat dublu de surfactant. Stratul primar legat de particulele coloidale, este format din acid oleic, pe când stratul secundar este format din poli-izobutilen-succin-anhidridă (PIBSA).

Macromoleculele de PIBSA formează mai multe bucle, stratul secundar de surfactant fiind astfel adsorbit la suprafața stratului primar. Datorită acestor bucle, există mai multe legături de tip Van der Waals între o macromoleculă de PIBSA și stratul de surfactant primar, astfel că desprinderea surfactantului secundar în urma diluării lichidului magnetic (prin adăugarea unei cantități de lichid de bază pur, fără adaos de surfactant liber) este practic inexistentă la acest lichid (DOS). Prin urmare, stabilizarea particulelor coloidale nu se înrăutățește, iar formarea lanțurilor sub acțiunea câmpului este împiedicată. Din acest motiv dicroismul crește odată cu creșterea câmpului magnetic. Acest fapt se poate explica prin orientarea momentelor magnetice ale particulelor.

La scăderea câmpului magnetic se observă (fig5.1) că curba de dicroism, ($t - t_p$), urmărește curba obținută la creșterea câmpului magnetic, o nouă dovadă a faptului că aceste aglomerări de particule nu se formează. (lipsa histerezei).

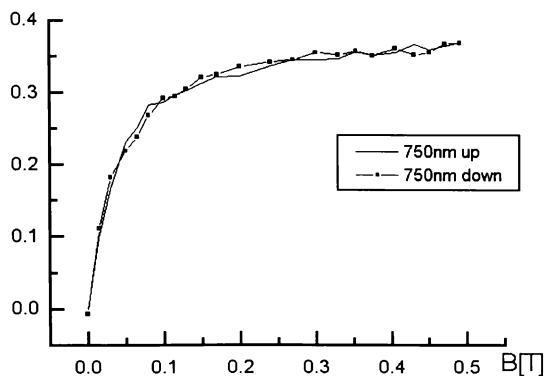


Fig5.1 Curbele de dicroism, ($t - t_p$), la creșterea, apoi scăderea câmpului magnetic pentru lichidul cu stabilizant PIBSA

Pentru lichidul pe bază de butanol (BUT), prin diluție este posibilă desorbția parțială a acidului dodecil-benzen-sulfonic DBS, de pe stratul de stabilizant primar (acid oleic). Astfel dispersia particulelor coloidale magnetice în lichidul de bază (butanol) se înrăutățește datorită solubilității reduse a acidului oleic în butanol. În aceste condiții forțele Van der Waals care se stabilesc între lanțurile de hidrocarbură ale acidului oleic chemisorbit, sunt mai puternice decât cele dintre lanțul de hidrocarbură ale acidului oleic și catena hidrocarbonată a butanolului. Acest fenomen are ca urmare formarea lanțurilor de particule. La scăderea câmpului, curba de dicroism nu urmărește curba de la urcare deoarece lanțurile nu se rup

imediat (fig5.2). Cele două curbe de dicroism se întâlnesc la ruperea totală a lanțurilor. În funcție de aceste considerente se interpretează și restul curbelor.

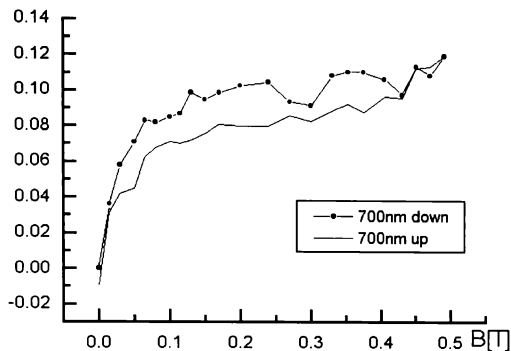


Fig 5.2 Curbele de dicroism, $(t - t_p)$, la creșterea, apoi la scăderea câmpului magnetic pentru lichidul BUT

Un caz deosebit este cel al Tr1050 (fig5.3) la care la lungimile de undă relativ mici (600nm), curba de întoarcere a factorului de transmisie (H scade), este **dedesubtul** curbei la urcare, iar la celelate lungimi de undă mai mari 700, respectiv 750, se îndepărtează tot mai mult (fig5.4 și 5.5) **deasupra** curbei de urcare. Acest lucru duce în condițiile aceleiași fenomen fizic (condiții de câmp identice) la considerarea limitei de validitate a ipotezelor teoriei, adică considerarea faptului că lanțurile formate au dimensiuni mult inferioare lungimii de undă. Curbele nu se întâlnesc la scăderea inducției la zero datorită faptului că aglomerările nu se rup în întregime.

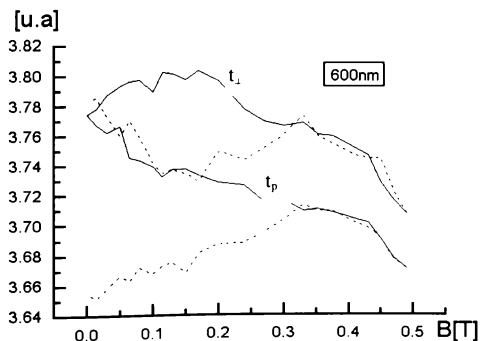


Fig5.3Curbele factorului de transmisie, la creșterea, apoi scăderea câmpului magnetic pentru lichidul Tr1050 la lungimea de undă de 600nm, în unități arbitrare [u.a]

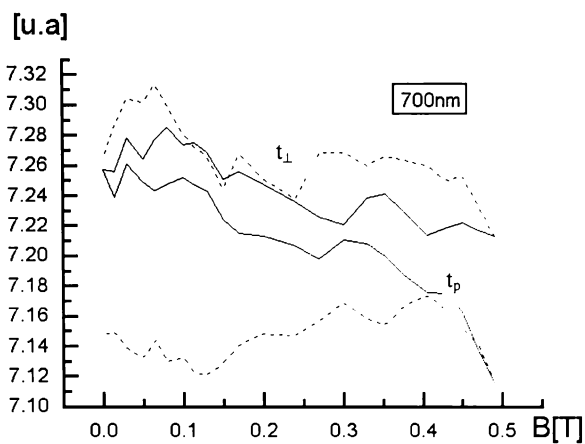


Fig5.4Curbele factorului de transmisie, la creșterea, apoi scăderea câmpului magnetic pentru lichidu Tr1050 la lungimea de undă de 700nm, în unități arbitrare [u.a]

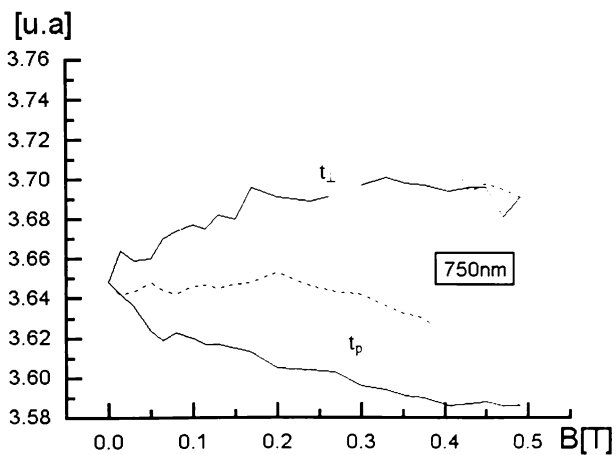


Fig5.5Curbele factorului de transmisie, la creșterea, apoi scăderea câmpului magnetic pentru lichidul Tr1050 la lungimea de undă de 750nm, în unități arbitrare [u.a]

Faptul că pentru lichidul cu magnetizația de saturație 153gauss (fig5.6), curbele pentru factorul de transmisie perpendicular scad, contrar cazului observat la celelalte lichide, se explică prin prezența aglomerărilor în absența câmpului magnetic, care se consideră că se alungesc în direcția câmpului. Lichidul de bază poate să pătrundă acum mai ușor între particulele coloidale și astfel se produce spargerea acestora. La creșterea inițială (de la zero) a inducției, aglomerările se deformează, apoi urmează ruperea lanțurilor, evidențiată de scăderea valorii dicroismului.

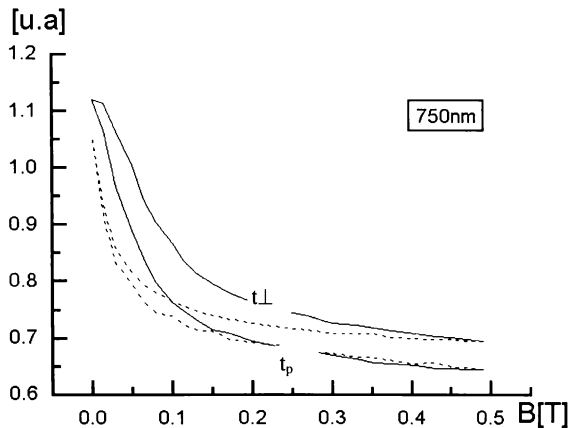


Fig5.6Curbele factorului de transmisie, la creșterea, apoi scăderea câmpului magnetic pentru lichidul Tr153, în unități arbitrare [u.a]

sSe consideră în continuare rezultatele experimentate de la două experimente diferite și se compară atât cu teoria cât și între ele.

Se prezintă mai jos comparativ rezultatele de birefrință obținute la diverse lichide magnetice. Se observă forma Langevin a curbelor (fig5.7) conform cu teoria prezentată la capitolul 2. Din curbele de birefrință s-a dedus numărul de particule din lanțul mediu. Curbele corespunzătoare sunt prezentate mai jos. **Convenția de marcare a lichidelor a fost: denumire-magnetizația de saturație (care reprezintă și gradul de diluție al lichidului). Sufixul para, respectiv perpe semnifică polarizația luminii incidente față de direcția câmpului aplicat.**

Totodată se observă că lichidele considerate nu se aglomerează semnificativ, adică numărul mediu de particule calculat este aproape de 1 (fig5.8), fapt confirmat și de

experimentele de dicroism, din care s-a calculat de asemenea valoarea numărului de particule din lanțul mediu funcție de câmpul aplicat. Concentrația lichidului magnetic este reflectată de magnetizația de saturație a lichidului, prin fracția molară a particulelor magnetice din lichid (informație furnizată de producător).

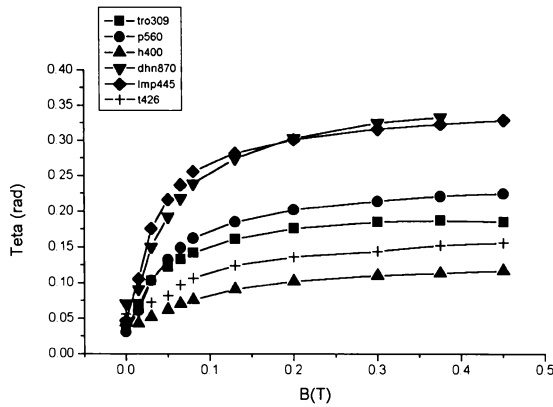


Fig5.7 Curbele de birefrință la mai multe lichide magnetice

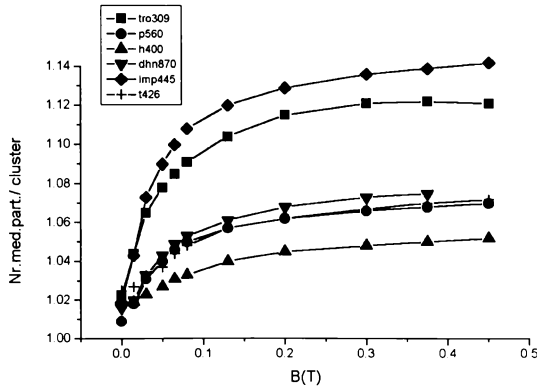


Fig5.8 Reprezentarea numărului de particule din lanțul mediu funcție de câmpul aplicat.

Se observă din curba de mai sus (fig5.8) că aceste lichide sunt foarte bune deci nu duc la aglomerări semnificative, nici chiar în prezența câmpurilor magnetice intense.

În figura următoare (fig5.9) se prezintă rezultatele experimentale obținute cu lichidul DHN la diverse concentrații. Se observă creșterea efectului cu creșterea concentrației.

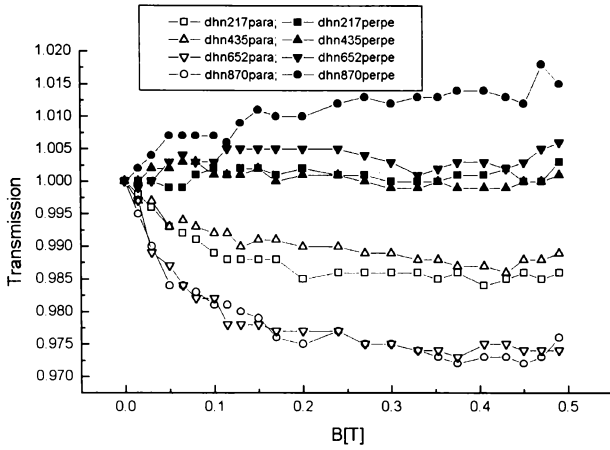


Fig5.9 Reprezentarea curbelor factorului de transmisie funcție de câmp, pentru lichidul DHN, la 4 concentrații

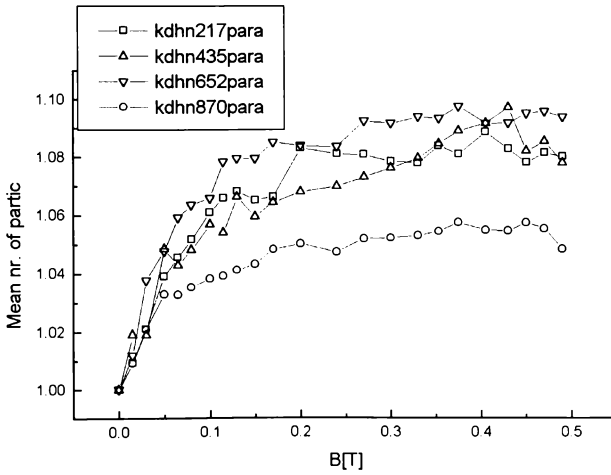


Fig5.10 Reprezentarea curbelor numărului mediu de particule funcție de câmp pentru lichidul DHN, la 4 concentrații

La acest lichid, DHN, se observă că aglomerarea nanoparticulelor este redusă și rezultatele corespund teoriei. La concentrații apropiate, curbele se intersectează datorită zgomotului suprapus.

Un alt lichid investigat, a fost lichidul pe bază de heptanol, care a fost și el studiat la diferite grade de diluție (fig5.11 și 5.12). Se observă aglomerarea mai slabă cu creșterea concentrației (fig5.12) Aceasta se explică prin faptul că curbele sunt normate și nu se păstrează poziția relativă la concentrații diferite. Pentru a vedea efectul concentrației ar trebui reprezentate valori absolute. Calculul numărului de particule dintr-un lanț arată că la concentrații mari lichidul se aglomerează mai puțin, probabil ca urmare a unei stabilizări mai bune a acestuia.

LM HEPTANOL

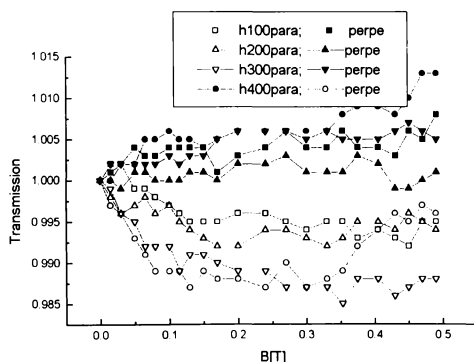


Fig5.11 Reprezentarea curbelor factorului de transmisie funcție de câmp pentru lichidul pe bază de heptanol la 4 concentrații

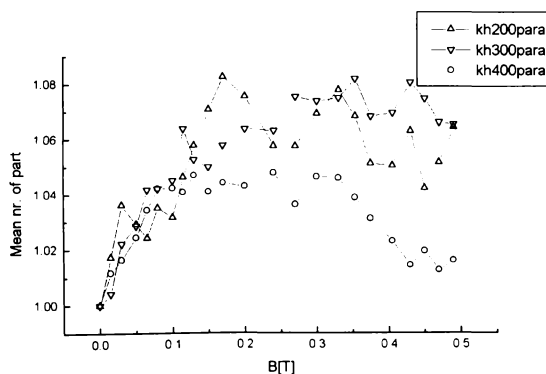


Fig5.12 Reprezentarea curbelor numărului mediu de particule funcție de câmp pentru lichidul pe bază de heptanol la 3 concentrații

Lichidul pe bază de pentanol (fig5.13), este prezentat mai jos, cu mențiunea că rezultatele experimentale nu prezintă nici o abatere de la teorie.

LM PENTANOL

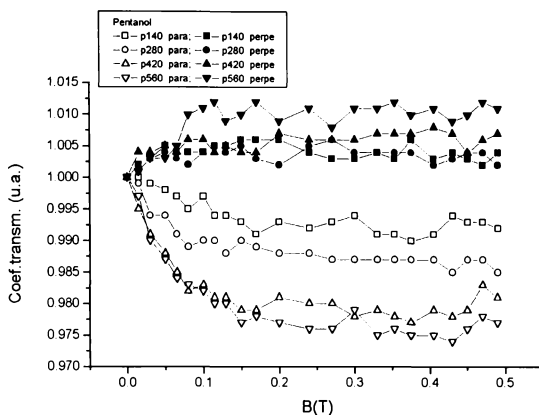


Fig5.13 Reprezentarea curbelor factorului de transmisie funcție de câmp pentru lichidul pe bază de pentanol la 4 concentrații

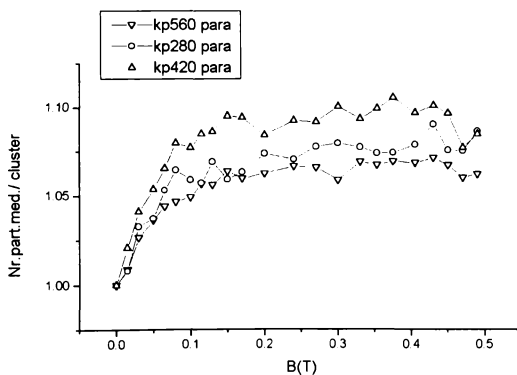


Fig5.14 Reprezentarea curbelor numărului mediu de particule funcție de câmp pentru lichidul pe bază de pentanol la 3 concentrații

Se observă că curbele coeficientului de transmisie (fig5.13) au formă corespunzătoare cu teoria și aglomerările sunt nesemnificative (fig5.14).

În continuare se prezintă lichidul pe bază de petrol (fig5.15), deasemenea la 4 diluții diferite.

LMP

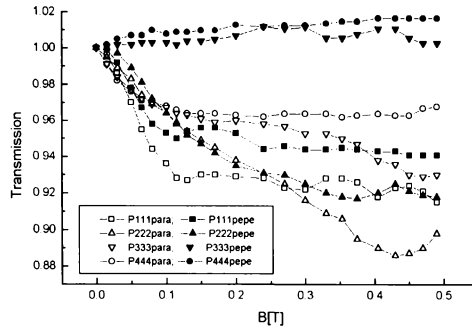


Fig5.15 Reprezentarea curbelor factorului de transmisie funcție de câmp, pentru lichidul pe bază de petrol la 4 concentrații

Se observă (fig5.15) că la concentrații mai mici, ambele curbe, atât pentru polarizație paralelă, cât și perpendiculară scad (se aglomerează puternic, din cauza unei stabilizări deficitare).

S-a reprezentat numai la 2 concentrații (la concentrații mari) numărul mediu de particule (fig5.16) per lanț, deoarece ecuația din care se deduce această valoare nu a putut fi rezolvată prin metode numerice, din cauza unui zgomot suprapus măsurătorii. Acest zgomot ducea la nesatisfacerea condițiilor de convergență ale metodei numerice folosite.

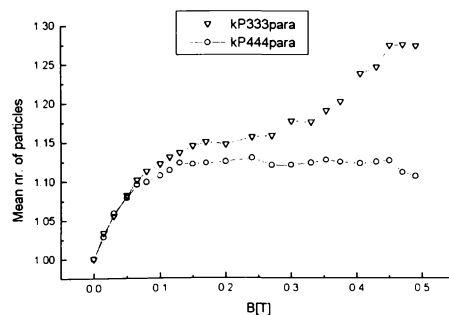


Fig5.16 Reprezentarea curbelor numărului mediu de particule funcție de câmp pentru lichidul pe bază de petrol la 2 concentrații

Forma curbei se abate de la forma Langevin , fapt datorat probabil zgomotului suprapus vizibil pe curbele factorului de transmisie.

Un alt set de măsurători s-a efectuat pe lichidul pe bază de ulei de transformator (fig5.17). Se prezintă rezultatele experimentale la 2 diluții diferite ale acestuia.

LM TR

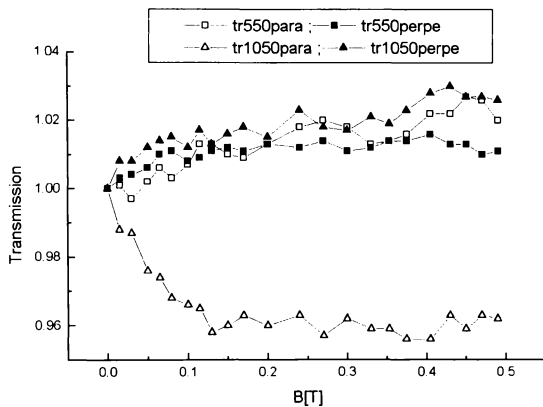


Fig5.17Reprezentarea curbelor coeficientului de transmisie funcție de câmp, pentru lichidul pe bază de ulei de transformator, la 2 concentrații

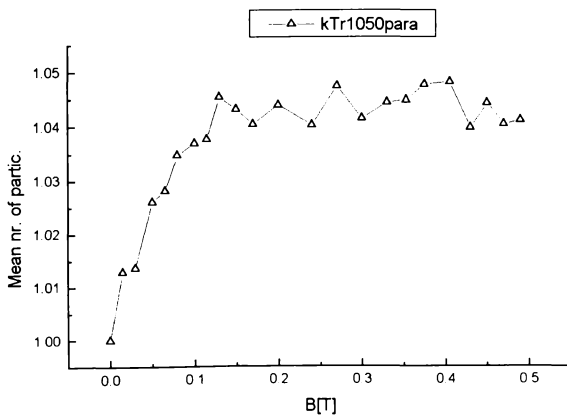


Fig5.18 Reprezentarea curbei numărului mediu de particule funcție de câmp, pentru lichidul pe bază de ulei de transformator la $M_s=1050$ gauss

La acest lichid se observă (fig5.17) că pentru lichidul Tr1050, dicroismul este mult mai puternic ca la Tr550. La cel de-al doilea, din cauza efectului foarte mic nu s-au găsit soluții la rezolvarea ecuației pentru numărul mediu de particule, datorită nesatisfacerii condiției de convergență.

Un alt set de lichide a fost cel pe bază de ulei de transformator cu stabilizant de oleină Tro (fig 5.19).

Tro

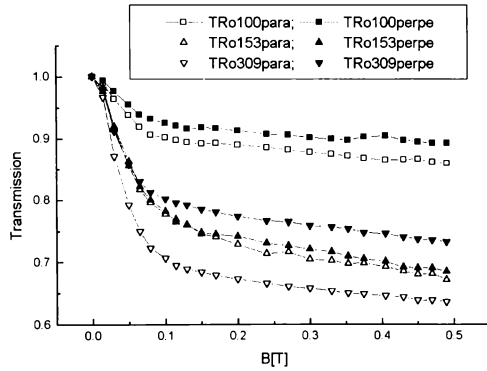


Fig5.19 Reprezentarea curbelor coeficientului de transmisie funcție de câmp, pentru lichidul pe bază de ulei de transformator cu stabilizant de oleină la 3 concentrații

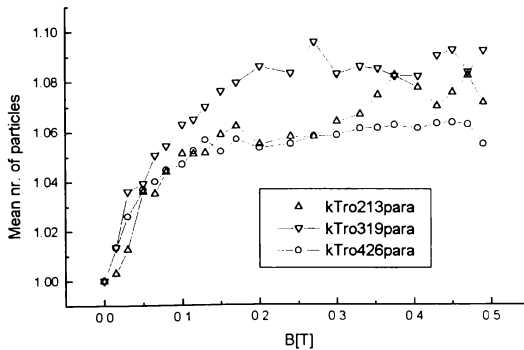


Fig5.20 Reprezentarea curbelor numărului mediu de particule funcție de câmp, pentru lichidul pe bază de ulei de transformator cu stabilizant de oleină la 3 concentrații

Se observă că singurul lichid a cărui comportament diferă de cel calculat teoretic este cel de tip LM TRo (fig5.19), adică cu lichid de bază ulei de transformator cu stabilizant oleină tehnică. În acest caz curbele factorului de transmisie scad. Aici calculul numărului de particule nu este corespunzător (fig5.20) deoarece teoria nu este concepută cu considerarea efectelor de difuzie și difracție ce apar în cazul lichidelor ce se aglomerează puternic.

Concluzia referitoare la lichidele studiate este că acestea nu se aglomerează. Acest lucru poate fi verificat comparând energia de interacțiune dintre particule cu energia de agitație termică. În cazul lichidelor noastre, energia de interacțiune poate fi considerată energie de interacțiune de tip dipol-dipol magnetic. Acest lucru este posibil deoarece particulele magnetice sunt învelite de un surfactant, ce previne apropierea particulelor la distanțe la care interacțiunea Van der Waals devine semnificativă (distanța între particule de ordinul 4nm, egală cu diferența dintre diametrul hidrodinamic și cel fizic al particulelor). Dacă nu ar exista surfactant particulele ar putea ajunge în contact fizic și energia Van der Waals ar fi cea responsabilă de interacțiunea dintre particule. În cazul nostru, unde particulele au un diametru fizic de aproximativ 8nm, momentul magnetic al particulelor magnetice este mic (proporțional cu volumul acestora) și energia de interacțiune este mai mică decât energia de agitație termică la temperatura camerei. Din acest motiv rezultatele autorului au arătat un număr mediu de particule apropiat de 1.

Folosind ipotezele teoriei efectului de birefrință a lui Taketomi, prezentate în paragraful 2.1, se observă că în relația (2.14) unghiul de defazaj este funcție de ξ , unde $\xi = \frac{\mu H}{kT}$, adică numai de momentul magnetic al lanțului mediu. Acest lucru nu furnizează nici un fel de informații despre grosimea lanțurilor, ci numai despre numărul particulelor din lanț. Pot exista deci, lanțuri cu k particule liniare, sau lanțuri cu k particule de lungime $k/2$, dar de grosime 2 și așa mai departe.

Din coeficientul de depolarizare, calculat din dicroism și numărul de particule, calculat din birefrință, autorul a observat că s-ar putea determina și lățimea lanțului mediu, rezolvând sistemul:

$$\begin{cases} e = \sqrt{1 - \frac{n_1^2}{n_L^2}} \\ N = n_1 + n_L \end{cases}$$

unde e este excentricitatea lanțului (1.46), considerat de formă elipsoidală, n_1 este lățimea, respectiv lungimea lanțului, exprimată în număr de particule sferice identice, N este numărul

total de particule dintr-un lanț, obținut din experimentul de birefrință din calculul momentului magnetic al lanțului, împărțit la momentul magnetic al unei particule sferice.

5.2 Rezultate de spectroscopie în vizibil

Mai jos se prezintă rezultatele experimentului de spectroscopie pe lichide magnetice.

S-a măsurat transmisivitatea optică și spectrul de absorbție al unor pelicule de lichid magnetic, cu grosimea de $10\mu\text{m}$, în lumină polarizată paralel și perpendicular pe direcția câmpului magnetic transversal aplicat probelor. Intensitatea luminii transmise a fost filtrată cu un monocromator GDM 1000 și detectată cu un tub fotomultiplicator (fig5.21). Condiționarea semnalului s-a făcut prin metoda detecției în fază cu ajutorul unui chopper mecanic și a unui amplificator Lock-in marca UNIPAN. Achiziționarea și prelucrarea computerizată a datelor s-a făcut cu o placă LabPC+ și cu programul LabView, marca National Instruments.

Din considerentele discutate în capitolul întâi, studiul s-a concentrat asupra determinării dependenței dicroismului lichidelor magnetice de lungimea de undă a radiației electromagnetice incidente. S-au studiat două ferrofluide cu particule din magnetită (diametrul mediu de aproximativ 10nm), unul pe bază de Bis (2-etilhexil)-sebacat denumit în continuare **DOS** și altul pe bază de pentanol denumit în continuare **pentanol**, elaborate în Laboratorul de Lichide Magnetice din cadrul Universității “Politehnica” Timișoara.

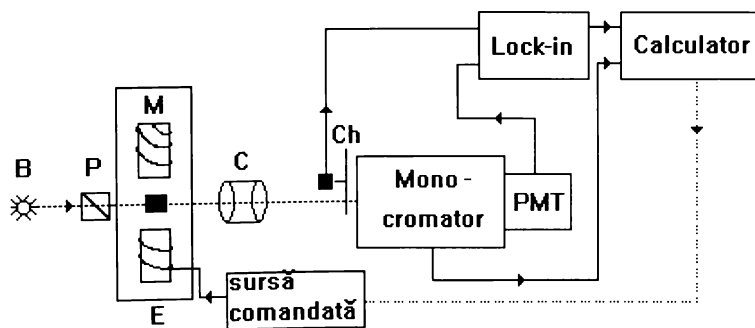


Fig5.21 Montajul experimental de spectroscopie

Din ferrofluidul DOS s-a studiat o probă cu magnetizarea de saturație de 780Gs. Din ferrofluidul pentanol s-au studiat patru probe de concentrații diferite cu magnetizările de saturație de 140, 280, 420 și 560Gs.

Spectrele de transmisie măsurate (în intervalul spectral 625-775nm sunt prezentate în figurile 5.23, pentru DOS și 5.28 ,30, 32, 34, pentru cele patru concentrații de pentanol.

Rezultatul măsurătorilor de dicroism, efectuate la lungimea de undă de 682nm, sunt prezentate în fig.5.24 pentru DOS, respectiv figurile 5.27, 5.29, 5.31, 5.33 pentru cele patru concentrații de pentanol. Valorile transmisivității sunt normate la valoarea măsurată în absența câmpului, iar inducția magnetică este exprimată în Tesla.

Curbele continue din figurile 5.24, 5.27, 5.29 și 5.31 sunt rezultatul aplicării procedurii de filtrare cu transformată Fourier. Fluctuațiile datelor față de curba filtrată sunt datorate propagării fluctuațiilor de la măsurarea spectrelor prin operațiile matematice cu care s-a calculat dicroismul.

Din relația (5.1) dependența dicroismului (D) de lungimea de undă este:

$$D(\lambda) = \text{Tr, perpe}(\lambda) - \text{Tr, para}(\lambda) = \frac{I_{\text{perpe}}(\lambda) - I_{\text{para}}(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (5.1)$$

unde $I_0(\lambda)$ este spectrul de transmisie în absența câmpului, identic pentru cele două polarizări. După un calcul simplu variația dicroismului ΔD este:

$$\Delta D = \frac{1}{I_0} \cdot \Delta(I_{\text{perpe}} - I_{\text{para}}) - \frac{I_{\text{perpe}} - I_{\text{para}}}{I_0^2} \cdot \Delta I_0, \quad (5.2)$$

unde ΔI_{perpe} , ΔI_{para} și ΔI_0 sunt fluctuațiile (de același ordin de mărime) ale spectrelor corespunzătoare. Fluctuația dicroismului în valoare absolută, ținând cont că fluctuațiile spectrelor sunt necorelate și neglijând al doilea termen din relația de mai sus, devine:

$$|\Delta D| \leq \frac{|\Delta I_{\text{perpe}}| + |\Delta I_{\text{para}}|}{I_0}. \quad (5.3)$$

Pentru toate probele relația (5.3) este satisfăcută, în consecință fluctuațiile observate nu pot fi interpretate fizic.

Observații

1. Din măsurătorile coeficientului de transmisie din fig.5.22 (DOS) și fig.5.25 (pentanol) se impun câteva observații importante legate de lichidele studiate:

1.a. Variația cu inducția câmpului a celor două transmisivități, perpendiculară și paralelă, respectă concluziile trase pe marginea modelului teoretic prezentat în capitolul doi: cea perpendiculară ($T_{r,perpe}$) crește cu câmpul, iar cea paralelă ($T_{r,para}$) scade cu creșterea câmpului. Implicit se constată o creștere a dicroismului cu câmpul până la o valoare de saturație.

1.b. Variația celor două transmisivități cu inducția câmpului se saturează la aproximativ $0,2T$, motiv pentru care s-a ales ca în măsurătorile de spectroscopie să se lucreze cu un câmp de $0,25T$.

1.c. Din (fig5.25) se observă că, la saturație, dicroismul crește cu creșterea concentrației ferofluidului pentanol.

2. Spectrele prezentate în (fig5.23) pentru DOS și (fig5.26, 5.28, 5.30, 5.32) pentru pentanol impun următoarele observații:

2.a. Ferofluidul DOS prezintă o transmisivitate optimă în intervalul $725-760\text{nm}$ pe când pentanolul, la toate concentrațiile, în intervalul $740-760\text{nm}$. Se observă că pe întreg intervalul spectral transmisia perpendiculară (paralelă) în prezența câmpului este mai mare (mai mică) decât transmisia în absența câmpului.

2.b. După cum era de așteptat, în cazul pentanolului, transmisivitatea scade cu creșterea concentrației la toate lungimile de undă (fig.5.34).

3. Dependența dicroismului de lungimea de undă este prezentată în (fig5.24) (DOS), (fig5.27, 5.29, 5.31, 5.33) (pentanol):

3.a. În cazul DOS dicroismul este de aproximativ două ori mai mare în intervalul spectral $690-750\text{nm}$ decât la 625nm .

3.b. În cazul pentanolului se observă că, în acord cu observația 1.c de mai sus, făcută la λ fix, dicroismul crește odată cu creșterea concentrației pe întreg intervalul spectral.

3.c. Pentru concentrațiile 140 și 280Gs se constată un minim al dicroismului la aproximativ 725nm , pe când concentrațiile 420 și 560Gs prezintă o creștere monotonă cu lungimea de undă. Toate concentrațiile prezintă o tendință de scădere a dicroismului dincolo de 775nm . Din păcate, datorită limitei de sensibilitate a fotomultiplicatorului, nu s-au putut extinde măsurătorile dincolo de această valoare.

3.d. Pentru ambele ferofluide variația dicroismului pe întreg domeniul spectral este de aproximativ 100% . Excepții notabile sunt pentanolul 140Gs , aproximativ 200% și pentanolul 560Gs , aproximativ 50% .

Concluzii

1. Dintre ferofluidelor studiate, pentanolul 140Gs prezintă cel mai scăzut dicroism și cea mai bună transmisie, fapt care îl recomandă pentru aplicații în domeniul modulării magnetooptice, la lungimi de undă apropiate de 725nm (2.a și 3.c mai sus).

2. Tendința sistematică de scădere a dicroismului dincolo de 775nm (3.c mai sus) recomandă extinderea studiului în domeniu infraroșu.

3. Existența unor benzi spectrale în care dicroismul scade simțitor recomandă metoda utilizată de autor, la studiul sistematic al dependenței acestuia de concentrație și de lungimea de undă pentru o clasă mai largă de ferofluide.

4. Dependența dicroismului de câmp (1.a mai sus) independent de variația cu lungimea de undă, impune observația că scăderea acestuia sub valoarea de saturație diminuează suplimentar dicroismul.

5. Dependența dicroismului la saturație de concentrație, precum și creșterea dicroismului cu inducția câmpului, (1.c și 3.b) sugerează, în virtutea concluziilor teoretice subliniate în capitolul 3, extinderea studiilor de dicroism în vederea obținerii de informații privitoare la mecanismele de formare a lanțurilor precum și la dependența dimensiunilor medii ale acestora de concentrație și de câmp.

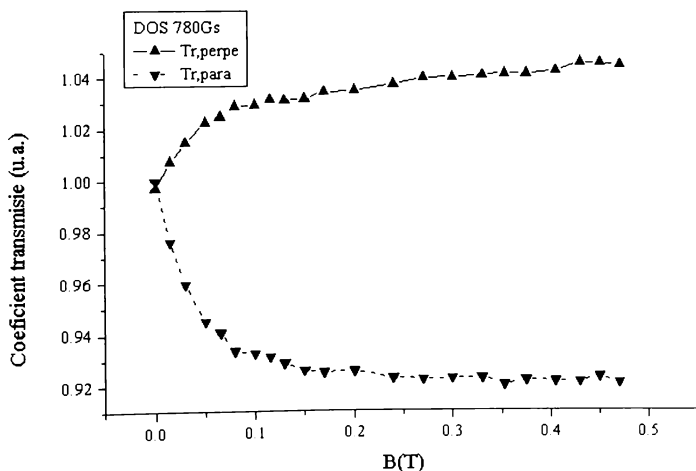


Fig.5.22 Coeficientul de transmisie raportat la valoarea fără câmp magnetic aplicat pentru lichidul DOS

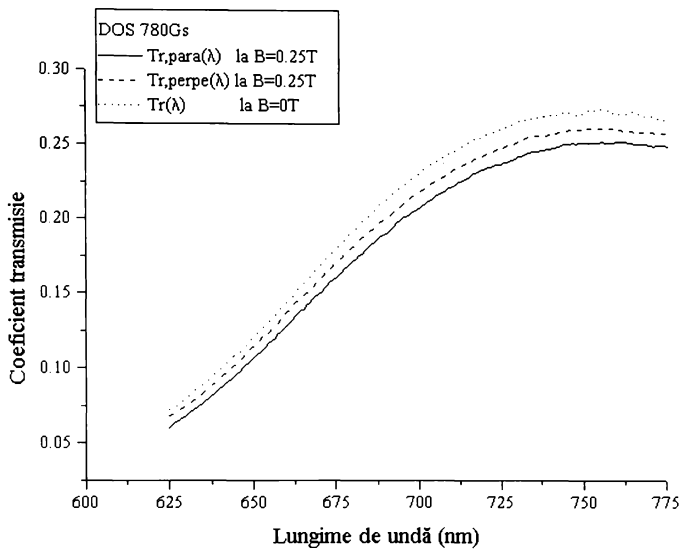


Fig.5.23 Spectrul de absorbție al lichidului DOS

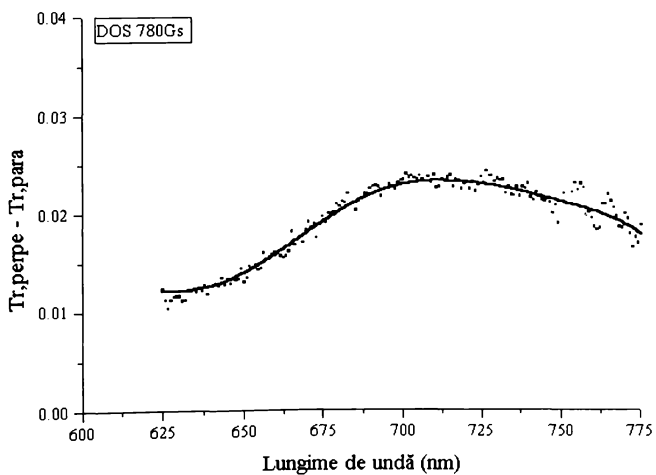


Fig.5.24 Dicroismul Lichidului DOS

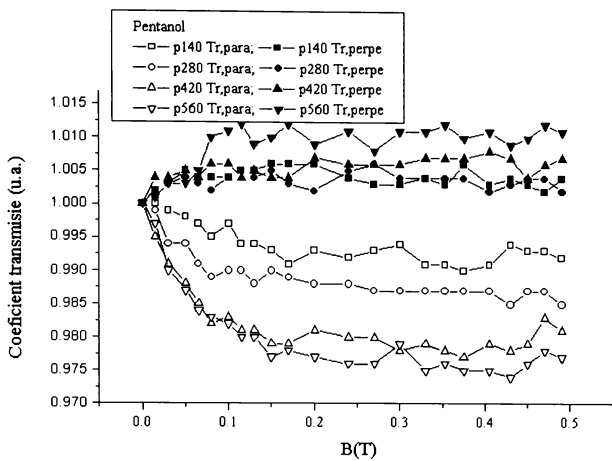


Fig.5.25 Coeficientul de transmisie raportat la valoarea acestuia fără câmp aplicat, pentru lichidului pe bază de pentanol la 4 concentrații diferite

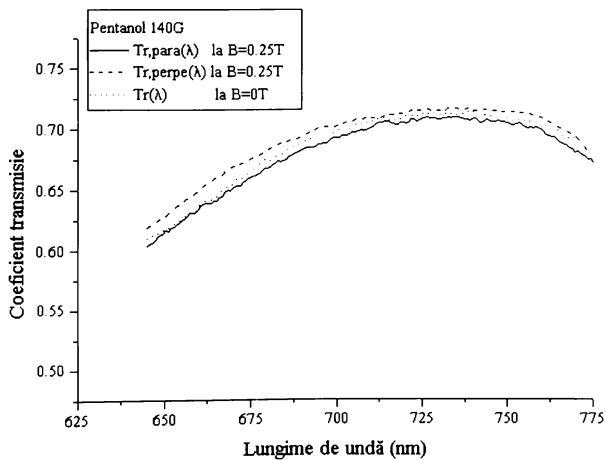


Fig.5.26 Spectrul de absorbție al lichidului pe bază de pentanol, M=140G

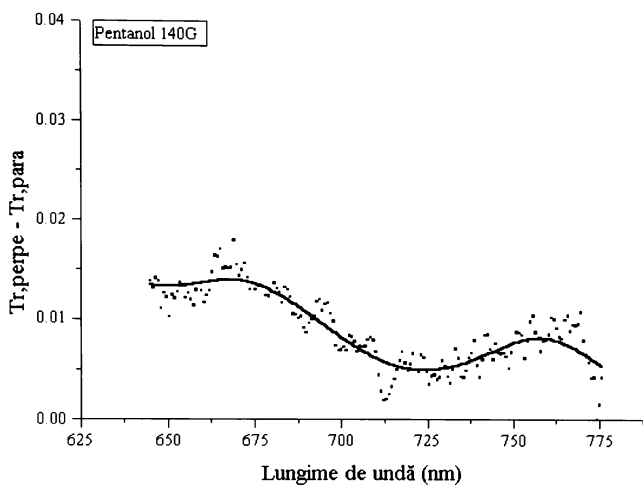


Fig.5.27 Dicroismul lichidului pe bază de pentanol, M=140G

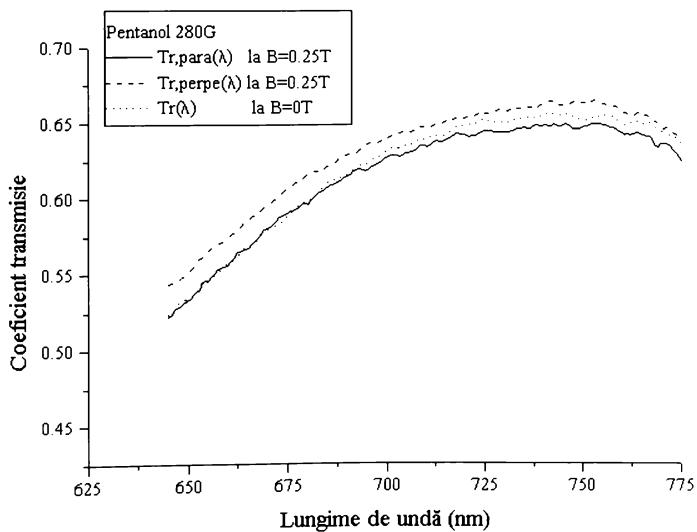


Fig.5.28 Spectrul lichidului pe bază de pentanol, M=280G

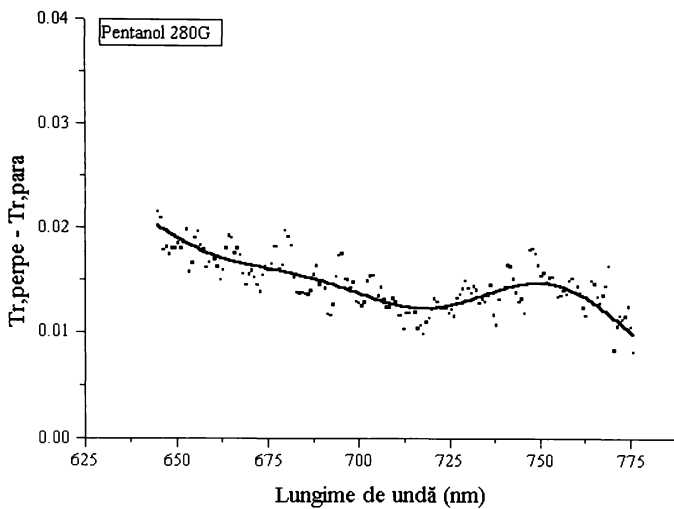


Fig.5.29 Dicroismul lichidului pe bază de pentanol, M=280G

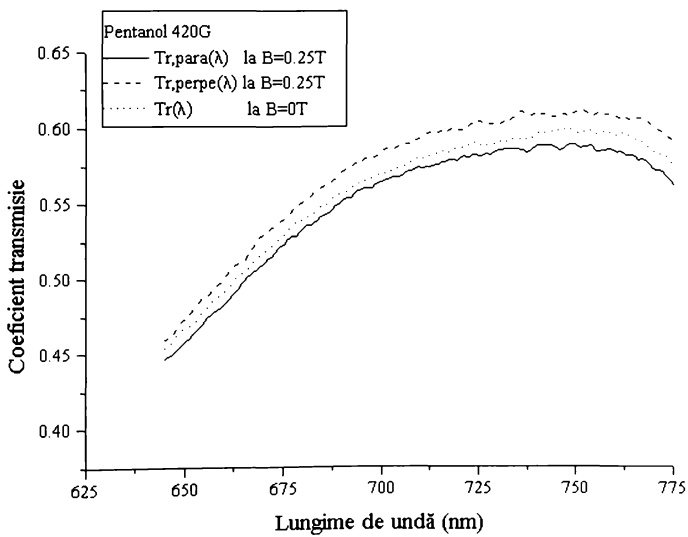


Fig.5.30 Spectrul lichidului pe bază de pentanol, M=420G

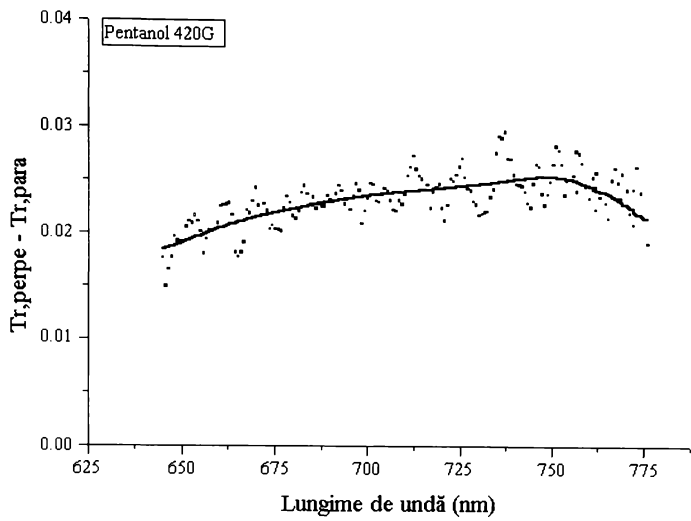


Fig.5.31 Dicroismul lichidului pe bază de pentanol, M=420G

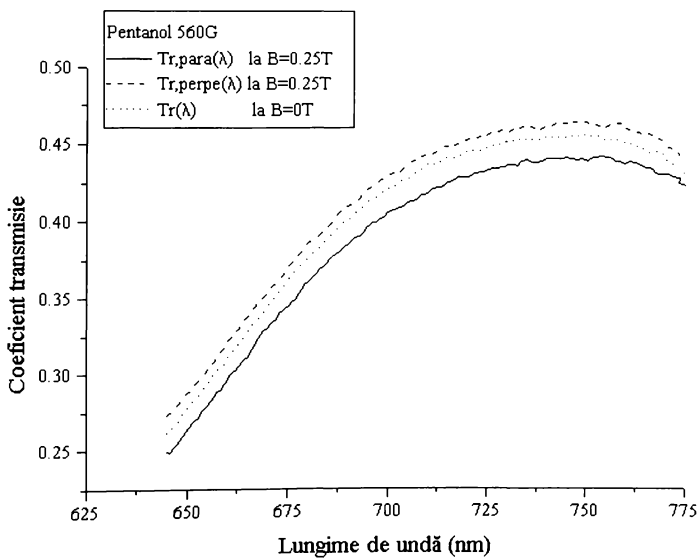


Fig.5.32 Spectrul lichidului pe bază de pentanol, M=560G

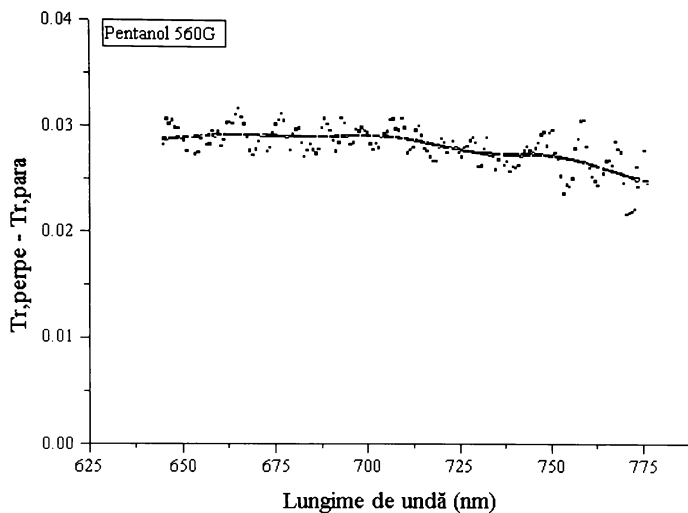


Fig.5.33 Dicroismul lichidului pe bază de pentanol, M=560G

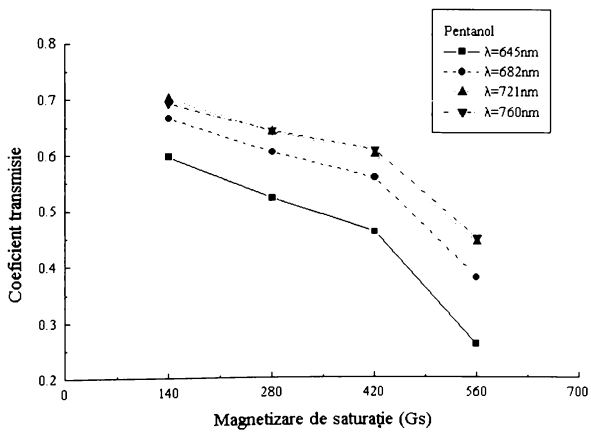


Fig.5.34 Dependența coeficientului de transmisie de magnetizația de saturație la diferite lungimi de undă

5.3 Rezultatele experimentului de difuzie

S-au încercat experimente de difuzie în configurația înainte și la 90 grade, deoarece se știe că difuzia, ca orice alt fenomen optic, este dependentă de abaterea de la simetria sferică a moleculelor.

Configurația experimentală folosită este prezentată în figura (fig5.35).

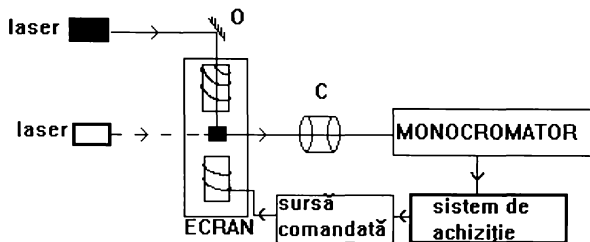


Fig5.35 Configurația experimentală pentru măsurătorile de difuzie

Se observă că lumina difuzată la 632.8nm scade la aplicarea câmpului (fig5.37). Din păcate nu s-a observat ceea ce s-a fi dorit, adică un efect de difuzie Raman stimulat, din care s-ar fi putut afla mai multe despre comportarea moleculelor în câmp.

În (fig5.36) maximele alăturate maximului dat de laser, sunt zgomote captate de cablurile de legătură ale amplificatorului lock-in. Un experiment, care ar putea duce la rezultate, ar fi un experiment cu raze X (deoarece nu perturbă momentele magnetice).

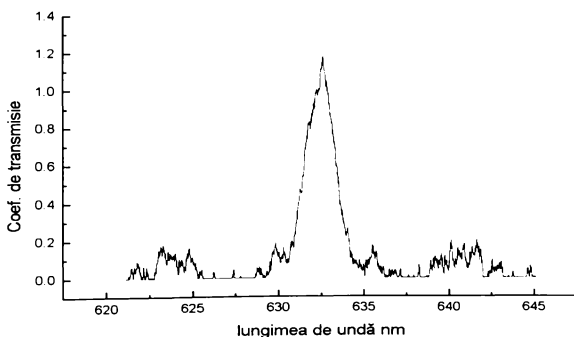


Fig5.36 Spectrul de difuzie la 90 grade al lichidului Tr153

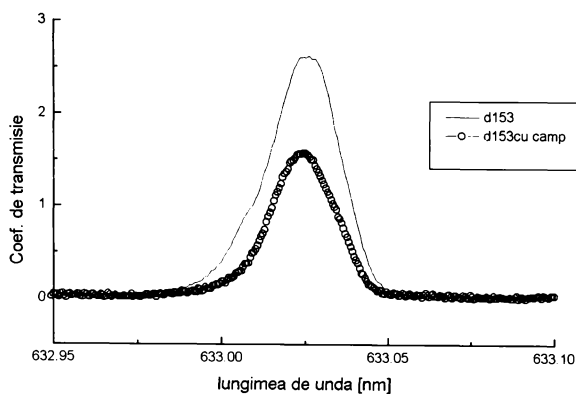


Fig.5.37 Spectrul de difuzie înainte al lichidului Tr153

Tehnicile convenționale de spectroscopie furnizează informații limitate la mici unități structurale ale unei molecule, deoarece majoritatea tranzițiilor electronice caracteristice sunt în UV, astfel se pot testa doar cromoforii, și vecinătățile imediate ale acestora, și nu pot fi folosite în lipsa cromoforilor din molecule. Spectrul de vibrație IR, sau Raman conține informații despre vibrațiile din diverse părți ale moleculei. Totodată spectrul Raman este dependent de polarizabilitatea moleculelor, astfel putând furniza informații despre aglomerarea particulelor.

Se știe despre efectul Raman că furnizează informația despre spectrele de vibrație ale moleculelor, folosind radiația din spectrul vizibil, frecvențele de vibrație fiind măsurate ca mici deplasări în spectrul radiației incidente difuzate. Din acest motiv s-a încercat pe baza acestui efect observarea modificărilor în spectrul de difuzie, la aplicarea câmpului magnetic. Din păcate la puterile mici folosite, efectul nelinier (Raman) nu poate fi evidențiat.

În (fig.5.38) se vede difuzia pe direcția înainte la trei lichide diferite. Se observă două fenomene. Primul este dat de efectele magnetooptice și se poate vedea între curbele aceluiași lichid, cu și fără câmp magnetic aplicat. Un alt fenomen observat, este variația maximului de difuzie al lichidului, funcție de lichidul magnetic și deplasarea maximului în prezența câmpului magnetic spre lungimi de undă mai mari cu aproximativ 0.01nm. Deplasarea nu putea fi dată de efectele cuantice de dimensiune din cauza domeniului spectral și datorită deplasării inverse (spre roșu). Datorită deplasării în frecvență, foarte mici, o astfel de măsurare ar necesita un laser cu o stabilizare deosebită.

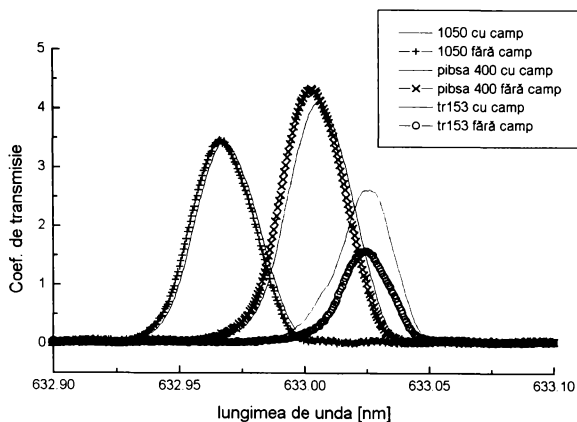


Fig5.38 Înregistrarea spectrului de difuzie la 3 lichide diferite

Domeniul spectral este corespunzător energiilor electronilor de conducție, iar magnetita este un cristal ionic izolator. După cum rezultă din diagrama nivelelor pentru magnetită (fig3.2) , efectul cuantic de dimensiune este de așteptat în IR, la frecvența de 1645nm (0.75eV). Din păcate explicația acestui fenomen nu s-a găsit, fiind foarte probabilă o instabilitate de frecvență a laserului. Experimentul ar trebui reluat cu un laser stabilizat, efectul fiind de ordinul $10E-5$ în frecvență. Deplasarea maximului de difuzie la cele trei lichide din păcate nu se datorează unui efect dat de lichid, ci fluctuației frecvenței laserului.

Acest lucru apare și mai clar din înregistrări repetate asupra aceluiași lichid (fig5.41).

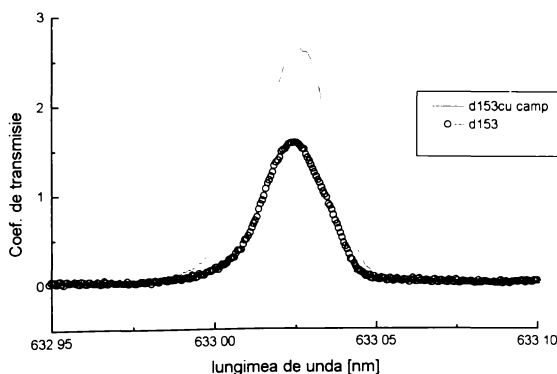


Fig5.39 Înregistrarea spectrului de difuzie cu câmp aplicat la Tr153

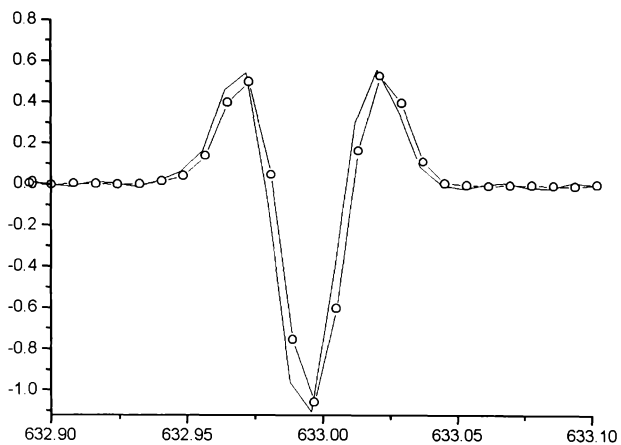


Fig5.40 Derivata spectrelor din Fig5.39

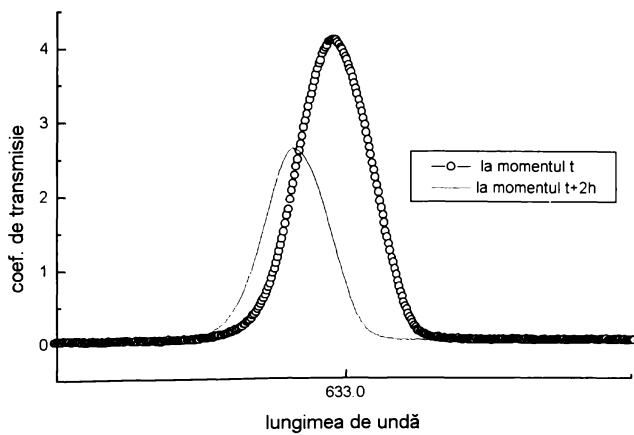


Fig5.41 Înregistrarea spectrului de difuzie la momente diferite

6 CONCLUZII

Lucrarea de față, constituie o extindere a unui contract de cercetare științifică, încheiat cu Ministerul Cercetării și Tehnologiei, și dezvoltă câteva metode de investigație ale unor efecte magnetooptice, în vederea caracterizării mai bune a ferofluidelor. Informațiile furnizate de măsurătorile efectuate vor servi producătorului de lichide magnetice pentru îmbunătățirea calității materialelor, cât și utilizatorului acestor materiale pentru diverse aplicații.

În lucrare, autorul a urmărit cauzele efectelor magnetooptice, și pornind de la mai multe teorii existente, a încercat aplicabilitatea acestora pentru caracterizarea lichidelor studiate.

În vederea calculului anizotropiei constantei dielectrice, ce este răspunzătoare de efectele magnetooptice în cazul unei soluții conținând particule orientate, autorul a trebuit să calculeze polarizația electrică. Pentru calculul polarizației electrice, este necesară determinarea câmpului electric în interiorul și exteriorul particulelor de formă sferică și de elipsoid de revoluție [6], aceste două cazuri au fost adoptate pentru aglomerările de particule.

Aceste relații au fost folosite, în capitolele teoretice 2 și 3, pentru modelarea fenomenelor magnetooptice ale lichidelor magnetice. Capitolul 1 dorește să explice anizotropia fenomenelor optice pornind de la anizotropia geometrică a lanțurilor coloidale. Autorul a efectuat în capitolul 1 calculul coeficienților de depolarizare geometrice, pornind de la relațiile lui Maxwell, pentru a fi folosiți ulterior, în vederea modelării structurării particulelor coloidale, obținând relația (1.47) (pag3-15).

În capitolul 2, folosind expresia coeficientului de depolarizare, autorul a refăcut calculul lui Taketomi referitor la teoria efectului de birefrință, (pag16-21) obținând relația pentru unghiul de defazaj. În plus înlocuind valorile pentru permitivitatea magnetitei și surfactantului, grosimea cuvei, raportul dintre volumul hidrodinamic și magnetic Φ , lungimea de undă și valoarea câmpului aplicat, autorul a obținut valoarea numărului de particule dintr-un lanț (pag22), prin metode numerice.

În teoria elaborată de Taketomi [5], acesta consideră lanțurile de particule ce se orientează în câmp ca fiind la baza efectelor magnetooptice ale lichidelor magnetice. Articole ca cel al lui Zubarev [97] și Bacri [100] arată că particulele se orientează la câmpuri foarte mici, după care efectul de aglomerare este cel ce cauzează efectele magnetooptice. În capitolul 2 autorul folosește teoria aglomerărilor a lui Zubarev [97], pentru calculul coeficientului de

depolarizare, în ipoteza că toate lanțurile sunt aliniată în direcția câmpului, ipoteză verificată experimental de autor prin măsurători de microscopie optică. Din figurile 2.3, 2.4, 2.5 se observă că condiția ca energia de atracție dipol-dipol să fie mai mare decât cea termică, $\epsilon > 1$, este ca grosimea surfactantului să nu depășească 0.1nm, iar diferența dintre diametrul fizic și magnetic să fie de 0.7nm. Acest lucru confirmă rezultatele din capitolul de rezultate experimentale, unde se observă că lichidele studiate nu se aglomerează, deoarece aceste condiții la lichidele studiate nu sunt îndeplinite. Distanța dintre particule este prea mare, particulele sunt prea depărtate pentru ca interacțiunea să fie suficient de mare ca să țină particulele adunate. (pag24-28) Un aspect neluat în considerare este distribuția particulelor în lichidul magnetic fără câmp aplicat, adică lichidul nu este monodispers. Acest lucru ar duce la explicarea efectelor și în cazul în care energia de interacțiune dipol-dipol este mai mare ca energia termică, deoarece acesta este calculat cu valoarea medie a distanței interparticule.

Tot legat de calculul numărului mediu de particule ce se aglomerează într-un lanț, autorul arată în capitolul 2, că în relația acestuia trebuie luată în calcul doar fracțiunea de particule cu volum mai mare decât un volum limită, volum pentru care interacțiunea de tip dipol-dipol magnetic este egală cu energia termică. (pag28-31).

Forma Langevin a curbelor experimentale de birefrință (fig5.7), este conformă cu teoria prezentată la capitolul 2. Din curbele de birefrință autorul a dedus numărul de particule din lanțul mediu, la diverse valori de câmp, prin metode numerice.

Totodată autorul a observat că lichidele considerate nu se aglomerează semnificativ, adică numărul mediu de particule calculat este aproape de 1 (fig5.8), fapt confirmat și de experimentele de dicroism, din care s-a calculat de asemenea valoarea numărului de particule din lanțul mediu, funcție de câmpul aplicat.

Folosind teoria interacțiunii dintre radiația electromagnetică și materie autorul a calculat, în capitolul 2, secțiunea eficace de împrăștiere (2.56) și a folosit această relație pentru calculul dicroismului. Autorul a refăcut calculul pentru teoria dicroismului în lumina ipotezelor adoptate de Taketomi [5]. Conform teoriei, secțiunea eficace de interacțiune câmp electromagnetic-nanoparticulă (prin polarizarea acesteia) scade cu creșterea câmpului magnetic, pentru direcția de polarizare a luminii perpendiculară pe câmpul aplicat. Datorită faptului că secțiunea eficace este la exponentul coeficientului de absorbție cu semnul minus, coeficientul de transmisie pe această direcție crește cu câmpul și vice versa pentru cealaltă polarizare. Autorul a verificat aceste rezultate și experimental pe lotul de lichide studiate.

În plus autorul a folosit datele experimentale de dicroism și a calculat coeficientul de depolarizare al lanțului mediu. Folosind expresia coeficientului de depolarizare, autorul a calculat excentricitatea, e , a elipsei lanțului. Prin metode numerice autorul a calculat apoi valoarea numărului mediu de particule dintr-un lanț (pag100).

Autorul concluzionează pe marginea curbelor experimentale și pe baza informațiilor obținute de la producătorul de lichide magnetice, că la diluarea lichidelor magnetice, o parte din stratul de surfactant se poate desprinde de pe particule și astfel permite atracția acestora și formarea de aglutinări, chiar în lipsa câmpului magnetic, stricându-se astfel echilibrul dintre surfactant și lichidul de bază. Gradul de dispersare al surfactantului în lichidul de bază depinde de natura surfactantului și de legăturile dintre surfactant și lichidul de bază, respectiv surfactant și particula coloidală.

În cazul lichidului pe bază de DOS, particulele coloidale sunt înconjurate de un strat dublu de surfactant. Stratul primar legat de particulele coloidale, este format din acid oleic, pe când stratul secundar este format din poli-izobutilen-succin-anhidridă (PIBSA). Macromoleculile de PIBSA formează mai multe bucle, stratul secundar de surfactant fiind astfel adsorbit la suprafața stratului primar. Datorită acestor bucle, există mai multe legături de tip Van der Waals între o macromoleculă de PIBSA și stratul de surfactant primar, astfel că desprinderea surfactantului secundar în urma diluării lichidului magnetic (prin adăugarea unei cantități de lichid de bază pur, fără adaos de surfactant liber) este practic inexistentă la acest lichid. Autorul, din curbele experimentale, ce urmăresc teoria de orientare, concluzionează că acest lichid nu se aglomerează, numărul mediu de particule calculat din aceste curbe fiind aproximativ 1. La scăderea câmpului magnetic, se observă (fig5.1) că curba de dicroism, ($t_{\perp} - t_{\parallel}$), urmărește curba obținută la creșterea câmpului magnetic, o nouă dovadă a faptului că aceste aglomerări de particule nu se formează. (lipsa histerezei). Dacă ar exista aglomerări, acestea nu s-ar desface imediat și acest lucru ar duce la histereza curbelor de dicroism.

La lichidul pe bază de butanol (BUT), prin diluție este posibilă desorbția parțială a acidului dodecil-benzen-sulfonic DBS, de pe stratul de stabilizant primar (acid oleic). Astfel dispersia particulelor coloidale magnetice în lichidul de bază (butanol) se înrăutățește datorită solubilității reduse a acidului oleic în butanol. În aceste condiții forțele Van der Waals care se stabilesc între lanțurile de hidrocarbură ale acidului oleic chemisorbit, sunt mai puternice decât cele dintre lanțul de hidrocarbură ale acidului oleic și catena hidrocarbonată a butanolului. Acest fenomen are ca urmare formarea lanțurilor de particule. Autorul demonstrează că formarea lanțurilor se manifestă prin scăderea valorii dicroismului și apoi

creșterea acestuia. La scăderea câmpului curba de dicroism nu urmărește curba de la urcare deoarece lanțurile nu se rup imediat (fig5.2). Cele două curbe de dicroism se întâlnesc la ruperea totală a lanțurilor. În funcție de aceste considerente se interpretează și restul curbelor.

Un caz deosebit este cel al lichidului Tr1050 (fig5.3), la care la lungimile undă relativ mici (600nm) curba de întoarcere a factorului de transmisie (H_{scade}), este **dedesubtul** curbei la urcare, iar la celelate lungimi de undă mai mari 700, respectiv 750, se îndepărtează tot mai mult (fig 5.4 și 5.5) **deasupra** curbei de urcare. Acest fenomen este interpretat de autor, în condițiile aceluiași fenomen fizic (condiții de câmp identice), ca fiind la limita de validitate a ipotezelor teoriei, adică faptul că lanțurile formate au dimensiuni mult inferioare lungimii de undă. Curbele nu se întâlnesc la scăderea inducției la zero datorită faptului că aglomerările nu se rup în întregime.

Se observă că singurul lichid a cărui comportament diferă de cel calculat teoretic este cel de tip LM TRo (fig5.19), adică cu lichid de bază ulei de transformator cu stabilizant oleină tehnică. În acest caz curbele factorului de transmisie scad. Autorul arată că în cazul acestui lichid calculul numărului de particule nu este corespunzător (fig5.20), deoarece teoria nu este concepută cu considerarea efectelor de difuzie și difracție ce apar în cazul lichidelor ce se aglomerează puternic.

Concluzia referitoare la lichidele studiate, este că acestea în general nu se aglomerează. Acest lucru poate fi verificat comparând energia de interacțiune dintre particule cu energia de agitație termică.

În cazul lichidelor studiate, energia de interacțiune poate fi considerată energie de interacțiune de tip dipol-dipol magnetic. Acest lucru este posibil deoarece particulele magnetice sunt învelite de un surfactant, ce previne apropierea particulelor la distanțe la care interacțiunea Van der Waals devine semnificativă (distanța între particule de ordinul 4nm, egală cu diferența dintre diametrul hidrodinamic și cel fizic al particulelor).

Dacă nu ar exista surfactant, particulele ar putea ajunge în contact fizic și energia Van der Waals ar fi cea responsabilă de interacțiunea dintre particule.

În cazurile studiate, autorul arată că, particulele magnetice, cu un diametru fizic de aproximativ 8nm, având un moment magnetic mic (proporțional cu volumul acestora) au energia de interacțiune mai mică decât energia de agitație termică la temperatura camerei. Din acest motiv rezultatele obținute au arătat că numărul mediu de particule dintr-un lanț este aproximativ 1.

Din datele de birefrință și dicroism se poate face diferența între lanțuri de diferite lungimi, având coeficienți de depolarizare diferiți. Autorul arată că, deoarece din expresia unghiului de defazaj din cazul birefrinței, se obține numărul de particule per lanț, mai exact câte momente magnetice ale unor sfere sunt aliniate în direcția câmpului, nu se pot obține date despre coeficientul de depolarizare, adică despre forma aglomerării, pot exista spre exemplu, k momente magnetice aglomerate, dar care nu sunt dispuse neapărat liniar. Din expresia dicroismului se obțin informații despre coeficientul de depolarizare, iar din sistemul obținut astfel, se poate deduce numărul de particule din cilindrul considerat atât pe lățime cât și pe lungime.

În paragraful 2.3, autorul a refăcut calculul teoretic al lui Perenboom și Jansen [85] referitor la teoria efectului Faraday al lichidelor magnetice, fără a putea verifica practic rezultatele teoretice din cauza lipsei unui laser stabilizat. (pag44-50).

În capitolul 4, autorul a realizat o instalație experimentală pentru măsurarea efectelor magnetooptice și a obținut rezultate în concordanță cu teoria pentru lichidele studiate. Datorită unor probleme de stabilitate ale laserului cu He-Ne utilizat și din lipsa unui laser polarizat, autorul a trebuit să găsească o modalitate pentru a putea lucra în lumină polarizată cu laserul utilizat. Mai exact, autorul a încercat mai multe lasere, de la diverși producători și a constatat o instabilitate a polarizării fasciculului, adică laserii nefiind stabiliți, modurile longitudinale defilau pe curba de câștig a mediului laser. Devreme ce modurile adiacente sunt polarizate la 90 de grade, apare la defilarea modurilor, pe lângă modificarea de intensitate și o modificare a planului de polarizare. Astfel la lucrul în lumină polarizată, se proiectează această radiație pe direcția primului polarizor.

Autorul observă, că în urma metodei descrise (pag73-74) instabilitatea scade dar, pentru măsurători, ar trebui aduse îmbunătățiri suplimentare.

În acest sens, față de sistemul de bază, autorul a folosit un polarizor în plus, un divizor de fascicul, după primul polarizor și un al doilea fotodetector. S-a înregistrat pe două canale semnalul de la cei doi fotodetectori și după cum se observă din relațiile de la pagina 72, autorul s-a așteptat să elimine mare parte din efectul instabilității laserului asupra semnalului util.

Partea remanentă a zgomotului dat de laser, este datorată faptului că cei doi fotodetectori nu sunt perfect liniari și nici măcar identic neliniari (autorul a presupus inițial acest lucru).

Nedisponând de o sursă etalon de intensitate, autorul a realizat o calibrare originală a unei lămpi spectrale, bazată pe legea lui Malus. Ideea folosită de autor, s-a bazat pe etalonarea fotodectoarelor, în funcție de semnalul obținut, punct cu punct, la o rotație a polarizorului cu 180 grade, într-un montaj cu un polarizor și un analizor și a fitat curbele obținute după legea lui Malus. Din compararea expresiilor analitice ale curbilor, au rezulat două concluzii. Una a dus la îmbunătățirea raportului semnal zgomot prin reglarea nivelului de zero, iar cea de-a doua a sugerat o nouă îmbunătățire de principiu. Deoarece detectori împerechiați sunt greu de găsit, autorul a adoptat o variantă cu un detector, ce păstrează avantajele măsurării cu două canale și elimină neîmperecherea detectorilor. (pag77)

Autorul sugerează și o altă metodă, însă de această dată neverificată practic, pentru a obține un raport semnal-zgomot mult îmbunătățit, și anume fitarea detectorilor după legea lui Malus și creerea unei tabele cu diferențele răspunsului acestora la același semnal de referință. La măsurători valoarea corectată a valorii măsurate va avea eliminată atât neliniaritatea cât și neîmperecherea acestora.

Autorul pornind de la dorința de elucidare a altor efecte optice, ce concură cu efectele magnetooptice dorite și de la cazul unui lichid, ce nu se comportă corespunzător cu teoria și modelul adoptat, concepe un montaj experimental pentru obținerea unui spectru de difuzie pe direcția înainte și la 90 grade (pag92).

Autorul a observat că lichidele magnetice studiate pot fi clasificate în două categorii relativ la dependența coeficientului de transmisie cu câmpul magnetic pentru raza ordinară. La anumite lichide coeficientul de transmisie crește monoton cu câmpul magnetic (fig3a), iar la celelalte (fig3b) crește, apoi descrește cu câmpul. Prima categorie este formată din lichidele care nu se aglomerează, nici chiar în prezența unui câmp magnetic puternic. Cealaltă categorie este cea a lichidelor care formează lanțuri lungi în prezența unui anumit câmp magnetic. Pornind de la imposibilitatea de a explica satisfăcător efectele magnetooptice ale lichidelor ce se aglomerează puternic (de exemplu Tr153), autorul a considerat necesară considerarea mai multor fenomene concurente la efectele magnetooptice și a încercat să explice pe baza acestor considerente neconcordanța cu teoria, în cazul ipotezelor simplificatoare din Cap2. Pornind de la teoria electromagnetică a difuziei, autorul a recalculat secțiunea eficace de împrăștiere, în ipoteza interacției de tip dipol electric și a obținut expresia factorului de transmisie corespunzătoare efectelor considerate. Pentru astfel de lichide trebuie luată în considerare și difuzia Raileigh. adică nu se poate calcula numărul mediu de particule dintr-un lanț din formula dicroismului folosind datele experimentale. Acest calcul poate fi aplicat cu succes

numai pentru lichidele fără aglomerări semnificative din punct de vedere al difuziei Rayleigh.

La lichidele ce se aglomerează puternic, se poate calcula numărul de particule ce se aglomerează dintr-un lanț din formula lui Zubarev (2.28). Din calculele făcute de autor, acesta deduce că pentru aglomerări cu dimensiuni sub lungimea de undă a radiației folosite, termenul de difuzie Rayleigh, scade cu λ^{-3} (3.19), în timp ce termenul de absorbție este dependent de λ^{-1} (3.24). În cazul cel mai frecvent, al lichidelor bune cu aglomerări puține, difuzia Rayleigh este minimă. Independența de λ a difuziei, apare doar la aglomerări de sute de nm, la lichide ca de exemplu Tr153, care prezintă scădere pronunțată a dicroismului în câmp. Aceasta s-ar putea explica prin aglomerarea particulelor și trecerea din zona de difuzie $\lambda \gg d$ în zona $\lambda \approx d$ (fig.3.3), unde termenul de difuzie trece din dependența cu $\lambda^{-3} \rightarrow \lambda^{-2} \rightarrow \lambda^{-1} \rightarrow \lambda$ —Ct. Acest termen de difuzie (3.19) este cu semn opus în expresia factorului de transmisie față de termenul dat de absorbție (3.24), adică în loc să crească, va scădea.

Dacă pentru $\lambda \ll d$ predomină absorbția (porțiunea AB fig.3.4) și difuzia este neglijabilă, cu apropierea de punctul $\lambda \approx d$ devine dominantă difuzia (BC) care crește. Din această cauză apare o scădere pe porțiunea (BC), odată cu creșterea câmpului. La măsurătorile de dicroism pornirea curbelor din puncte diferite, la B=0, pentru polarizarea perpendiculară și paralelă a luminii incidente, poate fi cauzată de o anizotropie cristalină pe direcția momentului magnetic al magnetitei.

Autorul concluzionează că în spectrele de absorbție obținute la lichidele ce se aglomerează puternic, ar trebui ca în domeniul lungimilor de undă mai mici, comparabile cu lungimea lanțurilor să apară o scădere suplimentară a coeficientului de transmisie. O reprezentare calitativă a fenomenului este redată în figura (fig.3.5), unde se observă că în ipoteza că la început nu avem câmp magnetic aplicat și spectrul ar fi o linie paralelă la axa lungimilor de undă, adică neglijând celelalte fenomene ce duc la absorbție, cu creșterea câmpului, adică odată cu formarea lanțurilor de lungimi comparabile cu λ , spectrele se curbează. Cu cât lanțurile cresc curbura se extinde și spre lungimi de undă mai mari, unde până lanțurile nu erau suficient de mari $d \ll \lambda$, termenul de difuzie cu λ^{-4} nu apare. Din spectrele de absorbție comparând curbura graficelor cu și fără câmp aplicat, din diferența acestora se poate evalua contribuția difuziei la coeficientul de transmisie. Cu creșterea lungimii de undă factorul de transmisie dat de absorbție crește, iar cel dat de difuzie scade. În acest fel se apropie unul de celălalt, iar transmisia se apropie de unitate. Comparând aceste considerații cu spectrele obținute se observă că curbura spectrelor este aceeași, ca atare se poate concluziona că lichidele nu se aglomerează, efectul difuziei fiind neglijabil la aceste

lichide. Spectrele ridicate (figurile 5.23, 26, 28, 30, 32) au aceeași curbă la diferite câmpuri aplicate.

Datorită dimensiunilor mici a particulelor magnetice, la aglomerarea acestora pot apare modificări în structura de benzi energetice. Când scade dimensiunea particulei, banda de conducție dispare și apar nivele energetice discrete, odată ce distanța între acestea trece de energia de agitație termică. Acest efect nu ar fi posibil dacă particulele ar fi cu simetrie sferică. În acest caz nivelurile ar fi degenerate. Mici neregularități pot ridica degenerarea, majoritatea electronilor de pe stări din jurul energiei Fermi, au numere cuantice mari și sunt foarte sensibile la perturbații. Datorită faptului că forma particulelor nu poate fi controlată cu precizie în procesul de fabricație, rezultă o distribuție statistică a formei particulelor, ce duce în final la o distribuție a nivelurilor și distanțelor dintre acestea. Autorul folosind teoria lui Efros [105], a aproximăției energiei perechilor electron-gol cu energia cinetică a acestora, a calculat (pag 66) valoarea deplasării benzilor de energie, corespunzător cu dispersia particulelor, calculată din curbele de magnetizare cu teoria lui Chantrell [103] și a obținut $\Delta E = 0.132$.

Autorul calculează și pentru ipoteza formării excitonilor deplasarea benzilor energetice și obține $\Delta E = 0.38 \text{ eV}$. Din păcate nu s-a reușit să se acopere domeniul spectral de interes, adică radiații cu energii în jurul 0.75 eV (1654 nm), posibilitățile monocromatorului fiind limitate la 0.95 eV (1300 nm) și astfel nu s-a reușit să se verifice care din cele două ipoteze este cea valabilă.

În capitolul 5, autorul a realizat un studiu comparativ al spectrelor în vederea alegerii domeniului spectral de lucru pentru separarea diverselor mecanisme ce apar în paralel (găsirea domeniului spectral unde un anumit efect este minim), acest lucru având importanță deosebită pentru dezvoltarea de aplicații, deoarece efectele de dicroism sau birefrință pot fi nedorite în anumite cazuri, iar în altele se dorește maximizarea unuia dintre cele două, la lungimile de undă folosite de aplicație. Spre exemplu în cazul construcției de modatoare magnetooptice pentru uzul pe fibre optice este importantă investigarea lichidelor în domeniul IR apropiat și alegerea lichidului cu comportare optimă la lungimea de undă adoptată.

Autorul a observat următoarele în domeniul vizibil:

1. Dintre ferofluidurile studiate, pentanolul 140 Gs , prezintă cel mai scăzut dicroism și cea mai bună transmisie, fapt care îl recomandă pentru aplicații în domeniul modulării magnetooptice, la lungimi de undă apropiate de 725 nm .

2. Tendința sistematică de scădere a dicroismului dincolo de 775nm recomandă extinderea studiului în domeniu infraroșu.

3. Existența unor benzi spectrale în care dicroismul scade simțitor, recomandă metoda utilizată de noi la studiul sistematic al dependenței acestuia de concentrație și de lungimea de undă pentru o clasă mai largă de ferofluide.

4. Dependența dicroismului de câmp independent de variația cu lungimea de undă impune observația că scăderea acestuia sub valoarea de saturație diminuează suplimentar dicroismul.

5. Dependența dicroismului la saturație de concentrație, precum și creșterea dicroismului cu inducția câmpului sugerează, în virtutea concluziilor teoretice subliniate în capitolul 3, extinderea studiilor de dicroism în vederea obținerii de informații privitoare la mecanismele de formare a lanțurilor, precum și la dependența dimensiunilor medii ale acestora de concentrație și de câmp.

Autorul a conceput dispozitivul experimental de spectroscopie pe lichide magnetice cu diverse surse spectrale (pag78).

De asemenea autorul a realizat achiziția măsurandului și comanda cu calculatorul a parametrilor experimentului, cât și prelucrarea numerică a datelor experimentale.

În lucrare autorul a studiat influența concentrației particulelor coloidale asupra efectelor magnetooptice (pag110-116), și a comparat efectul de birefrință și dicroism în vederea corelării rezultatelor experimentale cu teoria și verificării validității modelelor.

Autorul a încercat studiul influenței altor mecanisme asupra rezultatelor experimentale de dicroism, birefrință și spectre pe baza unui calcul teoretic (cap3) și să dea explicații la unele neconcordanțe ale experimentului cu teoria în lumina acestor considerații suplimentare (pag67-69).

În vederea interpretării rezultatelor autorul a realizat prelucrarea numerică a măsurandului achiziționat și extragerea informațiilor din semnalul achiziționat (fitarea curbilor, filtrarea Fourier a datelor, rezolvarea ecuațiilor transcendente, etc.).

Perspectivile de aplicare ale rezultatelor sunt în primul rând în industrie, de către producătorul de lichide magnetice, cât și de către industria constructoare de dispozitive magnetooptice. Metodele de investigare pot fi aplicate în biologie și chimie pentru studiul efectelor magnetooptice, electrooptice și optice în general. cum ar fi dicroismul circular, birefrința, dicroismul liniar, efectul Raman, dicroismul circular Raman etc.

Lucrarea prezintă deschide perspective de cercetare în domeniul lichidelor magnetice pe plan local, până în prezent neefectuându-se astfel de investigații în acest centru de cercetare. În acest fel, prezenta teză de doctorat aduce unele contribuții la dezvoltarea tehnicilor de investigare a materialelor.

Lista bibliografică

1. I. ANTON, I. de SABATA, L. VEKAS: "Proprietăți și Aplicații ale Lichidelor Magnetice" în "Tehnologii, Calitate, Mașini, Materiale" Vol.1, Red. V. Buzatu et al., Ed. Tehnică, 1987
2. D. BICA, L. VEKAS: "Preparation and Properties of a Series of Alcohol Based Magnetic Fluids", *Magneto-hydrodynamics*, Vol.30, 194-196(1994);
3. D. BICA: "Preparation of Magnetic Fluids for Various Applications", *Rom.Repts.Phys.*, Vol.47, No.3-5, 265-272(1995);
4. S. TAKETOMI: "The Magneto-optics of Magnetic Fluids: Principles and applications", *Magnetic Fluids and Powders--New Technological Materials*, European Advanced Course of UNESCO Minsk, USSR, 20-31 May 1991;
5. S. TAKETOMI: *Magnetic Fluids Anomalous Pseudo Cotton Mouton Effect*, Japan, vol 22, nr 7, 1983
6. L. D. LANDAU, E. M. LIFSCHITZ: "Electrodinamica Mediilor Continue", Ed. Tehnică, Buc., 1974
7. D. SPOREA: *Circuite Optoelectronice*, ed. Militară, 1986
8. V. SOFONEA: "Interacțiuni Colective în Fluide Magnetice", teză de doctorat, Uni. Buc. Fac. Fizică, 1995
9. R. V. MEHTA: *Experimental Possibilitz to Detect Aggregates in Magnetic Fluids By Magneto-optical Methods*, *JMM*, 39, 1983
10. V. SOFONEA, D. BICA, R. PERZYNSKY, et al.: "Magneto-optical Investigations on Microstructural Processes in Magnetic Fluids", *Rom.Repts.Phys.*, Vol.47, No.3-5, 307-318(1995)
11. J. K. VASSILIOU: *Magnetic and Optical Properties of γ -Fe₂O₃ nanocrystals*, *J. Appl. Phys.*, 73, May 1993
12. S. TAKETOMI, *Experimental and Theoretical Investigations on Agglomeration of Magnetic Colloidal Particles in Magnetic Fluids*, *Journal of the Physical Society of Japan* 60, 1991.
13. J. J. J. JANSEN, *Magneto - Optical Phenomena in Magnetic Fluids: the Influence of orientation of Anisotropic Scatterers*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 81, 1989.
14. D. VINCENT: *Contribution a L'Etude Magnetique et Dielectrique de Ferrofluides dans la Bande 0.1-20Ghz*, Uni. Saint Etienne, 1995.
15. M. BORN, *Principles of Optics*, 3-rd edition, Pergamon Press, Oxford, 1965.
16. G. S. LANDSBERG, *Optica*, Ed. Tehnică, Buc., 1958.
17. A. N. ZAIDEL, *Tehnica și Practica Spectroscopiei*, ed. Științifică și Enciclopedică, Buc., 1984.
18. A. YARIV, *Quantum Electronics*, Wiley and Sons, New York, 1975.
19. D. GORSE, *Etude d'une Gelation Physique Cas de la Transition Sol-Gel dans la Gelatine*, teză de doctorat, Universitatea Pirre et Marie Curie Paris, disciplina fizică, 1982.
20. S. ROATH, *Biological and Biomedical Aspects of Magnetic Fluids Tehnology*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 122, 1993.
21. J. D. JACKSON, *Electrodinamica Clasică*, ed. Tehnică, vol I și II, Buc., 1991.
22. Y. PADLER, *The Design of Experiments to Find Optimal Conditions*, Ed. Mir, Moscow., 1975
23. A. BUTUCELEA, *Tehnici Noi în Spectroscopie*, Ed. Științifică, Buc., 1984
24. *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, Mc. Graw Hill, New York, 1964
25. M. DIETRICH, *Light Transmission Optics*, Bell Lab. Series, New York, 1972
26. S. BERTHIER, *Optique des Milieux Composites*, ed. Polytechnica, Paris, 1993.
27. I. VLAD, *Prelucrarea Optică a Informației*, ed. Academiei, București 1993.
28. P. DODOC, *Teoria și Construcția Aparatelor Optice*, ed. Tehnică, Buc., 1989.
29. S. TAKETOMI, *The magneto-optics of magnetic fluids: Principles and applications*, Matsumoto Yushi-Seiyaku Co. Ltd., Yao city, Osaka, Japan
30. S. TAKETOMI, *Magneto-optical Effects of Magnetic Fluid*, *Journal of Physical society of Japan*, Vol 56, nr 9, Sept. 1987
31. S. TAKETOMI, *Magnetic Field Sensor Using an Anomalous Pseudo-Cotton Mouton Effect of Magnetic Fluid Thin Film*, *Proceedings of the 3rd Sensor Symposium*, Minsk, 1983
32. S. TAKETOMI, *Temperature and Concentration Dependence of Magnetic Birefringence of Magnetic Fluids*, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol 59, nr 7, 1990.
33. J. BACRI, *Optical Properties of Ferrofluids: Vorticity and Viscoelastic Measurements*, 1st South America Advanced School on Magnetic Fluids, Goiania, Brasil, Oct. 1993
34. J. BACRI *Transient Magnetic Birefringence in crossed fields*, Uni. Pierre et Marie Curie, Paris, France
35. L. LANDAU et E. LIFSCHITZ: *Mecanica Quantique*, Ed. Mir Moscou 1966
36. A. KLIMOV : *Nuclear Physics and Nuclear Reactors*, Ed. Mir Moscow, 1975

- 37.V. DOLOCAN :Fenomene de Tunelare și Aplicații, Ed.Științifică și Enciclopedică, Buc., 1989
38. C. NICOLAU și colectiv:Rezonanța Paramagnetică Electronică, Ed. Tehnică București 1966
39. Analyticum: VEB deutscher Verlag für Grundstoffindustrie , Leipzig, 1981
- 40.T.I. CREȚU: Fizica , Elemente de Fizica Atomului și Moleculei, Fizica corpului solid, ed. IPB, 1981
41. E. LUCA, M.CHIRIAC: Analiza Structurală prin Metode Fizice Vol.1 și 2, Ed. Academiei, Buc., 1985
42. I.URSU: Rezonanța Electronică de Spin, Ed. Academiei, 1965
43. D.A.VANGHELI: RMN și biologia, ed. IPT, 1987
44. H. WEDEKIND: Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie und Laserexperimente am System W(100)/H bei tiefen Temperaturen unter Ultrahochvacuum, Dissertation , Hannover, 1987
45. U. WOLF: Laserspektroskopische Untersuchungen zur Pradissoziation der IIIa-VII-Verbindungen durch Tuneffekt, Dissertation, Hannover 1987
46. J. FISCHER: Lasererzeugte Plasmen als radiometrische Transfernormale und ihre Kalibrierung mit den Elektronenspeicherring BESSY als Strahlungsnormal im bereich von 7nm bis 100nm., Dissertation, Berlin 1985
47. S. TAKETOMI et al: Quantum Size Effects in Light Absorbtion Spectra of Magnetite Fine Particles Dispersed in Magnetic Fluids, Journal of the Physical Society of Japan, Vol 60, N10, Oct. 1991
48. S. TAKETOMI et al: Field Dependence of Magnetic Birefringence of Magnetic Fluid in Low Magnetic Field Region, Journal of the Physical Society of Japan, Vol 59, N9, Sept. 1990
49. S. TAKETOMI et al.: Dynamical Properties of Magneto-Optical Effect in Magnetic Fluid Thin Films, J.Appl.Phys. 64(10), 15 Nov. 1988.
50. O. BREVET, J.MONIN: Effet Magneto-optique Longitudinal des Ferrofluides, J. Optics, Paris, 1988
- 51.J.C. BACRI: Optical Properties of Ferrofluids, 1st South America Advanced School on Magnetic Fluids, Goiana, Brasil, 25-29 Oct. 1993
52. P.C.SCHOLTEN: The Origin of Magnetic Birefringence and Dicroism in Magnetic Fluids, Transactions on Magnetics, V16, nr. 2, 1980
53. TAEG KWON: Rheo-Optical Study of Magnetic Particle Orientation under External Fields, Colloids and Surfaces, 4, 1993
54. A.N.ZAIDEL, Tehnica și Practica Spectroscopiei, ed. Șt. și Enc., Buc. 1984
55. I.SPÂNULESCU: Fizica Straturilor Subțiri și Aplicațiile Acestora, ed.Șt., Buc., 1975
56. L.D.BARON: Molecular Light Scattering and Optical Activity, Cambridge, 1982
57. Yu. PADLER: The Design of Experiments to Find Optimal Conditions, Mir, Moscow, 1975
58. E. POP, L. Toma: Metode Numerice în Prelucrarea Semnalelor VI și V2, ed. Facla, 1986
59. Y.H. HWANG: Small-Angle Light Scattering Study of Quasi-two Dimensional Structures of Magnetic Particles, Journal of Colloids and Surfaces, 80,1993
- 60.G. STOLOJARU: Prelucrarea Numerică a Semnalului Vocal, ed. Militară, Buc,1986
61. I. ȘABAC: Matematici Speciale, ed. Didactică, Buc., 1981
62. T. CREȚU, G. CONE: Fizica, IPB, 1981
63. G.A.CORN: Mathematical Handbook for Scientists and Engineers, McGraw-Hill, New York, 1968
64. P.KITTEL: Magnetooptische Reflexion von Silber bei Interbandanregung, Dissertation, Braunschweig, 1982.
65. G.LAVAL: Physique, ecole Politechnique, Paris, 1982
- 66.STERIAN: Transmisia Optică a Informației, VI,2, ed. Tehnică Buc., 1981
67. C.F.HAYES: Observation of Magnetically Induced Polarization in a Ferrofluid, Journal of Colloid and Interface Science, V60, 3, 1977
68. TARASOV: Bases Physiques de l'Electronique Quantique, Mir, Moscow, 1979
69. H. W. DAVIES: Magneto-Optic Effects in ferrofluids, J. Phys. D, 13, 1980
70. Ș. GÂRLAȘU: Prelucrarea în Timp Real a Semnalelor Fizice, ed.Scrisul Românesc, Buc. 1978
71. P.C.BEHOLTEN: Magnetic Birefringence of Ferrofluids, J. Phys. D, L231, 1980
72. L.LANDAU: Mecanica Cuantică, ed. Tehnică, Buc, 1965
73. V.DOICARU: Laseri cu Semiconductori și Aplicații, ed. Tehnică Buc.,1978
74. R. HILBORN: Chaos and Nonlinear Dynamics, Oxford, 1994
75. R.MASSART: Ferrofluides Ioniques Aqueux: Elaboration, Proprietes Magnetiques et Magneto-optiques, Uni. Pierre et Marie Curie, Lab. Physicochimie Inorganique
76. D.LARIONESCU: Metode Numerice, ed. Tehnică, Buc., 1989
77. J.F.GOUYET: Physique et Structures Fractales, ed. Masson, Paris,1992
78. D.STAUFFER: Perkolationstheorie, ed. VCH, Weinheim, 1995

79. Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, ed. N. Holland, Amsterdam, 1979
80. D.R.BATES: Quantum Theory, V1, V2, Academic Press, 1962
81. W. REED: Anisotropic Aggregates as the Origin of Magnetically Induced Dichroism in Ferrofluids, J. Appl. Phys., 59, 1986
82. C.KITTEL: Introduction to Solid State Physics, Wiley and Sons, New York, 1971
83. H.P MYERS: Introductory Solid State Physics, ed. Taylor and Francis, New York, 1990
84. ABU-SAFIA: Temperature Dependence of Birefringence and Dichroism in Magnetic Fluids, JMMM, 87, 1990.
85. J.PERENBOOM: Magneto-optical Phenomena in Magnetic Fluids: The Influence of Orientation of Anisotropic Scatterers, JMMM 81, 1989, 14-24.
86. YINGTIAN PAN: An Effective Correction to the Theoretical Curve of Magnetobirefringence of Magnetic Fluid, J. Appl. Phys, 71, April 1992.
87. L.OSVATH, Spectrometrie Laser, referat susținut în cadrul pregătirii pentru doctorat la Departamentul MEO, Fac. ETC, Univ. "Politehnica" Timișoara, 1997
88. L.OSVATH et al, Studiul Influenței Câmpului Magnetic Asupra Spectrelor de Transmisie ale Lichidelor Magnetice. Efecte magnetooptice transversale în lichide magnetice, Sesiune de comunicări Oradea, 1997
89. L.OSVATH et al, Studiul Experimental al Efectelor Magnetooptice Transversale pe O Serie de Lichide Magnetice, Zilele Academice Timișene ,ediția5-a 22-24 Mai 1997
90. V. SOCOLIUC, M.RAȘA, L. OSVATH, Influența Câmpului Magnetic Asupra Spectrelor de Transmisie ale Unor Lichide Magnetice, Zilele Academice Timișene, ediția5-a 22-24 Mai 1997
91. M.RAȘA, L.OSVATH, V.SOCOLIUC: Stand Experimental Pentru Studiul Efectelor Magnetooptice ale Lichidelor Magnetice, Zilele academice timișene, ediția5-a 22-24 Mai 1997
92. J.PERENBOOM et al, Electronic Properties of Small Particles, Phzs.Reports, 78 (1981), 173
92. M. RAȘA, L. OSVATH, V. SOCOLIUC "Investigation of Double Layer Surfactant Ferrofluids from Birefringence Measurements", trimisă spre publicare la Analele Universității de Vest.
93. I.M.POPESCU: Fizica, EDP, Buc., 1982
94. R. KUBO: Electronic Properties of Metallic Tini Particles, J. phys. Soc. of Japan, V17, N6, 1962
95. R.P.DEVATY Possibility of Observing Quantum Size effects in the Electromagnetic Spectrum of Small metallic Particles, Phzs. rev. B, V32, N4, 1985
96. F.ABELES: Optical Properties of Solids, ed. North Holland, Amsterdam, 1972
97. A. YU. ZUBAREV: Theory of Physical Properties of magnetic Liquids with Chain Aggregates, JETF, 107(5), 1995
98. J. C. BACRI: Generation de la Seconde Harmonique dans les Ferrofluides, lab. Acoustique et Optique de la matiere condense, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris
99. J.C.BACRI: Ferrofluid Viscometer: Transient Magnetic Birefringence in Crossed Fields, JMMM, 123, 1993
100. J.C.BACRI: Magnetic Transient Birefringence of Ferrofluids: Particle Size Determination, J.Physique, 48, 1987
101. Q. ZHANG: A theoretical Consideration of the dielectric Behaviors of Ferrofluid Subjected to a Magnetic Field, J. Appl. Phys., 76, 1995
102. YA. FRENKEL: The Kinetic Theory of Liquids, ed. Dover, New York, 1955
103. R.W.CHANTRELL: Measurements of Particle Size Distribution Parameters in Ferrofluids, IEEE Transactions on Magnetism, Vol. Mag-14, Nr. 5, Sept. 1978
104. X. ZHANG: Solid State Comm. , 39 , 189, 1981
105. A.L.EFROS: Sov. Phys.- Semicond., 16, 772, 1982