



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS
FAKULTĀTE

Viesturs Šints

MAGNĒTISKO ŠĶIDRUMU TERMOFORĒZE PORAINĀ VIDĒ, ATKARĪBĀ NO VIRSMAKTĪVĀS VIELAS KONCENTRĀCIJAS UN TEMPERATŪRAS

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas nozarē
Apakšnozare: siltumfizika un molekulārā fizika

Rīga, 2020

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes
Fizikas institūtā
laika posmā no 2014. gada līdz 2020. gadam

Darbs sastāv no ievada, astoņām nodaļām, nobeiguma, literatūras saraksta, diviem pielikumiem.

Darba forma: disertācija fizikas un astronomijas nozarē, siltumfizikas un molekulārās fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: Dr. habil. phys. Elmārs Blūms

Darba recenzenti:

1. Dr.habil.phys., prof. Andrejs Cēbers, Latvijas Universitātē;
2. Prof. Mikhail S. Krakov, Baltkrievijas Nacionālā tehniskā universitātē;
3. Prof. Konstantin I. Morozov, Technion-IIT, Izraēla.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2020. gada 18. decembrī plkst. 15:00 Latvijas Universitātes Fizikas un astronomijas zinātnes nozares specializētās promocijas padomes atklātajā sēdē attālināti.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

LU fizikas un astronomijas zinātņu nozares promocijas
padomes priekšsēdētājs _____/Andrejs Cēbers
promocijas padomes sekretāre _____/Annija Stūrmane

©Latvijas Universitāte, 2020
©Viesturs Šints, 2020
ISBN 978-9934-18-621-9

Anotācija

Disertācijā izklāstīti eksperimentālu pētījumu rezultāti, kas apskata neizotermiskus magnētisku koloīdu masas pārnese procesus un ar šiem procesiem saistītus koloīdu raksturlielumus. Pētījumu uzmanības centrā ir papildus virsmaktīvās vielas pievienošanas ietekme uz ar virsmaktīvo vielu stabilizētu koloīdu termoforēzi un fizikālajiem raksturlielumiem, kā arī koloīdu masas pārnese koeficientu atkarība no temperatūras. Koloīdu termoforēze un masas pārnese tikusi pētīta gan brīvā šķīdumā, gan porainā vidē. Šo divu metožu salīdzinājums ir trešais no centrālajiem šī darba pētījumu aspektiem. Papildus tam, ticis izmeklēts arī ārēja magnētiska lauka iespaids uz magnētisko šķīdumu termoforēzi un masas difūziju. Pētījumos porainā vidē, mērījumu veikšanai tikušas izmantotas koloidālo nanodaļiņu magnētiskās īpašības, kas padarījušas iespējamās mērījumu metodes, kas nav pieejamas nemagnētisku koloīdu izpētē - proti, vibrējošu paraugu magnetometriju. Masas pārnese procesi brīvā šķīdumā tikuši veikti ar uzspiestās Releja izkliedes metodi. Vēl citas mērījumu metodes tikušas izmantotas tālākā šķīdumu raksturošanā un mērījumu rezultātu salīdzinājumam starp vairākām metodēm. Iegūtie rezultāti demonstrē Sorē koeficienta samazināšanos temperatūras un papildus virsmaktīvās vielas daudzuma ietekmē. Porainā slānī, šis samazinājums var novest pie negatīvām Sorē koeficienta vērtībām, kas iezīmē pāreju koloidālo daļiņu uzvedībā, no termofobas uz termofilu. Ir tikusi atklāta neparasta magnētiskā šķīduma viskozitātes atkarība no pievienotā papildus virsmaktīvās vielas daudzuma. Gūts eksperimentāls apstiprinājums modelim, kas apraksta ārēja magnētiskā lauka ietekmi uz Sorē un masas difūzijas koeficientiem.

Saturs

1	Ievads	5
1.1	Tēmas aktualitāte un pētījuma novitāte	5
1.2	Darba mērķis, uzdevumi un pierādāmā tēze	6
1.2.1	Darba mērķis	6
1.2.2	Darba uzdevumi	6
1.2.3	Pierādāmā tēze	7
1.3	Pētījuma metožu raksturojums	7
1.4	Publikācijas un konferences, kurās aprobēti darba rezultāti	7
1.4.1	Ar disertācijas pētījumiem saistītās autora publikācijas	7
1.4.2	Konferences, kurās aprobēti disertācijas rezultāti . .	7
2	Darba izklāsts	9
2.1	Literatūras apskats un teorētiskie priekšstati	9
2.2	Pētnieciskās metodes	11
2.2.1	Mērījumi porainā vidē	11
2.2.2	Uzspiestā Releja izkliede	14
2.2.3	Vibrējošā parauga magnetometrija	15
2.2.4	Dinamiskā gaismas izkliede	15
2.2.5	Viskozitātes mērījumi	15
2.2.6	Pētījumā izmantotie magnētiskie šķidrums	15
2.3	Rezultāti	16
2.3.1	Viskozitātes mērījumi	16
2.4	Rezultātu interpretācija un diskusija	24
3	Secinājumi	27

Ievads

1.1 Tēmas aktualitāte un pētījuma novitāte

Disertācijā atspoguļoto pētījumu tēma ir magnētisko šķidrumu termiski ierosināta masas pārnese un tās, kā arī saistītu magnētisko šķidrumu parametru atkarība no virsmaktīvās vielas daudzuma, temperatūras un šķiduma mijiedarbības ar porainu vidi. Magnētiskie šķidrums ir koloīdi, kuru cieto fāzi veido viena domēna magnētiskas nanodaļiņas[1]. Šie koloīdi saistīti ar termiskiem pielietojumiem gan vēsturiski (skalruņu dzesēšana), gan aktuālā perspektīvā (Saules[2] un elektroķīmiskās[3] enerģijas ieguve, elektronisku ierīču dzesēšana[4]). Koloīdālu daļiņu plūsma temperatūras gradienta ietekmē - termoforēze, analogs termodifūzijai molekulāros šķidrums - ir process bez vispārēji pieņemta teorētiska skaidrojuma[5], kas padara šo pētījumu virzienu interesantu šīs fizikālās parādības izpratnes kontekstā.

Magnētisko šķidrumu koloidālo stabilitāti apdraud ne tikai Van der Vālsa spēki, bet arī dipolu magnētiskā mijiedarbība. Metodes koloidālās stabilitātes nodrošināšanai iekļauj stabilizāciju ar virsmaktīvo vielu, kuras molekulas tiek adsorbētas uz daļiņu virsmas un novērš to aglomerāciju, un jonisku stabilizāciju (stabilizācija ar lādiņu uz daļiņu virsmas). Pastāv arī citrātu magnētiskie šķidrums: daļiņu lādētā virsma var piesaistīt garas molekulas. Disertācijā apskatītajos pētījumos uzmanības centrā ir ar virsmaktīvo vielu stabilizēti magnētiskie šķidrums (veikti eksperimenti arī ar citrātu šķidrums). Tās fundamentālās nozīmes koloīda struktūrā dēļ, virsmaktīvās vielas daudzuma ietekme uz ar virsmaktīvo vielu stabilizētu koloīdu parametriem ir būtiska magnētisko šķidrumu tehnoloģijas un sintēzes kontekstā.

Poraina vide koloīdu termoforēzes kontekstā ir interesanta gan saistībā ar termogravitācijas separāciju[6] un ar to saistītiem industriāliem un vides procesiem[7], gan kā eksperimentāla vide[8]. Īpašs potenciāls porainai videi kā eksperimentālai sistēmai ir magnētisku koloīdu neizotermiskos apstākļos izpētē, kas saistīts ar šādas vides lomu termomagnētiskas konvekcijas apspiešanā[9].

Ir parādīts, ka magnētisko šķidrumu termoforēzē porainas vides slānī koloidālo daļiņu termiski ierosināta pārnese ievērojami samazinās[10]; pētījuma autori novērojumus saistījuši ar virsmaktīvās vielas un porainās vides mijiedarbību. Šī eksperimentālā novērojuma izpratne iepriekš minēto apsvērumu kontekstā ir galvenā motivācijām pētīt virsmaktīvās vielas ietekmi uz magnētisko nanodaļiņu pārnesei porainā vidē. Eksperimentālo rezultātu nesakritība ar teorētiskajiem paredzējumiem liek secināt, ka minēto apstākļu - porainas vides klātbūtnes, temperatūras gradienta un virsmaktīvās vielas mijiedarbības ar citiem koloīda elementiem vai poraino vidi - ietekme uz magnētisko šķidrumu termoforēzi nav pietiekami izprasta. Iespēja variēt ar virsmaktīvo vielu stabilizētu magnētisko šķidrumu īpašībām plašā intervālā ļautu pielāgot tos konkrētiem pielietojumiem, kā šobrīd tiek darīts ar joniski stabilizētiem magnētiskajiem šķidrumiem[11][12].

1.2 Darba mērķis, uzdevumi un pierādāmā tēze

1.2.1 Darba mērķis

Izpētīt virsmaktīvās vielas daudzuma, porainas vides, temperatūras un ārēja magnētiskā lauka ietekmi uz magnētisko šķidrumu (MŠ) termoforēzi, kā arī ar to saistītajiem MŠ raksturlielumiem un procesiem.

1.2.2 Darba uzdevumi

1. Izpētīt MŠ viskozitāti un daļiņu izmērus pie vairākām virsmaktīvās vielas koncentrācijas un temperatūras vērtībām; secināt vai un kāda ir sakarība starp šiem parametriem
2. Izpētīt temperatūras un virsmaktīvās vielas daudzuma ietekmi uz MŠ termoforētisku un difūzu pārnesei; novērot porainas vides ietekmi uz MŠ termoforēzi un difūziju
3. Aprakstīt temperatūras un virsmaktīvās vielas daudzuma ietekmi uz MŠ nesējšķidruma termoosmozi; izvērtēt šo ietekmi termoforēzes rezultātu kontekstā
4. Noteikt vai poraina vide ietekmē MŠ masas difūzijas un termoforēzes procesu atkarību no ārēja magnētiskā lauka

1.2.3 Pierādāmā tēze

Virsmaktīvās vielas daudzums ietekmē koloidālu nanodaļiņu termoforētisku masas pārnesei un, porainā vidē, maina šīs pārneses virzienu, kā arī maina koloidu struktūru, raksturlielumus un šo raksturlielumu atkarību no temperatūras.

1.3 Pētījuma metožu raksturojums

Darbā apskatīti pamatā eksperimentālu pētījumu rezultāti. Pielietotās eksperimentālās izpētes metodes iedalāmas trīs kategorijās. Pirmā no tām sastāv no metodēm, ar kurām pētīta masas pārnese porainā vidē. Šajā kategorijā ietilpst divas eksperimentālās iekārtas, kas izveidotas Latvijas Universitātes Fizikas institūtā. Otrā kategoriju veido uzspiestās Releja izkliedes iekārtas LU Fizikas institūtā un Sorbonnas Universitāšu *Laboratoire PHENIX* Parīzē, Francijā. Ar šīm iekārtām pētīta masas pārnese brīvā šķidrumā. Trešajā kategorijā ietilpst eksperimentālās iekārtas, kas izmantotas šķidrumu raksturošanai un īpašību mērīšanai. Pētījumos izmantotā matemātiskā analīze iekļauj eksistējošu teorētisku modeļu pielāgošanu pētījumu vajadzībām.

1.4 Publikācijas un konferences, kurās aprobēti darba rezultāti

1.4.1 Ar disertācijas pētījumiem saistītās autora publikācijas

1. *Experimental research of surfaced nanoparticle thermal transport in a porous medium* V. Sints, E. Blums, G. Kronkalns, K. Erglis, M. M. Maiorov. **International Journal of Heat and Mass Transfer** Vol. 125 (2018), p.[580]-588 (publikācija Q1 žurnālā)
2. *Diffusive and thermodiffusive transfer of magnetic nanoparticles in porous media* Viesturs Sints, Elmars Blums, Michail Maiorov, Gunars Kronkalns. **European Physical Journal E** Vol. 38, N 5 (2015), Article number: 35, p.[1]-8

1.4.2 Konferences, kurās aprobēti disertācijas rezultāti

1. 07.07.2019-12.07.2019 Francija, Parīze, dalība konferencē "International Conference on Magnetic Fluids 2019" ar ziņojumu "Effect

- of surfactant amount on surfaced ferrofluid thermophoresis” / Viesturs Sints, Mitradeep Sarkar, Jesse Riedl, Gilles Demouchy, Régine Perzynski, Emmanuelle Dubois, Gunars Kronkalns, Elmars Blums
2. 10.09.2018-14.09.2018, Lielbritānija, Londona, dalība konferencē 13th International Meeting on Thermodiffusion ar stenda referātu ”Effect of surfactant thermal transport on surfaced nanoparticle thermophoresis in a porous medium” / Viesturs Sints, Mitradeep Sarkar, Jesse Riedl, Gilles Demouchy, Régine Perzynski, Emmanuelle Dubois, Peteris Mekss, Gunars Kronkalns, Elmars Blums
 3. 18.06.2017-23.06.2017, Itālija, Florence, dalība konferencē European Student Colloid Conference ar stenda referātu ”Thermophoretic nanocolloid transport in porous environment” / Viesturs Sints, Elmars Blums
 4. 30.05.2016-03.06.2016, Spānija, Madride, dalība konferencē “12th International Meeting on Thermodiffusion” ar stenda referātu “Experimental research of thermal transport of surfaced nanoparticles in a porous medium” / Viesturs Sints, Elmars Blums, Gunars Kronkalns and Michail M. Maiorov
 5. 24.08.2015-26.08.2015, Tallina, Igaunija, dalība konferencē “7th Baltic Heat Transfer Conference” ar referātu “Temperature driven surfaced colloidal particle transfer in a porous environment” / Viesturs Sints, Elmars Blums, Gunars Kronkalns, Mikhail M. Maiorov
 6. 10.06.2015-12.06.2015, Latvija, Rīga, dalība konferencē “EuroNanoForum 2015” ar stenda referātu “Thermal transport of lyophilized nanoparticles in porous media” / V. Sints, E. Blums, M. Maiorov, G. Kronkalns
 7. 16.06.2014-20.06.2014, Latvija, Rīga, dalība konferencē 9th International PAMIR Conference on Fundamental and Applied Magneto-hydrodynamics ar stenda referātu “Experimental investigation of magnetic nanoparticle transfer within a porous medium and under influence of a magnetic field” / Viesturs Sints, Elmars Blums, Mikhail Maiorov, Gunars Kronkalns, Oksana Petricenko
 8. 02.06.2014-06.06.2014, Francija, Bajonna, dalība konferencē “11th International Conference on Thermodifusion IMT-11” ar stenda referātu “Diffusive and thermodiffusive transfer of magnetic nanoparticles in porous media” / Viesturs Sints, Elmars Blums, Mikhail Maiorov and Gunars Kronkalns

Darba izklāsts

2.1 Literatūras apskats un teorētiskie priekšstati

Masas un enerģijas pārnese procesi magnētiskajos šķidrums šeit apskatīti nelīdzsvara termodinamikas kontekstā. Koloidālā sistēmā šķīdinātāja, daļiņu un siltuma plūsmas aprakstāmas ar vienādojumu sistēmu, kā ķīmisko potenciālu un proporcionalitātes koeficientu reizinājumu kombinācija [13][14]. Magnētiskajos šķidrums masas pārnese krusta efektu ieguldījumus siltuma pārnēsē (Dufūra efektu un konvektīvo entalpijas transportu) to nelielā apjoma dēļ var ignorēt [15], iegūstot vienādojumu sistēmu nesējšķidrums un daļiņu masas plūsmai spiediena, daļiņu koncentrācijas un temperatūras gradientu ietekmē:

$$\begin{cases} \vec{J}_{fluid} &= \alpha_{11} \nabla p + \alpha_{12} \nabla c + \alpha_{13} \frac{\nabla T}{T} \\ \vec{J}_{particles} &= \alpha_{21} \nabla p + \alpha_{22} \nabla c + \alpha_{23} \frac{\nabla T}{T} \end{cases} \quad (2.1)$$

kur c apzīmē koloidālo daļiņu masas koncentrāciju. Daļiņu plūsmu to koncentrācijas un temperatūras gradientu ietekmē raksturo, attiecīgi, masas difūzijas un termodifūzijas koeficienti. Izsakot daļiņu plūsmu šo gradientu ietekmē:

$$\vec{J}_{particles} = -D_m \nabla c - F(c) D_T \nabla T \quad (2.2)$$

Izsakot $F(c)$ kā $F(c) = c(1-c)$ [16] un pieņemot $c(1-c) \approx c_0(1-c_0)$, kur c_0 ir daļiņu sākotnējā koncentrācija, stacionārā stāvoklī, kur $\vec{J}_{particles} = 0$, daļiņu koncentrācijas gradients ir

$$\nabla c = \frac{D_T}{D_m} c_0 (1 - c_0) \nabla T \quad (2.3)$$

Attiecība

$$\frac{D_T}{D_m} = S_T \quad (2.4)$$

Definē Sorē koeficientu S_T , kas tiek izmantots daļiņu pārnese temperatūras gradienta ietekmē raksturošanai. Koloīdālās sistēmās šo procesu dēvē par termoforēzi. Koloīdu termoforēzei nav vispārēji pieņemtas teorētiskas interpretācijas[17], tomēr vairums pazīstamāko teorētisko modeļu norāda uz mikroskopiskiem procesiem slānī ap koloīdālajām daļiņām[5], saistot termoforēzi ar mazāku daļiņu slīdes ātrumu ap koloīdālo daļiņu[18], virsmas spraigumu[19][20], entalpijas pārpalikumu[21] vai citām fizikālām parādībām.

Sorē koeficienta atkarības no temperatūras aprakstam disertācijā izmantots empīriskais Jakopiņi - Piacas modelis[22]:

$$S_T(T) = S_T^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{T^* - T}{T_0}\right) \right] \quad (2.5)$$

kur S_T^∞ ir Sorē koeficienta augšējā robeža pie augstām temperatūrām, T^* ir temperatūra, pie kuras S_T maina zīmi un parametrs T_0 raksturo S_T temperatūras atkarības apjomu. Modelis sākotnēji izstrādāts proteīnu šķīdumu termoforēzes aprakstam, bet vēlāk veiksmīgi izmantots dažādās sistēmās, kā polimēri ūdens šķīdumā[23] un lādētas nanodaļiņas[24].

Porainā vidē sagaidāma masas difūzijas koeficienta samazināšanās, kas saistīta ar daļiņu veiktā ceļa pieaugumu salīdzinot ar efektīvo pārvietojumu - šo pieaugumu raksturo vides līkumainība[8]. Nav sagaidāms, ka vides līkumainība ietekmētu Sorē koeficientu, dēļ proporcionāla iespaids uz masas un termodifūzijas koeficientiem. Literatūrā aprakstīta Sorē koeficienta samazināšanās porainā vidē, kas saistīta ar šķīduma adsorbciju porainajā vidē[25]. Tikusi novērota arī ievērojama magnētisko šķīdumu Sorē koeficienta samazināšanās porainā vidē[10].

No reoloģijas viedokļa, magnētiskie šķīdumi apskatāmi kā stipri atšķaidīta vai vidēji koncentrēta suspensija[26]. Ar virsmaktīvās vielas molekulu slāni ap daļiņām var būt saistīta viskozitātes samazināšanās lubrikācijas rezultātā, ko rada šī slāņa kustība pret nanodaļiņām. Dinamiskās viskozitātes η atkarību no temperatūras var aprakstīt ar Arēniusa sakarību formā

$$\eta = \eta_\infty \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

kur E_a ir aktivācijas enerģija un R - gāzu konstante.

Magnētisko šķīdumu struktūra - viena domēna magnētiskas nanodaļiņas, kas suspendētas nesējšķīdumā - nosaka arī tā magnētiskās īpašības. Ārēja magnētiskā lauka klātbūtne orientē daļiņu magnētiskos momentus, bet bez lauka magnētisko momentu orientāciju nosaka termiskās fluktuācijas. Rezultējošo magnētisko šķīdumu magnetizācijas atkarību no

magnētiskā lauka dēvē par superparamagnētismu. Magnētisko šķidrumu magnetizāciju apraksta Lanžavēna sakarība formā:

$$M(H) = M_d \int_{m_1}^{m_2} f(m) \left[\coth \left(\mu_0 \frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_0 m H} \right] dm \quad (2.7)$$

kur M_d is magnētiskā materiāla piesātinājuma magnetizācija, m ir nodaļņas magnētiskais moments un $f(m)$ ir sadalījuma funkcija daļiņu izmēriem un, līdz ar to, dipolu magnētiskajiem momentiem, bet m_1 un m_2 ir apakšējā un augšējā robeža daļiņu momenta vērtībām.

Ārējā magnētiskajā laukā, kas paralēls daļiņu koncentrācijas gradientam, to masas difūzijas koeficientu nosaka galvenokārt daļiņu sadalījuma rezultātā radusies lauka nehomogenitāte [27] un difūzijas koeficients tad aprēķināms kā:

$$D_{m(H),\parallel} = D_{m,B=0} \left(1 + \frac{\gamma_M L^2(\xi)}{1 + \gamma_M L'(\xi)} \right) \quad (2.8)$$

kur γ_M ir dipola - dipola mijiedarbības parametrs:

$$\gamma_M = \phi_0 M_d \frac{\mu_0 m}{k_B T} \quad (2.9)$$

Lauks, kas perpendikulārs daļiņu koncentrācijas gradientam, masas pārneses koeficientu ietekmē caur daļiņu magnētisko mijiedarbību. Tad D_m aprēķināms kā (parametrs λ aprakstīts literatūras avotā [28]):

$$D_{m(H),\perp} = D_{m,B=0} \left(1 - \frac{\lambda \gamma_M L^2(\xi)}{1 + \lambda \gamma_M L'(\xi)} \right) \quad (2.10)$$

2.2 Pētnieciskās metodes

2.2.1 Mērījumi porainā vidē

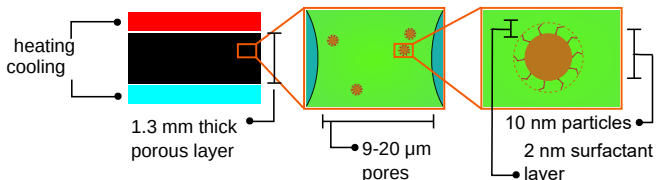
Porainā vide

Kā poraina vide eksperimentālajā darbībā izmantots plakans cilindrisks slānis, ko veido desmit filtrpapīra sloksnes, kas saspīestas kopā, veidojot nepārtrauktu porainu vidi ar biezumu $a = 1.5 \text{ mm}$. Izmantots VWR Grade 410 filtrpapīrs, kura izvēlēti raksturlielumi doti tabulā 2.1.

Noteikts, ka materiāla porozitāte ir $\varepsilon = 0.328$. Termoosmozes mērījumos, kas aprakstīti šīs apakšnodaļas turpinājumā, izmērīts, ka slāņa caurlaidība ir $K = 1.09 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$. Filtrpapīra materiāls ir ķīmiski inerts pret visām izmantotajām ķīmikālījām. Aprēķināts, ka Releja skaitlis porainajā slānī ir pietiekami zems, lai konvektīvā stabilitāte būtu nodrošināta.

biezums δ_{filter}	0.15	mm
minimālais poras izmērs $d_{pore,min}$	9	μm
maksimālais poras izmērs $d_{pore,max}$	20	μm

Tabula 2.1: Poraino slāni veidojošā filtrpapīra raksturlielumi



Att. 2.1: Termoforēzes eksperimentālās iekārtas shematisks attēlojums

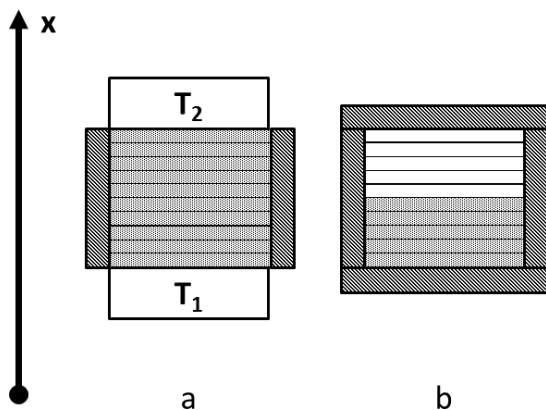
Termoforēzes un masas difūzijas porainā vidē eksperimentālā iekārta

Termoforēzes eksperimentālo iekārtu veido aprakstītais porainais slānis ar diametru 67 mm , kuru no visām pusēm iekļauj masas necaurlaidīgas sienas. Sānu sienas ir siltuma necaurlaidīgas, augšējo un apakšējo sienu temperatūra tiek kontrolēta ar termostatēta ūdens cirkulāciju. Iekārta ilustrēta attēlā 2.1.

Eksperimenti tiek veikti, ar magnētisko šķidrumu piesātinātu slāni 24 h pakļaujot temperatūras gradientam (augšējās sienas temperatūra $T = 60^{\circ}\text{C}$ un apakšējās $T = 20^{\circ}\text{C}$). Pēc tam poraino slāni veidojošās sloksnes tiek atrautas cita no citas un magnētisko daļiņu koncentrācija tajos tiek mērīta ar šīs nodaļas turpinājumā aprakstīto vibrējošā parauga magnetometriju. Daļiņu koncentrācijas mērījumiem tikuši salīdzināti divi slāņa paraugu ņemšanas veidi - izgriezta sektora izžāvēšana un slāņa fragmenta izskalošana. Abu metožu rezultātiem novērota laba sakritība. Mērījumu precizitāte novērtēta kā 7 % no sākotnējās daļiņu koncentrācijas vērtības. Šis lielums iegūts no eksperimenta, kurā daļiņu koncentrācija mērīta bez porainā slāņa pakļaušanas temperatūras gradientam un kā galvenais kļūdu veidojošais faktors jāmin daļiņu koncentrācijas sadalījuma izmaiņas iekārtas uzpildes (slāņa saspiešanas) un atvēršanas (sloksņu atraušanas) laikā.

Eksperimentālā iekārta var tikt izmantota masas difūzijas porainā vidē mērījumiem, pusi no slāņiem piesātinot ar magnētisko šķidrumu un otru pusi ar magnētiskā šķidruma nesējšķidrumu (sk. attēlu 2.2). Šajā gadījumā augšējā un apakšējā sienā tiek turētas vienādā temperatūrā.

Masas difūzijas eksperimenti tiek izpildīti 2 un 4 stundas. Šo experi-



Att. 2.2: Porainā slāņa konfigurācijas termoforēzes (a) un difūzijas (b) experiments. Iekrāsotās sloksnes ir piesātinātas ar magnētisko šķidrumu

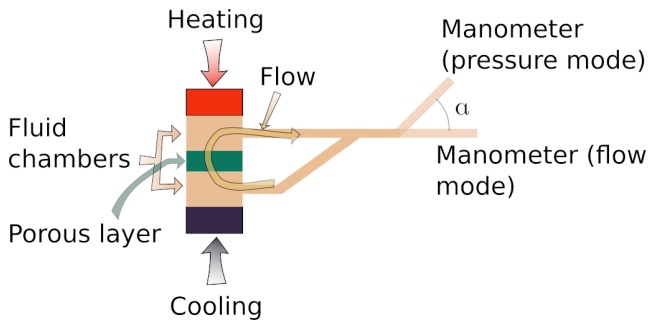
mentu kļūda novērtēta kā 15 % no rezultāta vērtības.

Termoosmozes eksperimentālā iekārta

Termoosmozes eksperimentālā iekārta sastāv no porainā slāņa ar diametru 15 mm , kas novietots starp diviem ar šķidrumu pildītiem tilpumiem. Izmantotais šķidrums ir magnētiskā šķidruma nesējšķidrums sajaukumā ar magnētiskajā šķidrumā izmantoto virsmaktīvo vielu. Tilpumi savienoti ar manometriem, kuri izliekti tā, lai zināmā attālumā no iekārtas atrastos vienādā augstumā. Pēc šī punkta, manometri var būt novietoti paralēli zemei, vai arī pacelti leņķī α . Iekārta attēlota att. 2.3.

Iekārtas konfigurācija ar paceltām manometra caurulēm tiek saukta par "spiediena režīmu" un konfigurācija ar nolaistām manometra caurulēm par "plūsmas režīmu". Vienīgais mērītais lielums termoosmozes eksperimentos ir šķidruma līmenis manometros, kas eksperimenta laikā tiek fotografēti, šķidruma līmenis tiek identificēts ar python rakstītu programmu.

Eksperimenta laikā ar termostatēta ūdens cirkulāciju tiek kontrolēta temperatūra tilpumu galos. Izotermiskos eksperimentos (apzīmējot apakšējās sienas temperatūru ar T_1 un augšējās ar T_2) $T_2 = T_1 = 40^\circ\text{C}$. Neizotermiskos eksperimentos pie $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ temperatūras ir $T_2 = 60^\circ\text{C}$ un $T_1 = 20^\circ\text{C}$. Pie temperatūru starpības $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ temperatūras ir vai nu $T_2 = 60^\circ\text{C}$ un $T_1 = 40^\circ\text{C}$, $T_2 = 50^\circ\text{C}$ un $T_1 = 30^\circ\text{C}$ vai $T_2 = 40^\circ\text{C}$ un $T_1 = 20^\circ\text{C}$. No iepriekšējiem eksperimentiem līdzīgās iekārtās[15] ir zināms, ka pie $T_2 = 60^\circ\text{C}$ un $T_1 = 20^\circ\text{C}$ temperatūras atšķirība starp porainā slāņa augšējām un apakšējām virsmām ir $\Delta T = 8^\circ\text{C}$. Mērījumu



Att. 2.3: Termoosmozes eksperimentālās iekārtas shematisks attēlojums. Manometra caurules ir novietotas vai nu plūsmas režīmā (paralēlas zemei) vai spiediena režīmā (paceltas leņķī α)

klūda ir novērtēta kā 20 % no noteiktās mērāmā koeficienta vērtības.

Apvienojot manometra režīmus un iespējamās temperatūru konfigurācijas, izdalāmi trīs eksperimentālie režīmi:

- izotermiski eksperimenti, kuros $\Delta T = 0$ un manometru caurules paceltas leņķī $\alpha = 30^\circ$
- neizotermiski spiediena eksperimenti, kuros tiek radīts temperatūras gradients un manometra caurules paceltas leņķī $\alpha = 30^\circ$
- neizotermiski plūsmas eksperimenti, kuros tiek radīts temperatūras gradients un manometra caurules ir paralēlas zemei

2.2.2 Uzspiestā Releja izkliede

Uzspiestā Releja izkliede ir mērījumu metode, kurā plānā šķidruma slānī ar gaismas avota palīdzību tiek radīts viendimensionāls temperatūras režģis. Šis režģis Sorē efekta rezultātā rada šķidrumā esošu daļiņu koncentrācijas periodisku modulāciju. Pārtraucot gaismas avota iedarbību uz šķidrumu, koncentrācijas modulācija uzsāk relaksāciju masas difūzijas rezultātā. Tādejādi, ar uzspiestās Releja izkļiedes tehniku iespējams noteikt koloīda Sorē un masas difūzijas koeficientus. Daļiņu koncentrācija tiek noteikta ar lāzera staru, būtībā mērot gaismas atstarošanas koeficienta modulāciju. Plašāks metodes apraksts ir dots literatūras avotā [12].

Disertācijā aprakstīti rezultāti, kas iegūti ar divām uzspiestās Releja izkļiedes iekārtām. Viena no tām atrodas LU Fizikas institūtā. Šajā iekārtā temperatūras modulācija tiek ierosināta ar 532 nm YAG lāzeru un temperatūra paraugā netiek kontrolēta. Otra iekārta atrodas *Laboratorie*

PHENIX, tajā temperatūras modulāciju rada 500 W Hg lampa un temperatūra tiek kontrolēta.

2.2.3 Vibrējošā parauga magnetometrija

Vibrējošā parauga magnetometrijas darbības principi ir aprakstīti literatūras avotā [29]. Šajā mērīšanas tehnikā paraugs, kam piemīt magnētiskas īpašības, tiek novietots starp uztvērējspolēm. Paraugs atrodas arī magnētiskajā laukā, kas tiek radīts ar elektromagnētu, un magnetizē paraugu. Tiek ierosināta parauga vibrācija. Saskaņā ar Faradeja likumu, magnetizētajam paraugam vibrējot, tiek ierosināta strāvas plūsma uztvērējspolēs. No tā iespējams noteikt parauga magnetizāciju.

Magnetizācijas atkarība no magnētiskā lauka var tikt izmantota magnētiskā šķidrums nanodaļiņu izmēru un koncentrācijas analīzei. Šī metode aprakstīta avotos [30] un [31]. Lai saistītu daļiņu magnētisko momentu (kas, savukārt, saistīts ar to izmēru), tiek izmantota sakarība 2.7.

Darbā izmantots magnetometrs Lake Shore Cryotronics Co. 7404 VSM, kas atrodas Latvijas Universitātes Fizikas institūtā.

2.2.4 Dinamiskā gaismas izkliede

Dinamiskā gaismas izkliede ir pētījumu metode, kurā tiek mērītas Brauna kustībai pakļautu daļiņu izkļiedētas gaismas fluktuācijas. Tādejādi iespējams noteikt daļiņu masas difūzijas koeficientu un hidrodinamisko izmēru.

Mērījumiem izmantots "Vasco DLS Particle analyser" dinamiskās gaismas izkļiedes aparāts, kas atrodas *Laboratorie PHENIX*. Aparāts ir piemērots mērījumiem stipri absorbējošos koloidālos šķīdumos.

2.2.5 Viskozitātes mērījumi

Viskozitātes mērījumi veikti ar reometru Anton Paar MCR 502, konusa - plāksnes režīmā, pie nepārtrauktas rotācijas. Izmantojot iekārtā iebūvēto Peltjē temperatūras kontroli, mērījumi tikuši veikti pie dažādām temperatūrām.

2.2.6 Pētījumā izmantotie magnētiskie šķidrums

Izmantoto magnētisko šķidrums raksturojums dots tabulā 2.2. Šķidrums df105, S-1 un U5 ir sintezēti LU Fizikas institūtā. To izgatavošanas tehnika (līdzizgulsnēšana ar centrifugēšanu līdz 7000 G izmēru izkļiedes samazināšanai) apskatīta [32], [33] un [34]. Šķidrums FF 13 - 04 izgatavots LU FMOF Magnētisku Mikstu Materiālu Laboratorijā, to izgatavošanas

tehnika (līdzizgulsnēšana un daļiņu noklāšana ar citrāta joniem) aprakstīta avotā [35].

MŠ	daļiņu materiāls	nesējšķidrums	stabilizācijas metode	virsmaktīvā viela
df-105	Fe_3O_4	tetradekāns	ar virsmaktīvo vielu	oleīnskābe
S-1		di-(2-etilheksil) sebacināts		oleīnskābe + laurīnskābe
U5		undekāns		oleīnskābe
FF 13 - 04	$\gamma-Fe_2O_3$	ūdens + citrāts	joniski	citrāts

Tabula 2.2: Darbā izmantoto magnētisko šķidrumu pārskats

Magnētisko šķidrumu izvēlēti parametri doti tabulā 2.3. Kā daļiņu izmērs norādīts magnētiskās fāzes izmērs, kas mērīts ar paraugu vibrācijas magnetometriju. Šādi tiek iegūts magnētiskās nanodaļiņas izmērs, kas darbā tiek saukts par magnētisko izmēru. Tas ir mazāks par daļiņas izmēru kopā ar tās virsmaktīvās vielas vai citrāta slāni.

MŠ	$\rho_p, \frac{kg}{m^3}$	$n_{p,v}, \%$	$n_{p,m}, \%$	daļiņas izmērs d, nm	
				vidējais	tilpuma vidējais
df-105	1.037e3	4,75	24.05	8.8	11.6
S-1	1.062e3	1,48	7.34	5.0	5.6
U5	0.965e3	4,00	21.76	8.7	11.4
FF 13 - 04	1.043e3	0,87	4.37	24.2	32.3

Tabula 2.3: Magnētisko šķidrumu fizikālie parametri

Darbā tiks lietots jēdziens “papildu virsmaktīvās vielas koncentrācija”. Ar to vienmēr domāta tilpuma koncentrācija surfaktantam, kas pievienots pēc MŠ sintēzes.

2.3 Rezultāti

2.3.1 Viskozitātes mērījumi

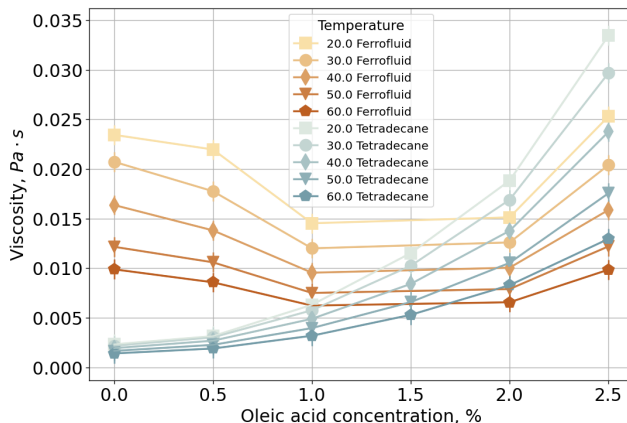
Tikusi pētīta viskozitāte magnētiskajam šķidrumam df105 un tā nesējšķidrumam tetradekānam, pievienojot abiem df105 izmantoto virsmaktīvo vielu, oleīnskābi. Mērījumi veikti pie dažādām temperatūrām. Veicot magnētiskā šķidruma bīdes sprieguma atkarības no bīdes ātruma mērījumus

$c_{OS,tilp.}, \%$	$E_a(TD), \frac{J}{mol}$	$E_a(MS), \frac{J}{mol}$
0.0	$1.0 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^4$
0.5	$1.0 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$
1.0	$1.3 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^4$
1.5	$1.5 \cdot 10^4$	n/a
2.0	$1.6 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^4$
2.5	$1.7 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$

Tabula 2.4: Aktivācijas enerģija E_a tetradekānam (TD) un magnētiskajam šķidrumam (MS) atkarībā no virsmaktīvās (OS - oleīnskābe) vielas koncentrācijas

pie visām izmantotajām oleīnskābes koncentrācijām un $T = 20^0C$, secināts, ka tās saista lineāra sakarība un šķidrums atbilst Ņūtona šķidruma pazīmēm.

Nesējšķidruma un magnētiskā šķidruma viskozitātes atkarība no virsmaktīvās vielas koncentrācijas dota att. 2.4.



Att. 2.4: Magnētiskā šķidruma df105 un tā nesējšķidruma tetradekāna viskozitāte atkarībā no papildu surfaktanta daudzuma pie temperatūrām starp 20^0C un 60^0C

Pieaugot temperatūrai, viskozitāte krītas gan nesējšķidrumam, gan magnētiskajam šķidrumam. Šo atkarību abos gadījumos var aprakstīt ar Arēnīusa vienādojumu, izmantojot sakarību 2.6. Iegūtās aktivācijas enerģijas vērtības aprakstītas tabulā 2.4.

<i>Colenskbe, tilp., %</i>	<i>dh, nm</i>
0.0	48
2.0	20

Tabula 2.5: Daļiņu hidrodinamiskais izmērs, mērīts ar dinamisko gaismas izkliedi pie $T = 20^{\circ}C$

OS konc.	0 %	1 %	2 %
$T, ^{\circ}C$	dh, nm		
22	16.6	19.4	14.3
40			15.1
45	15.8	16.1	
60	15.7		16.5
64		15.8	
85	14.7	16.1	15.6

Tabula 2.6: Daļiņu hidrodinamiskais izmērs, mērīts ar uzspiesto Releja izkliedi

Daļiņu izmērs un masas difūzijas koeficients

Daļiņu izmēra mērījumi paraugam df105, kas veikti ar dinamisko gaismas izkliedi apkopoti tabulā 2.5 un mērījumi ar uzspiesto Releja izkliedi apkopoti tabulā 2.6. Sakritība mērījumiem pie dažādām virsmaktīvās vielas koncentrācijas un temperatūras vērtībām ir laba, tomēr konstatēta vāja daļiņu aglomerācija pie $T = 20^{\circ}C$ un zemākajām oleīnskābes koncentrācijas vērtībām. Novērots, ka šādos apstākļos veidojas daļiņu aglomerāti, kas izjūk, pieaugot temperatūrai, papildu oleīnskābes koncentrācijai vai arī koloīdam tiekot pakļautam temperatūras gradientam (uzspiestajā Releja izklienē).

Izmantojot šādi iegūto vidējo daļiņas hidrodinamisko izmēru, kā arī nesējšķidruma viskozitāti, aprēķinātas masas difūzijas koeficienta vērtība kā funkcija no temperatūras. Rezultāti doti attēlā 2.5, kopā ar uzspiestās Releja izklienē D_m mērījumiem.

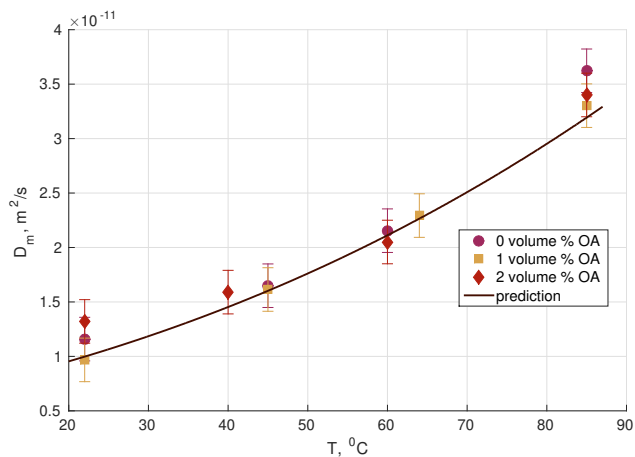
Tabulā 2.7 salīdzinātas D_m vērtības brīvā šķīdumā un porainā vidē. Brīvā šķīdumā D_m mērīts ar uzspiesto Releja izkliedi, bet porainā vidē - aprakstot daļiņu sadalījumu porainajā slānī ar formulu

$$C(X, \tau) = \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{\tau}} \right) \quad (2.11)$$

kur $X = \frac{x}{a}$, $C = \frac{c}{c_0} - 1$ (c apzīmē daļiņu koncentrāciju un c_0 daļiņu sākotnējo koncentrāciju katrā no desmit slāņiem), $\tau = \frac{D_m t}{a^2}$ un $a = \frac{\delta}{2}$, kur δ ir porainā slāņa biezums.

Termoforēze

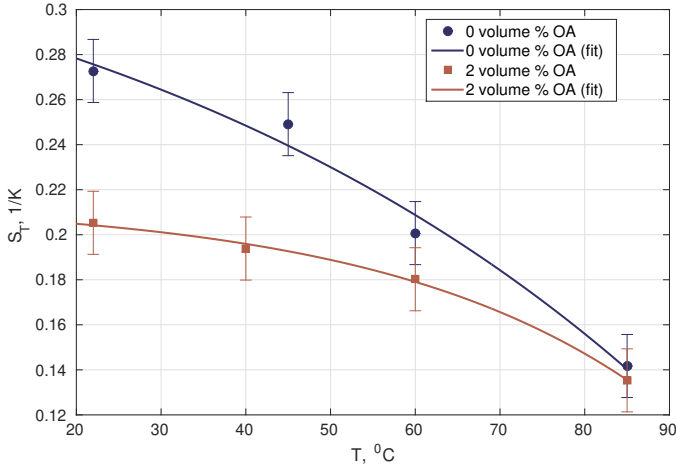
Daļiņu termoforēze brīvā šķīdumā mērīta ar uzspiesto Releja izkliedi. Sorē koeficients paraugam df105 ar 0% un 2% papildu surfaktanta koncentrāciju



Att. 2.5: Parauga df105 D_m kā temperatūras funkcija. Datu punkti atbilst mērījumiem ar uzspiesto Releja izkliedi

magn. šķidrums	$D_m, \text{m}^2/\text{s}(URI)$	$D_m, \text{m}^2/\text{s}(por s)$
df105	$1.86 \cdot 10^{-11}$	$1.56 \cdot 10^{-12}$
S-1	$0.41 \cdot 10^{-11}$	$0.06 \cdot 10^{-12}$
U5	$3.50 \cdot 10^{-11}$	$2.85 \cdot 10^{-12}$
FF1304	$1.34 \cdot 10^{-11}$	$3.71 \cdot 10^{-12}$

Tabula 2.7: Masas difūzijas koeficientu brīvā šķīdumā (URI - uzspiestā Releja izkliede) un porainā vidē salīdzinājums



Att. 2.6: Parauga df105 Sorē koeficients atkarībā no temperatūras, kopā ar vienādojuma 2.13 rezultātiem ar piemēlētiem parametriem

$c_{OS,tūlp.}, \%$	$S_{T,1}(URI), K^{-1}$	$S_{T,1}(por.vidē), K^{-1}$
df-105	0.15	0.048
S-1	0.20	0.006
U5	0.15	0.062
FF13-04	0.00	-0.030

Tabula 2.8: Sorē koeficients brīvā šķidrumā (URI) un porainā vidē

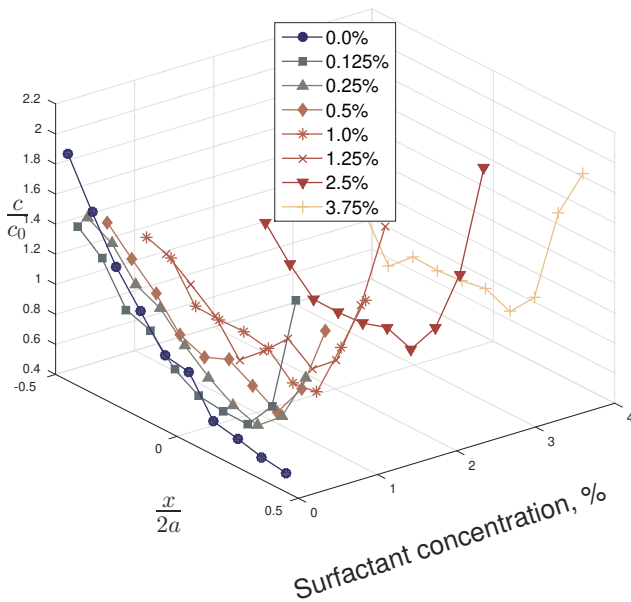
noteikts pie temperatūrām no 20⁰C līdz 85⁰C. Iegūtie rezultāti aprakstīti ar sakarību 2.13 un attēloti attēlā 2.6.

Ar uzspiesto Releja izkledi noteikts Sorē koeficients visiem disertācijā apskatītajiem magnētiskajiem šķidrumiem, bez temperatūras atkarības izpētes. Šie mērījumi salīdzināti ar S_T mērījumiem porainā vidē. Tajos daļiņu koncentrācijas sadalījums porainajā slānī aprakstīts ar vienādojumu

$$C(X) = \frac{k \exp(-kX)}{\sinh(k)} \quad (2.12)$$

kur $C = \frac{c}{c_0}$ un $k = \frac{S_T \Delta T}{2}$. Rezultāti apkopoti tabulā 2.8.

Magnētisko šķidrumu termoforēze porainā vidē pētīta pie dažādām virsmaktīvās vielas koncentrācijām. Daļiņu sadalījumi šajos eksperimentos doti attēlā 2.7.



Att. 2.7: Nanodaļiņu sadalījuma profili termoforēzes eksperimentos porainā vidē. Norādītās vērtības atbilst virsmaktīvās vielas koncentrācijai

Daļiņu sadalījuma profili aprakstīti ar divām sakarībām, kurās ņemta vērā Sorē koeficienta atkarība no temperatūras. Viena no tām balstīta uz Jakopīni - Piacas vienādojumu 2.13

$$S_T(T) = S_{T,1} [1 - \exp(\frac{T - T^*}{T_0})] \quad (2.13)$$

kas ir sakarības 2.5 modifikācija, ņemot vērā atšķirības starp modeļa, kāds tas oriģināli aprakstīts, un eksperimentālo rezultātu īpašībām - modeļa parametrs S_T^∞ , jeb augsto temperatūru S_T robeža, aizstāts ar $S_{T,1}$, kas raksturo, S_T vērtības, kas sasniedzamas pie zemākām temperatūrām; tāpat veikta zīmes nomaiņa eksponentes rādītājā, lai atspoguļotu S_T samazināšanos, pieaugot temperatūrai. Tad daļiņu sadalījumu slānī apraksta sakarība:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp[-S_{T,1}(X\Delta T - T_0 \exp[\frac{T_{X=0} + X\Delta T - T^*}{T_0}])]}{\int_{-1/2}^{1/2} \exp[-S_{T,1}(X\Delta T - T_0 \exp[\frac{T_{X=0} + X\Delta T - T^*}{T_0}])] dX} \quad (2.14)$$

Šāda pieeja rezultātu aprakstā tiek dēvēta par eksponenciālu. Otrs daļiņu sadalījuma apraksta veids balstīts Morozova piedāvātā modelī[18], kas ticis linearizēts, kā dēļ šī pieeja tiek dēvēta par lineāru. Tad daļiņu sadalījums ir:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp[-2(AX + BX^2)]}{\int_{-1/2}^{1/2} \exp[-2(AX + BX^2)] dX} \quad (2.15)$$

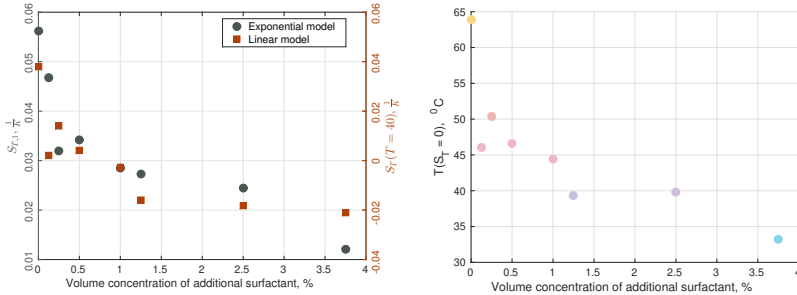
kur $A = S_{T,0} \frac{\Delta T}{2}$ un $B = \frac{dS_T}{dT} (\frac{\Delta T}{2})^2$.

Attēlā 2.8 parādīts salīdzināmu parametru pāris no abiem modeļiem, kas raksturo Sorē koeficientu - S_T vērtība pie zemām temperatūrām no Jakopīni - Piacas modeļa un S_T pie $T = 40^0C$ no linearizētā modeļa. Attēlā 2.9 parādīts parametrs T^* no eksponenciālā modeļa, kas apraksta temperatūru, pie kuras $S_T = 0$.

Termoosmoze

Termoosmozes eksperimentos apskatīta magnētiskā šķidrums df105 nesējšķidrums (tetradekāna) un virsmaktīvās vielas (oleīnskābes) šķidrums kustība caur porainu slāni. Šo eksperimentu motivācija ir interese par to rezultātiem termoforēzes eksperimentu kontekstā. Šķidrums plūsma eksperimentālās iekārtas manometrā tiek aprakstīta ar vienādojumu

$$\vec{j} = -\frac{K}{\nu} \nabla p + d_{T,eff} \rho \nabla T \quad (2.16)$$



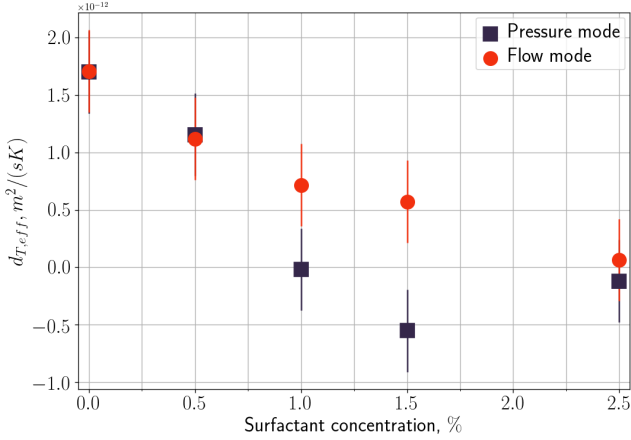
Att. 2.8: Koeficientu $S_T(T = 40^\circ\text{C})$ (lineārais modelis) and $S_{T,1}$ (augstā-neses virziena maiņas temperatūra kā sasniedzamā S_T vērtība, no eksponenciālā modeļa) atkarība no virsmaktīvās vielas koncentrācijas

kur $d_{T,eff}$ ir efektīvais termoosmotiskais koeficients, kas raksturo nesējšķidrums un virsmaktīvās vielas šķīduma kustību temperatūras gradienta ietekmē un ν ir kinemātiskā viskozitāte. Netiek sagaidīta $d_{T,eff}$ atkarība no viskozitātes. Koeficients $d_{T,eff}$ atkarībā no virsmaktīvās vielas koncentrācijas dots attēlā 2.10. Abi plūsmas režīmi shematiski parādīti attēlā 2.3 - "pressure mode", jeb spiediena režīmā, caurules, kas savienotas ar tilpumiem abās porainā slāņa pusēs, ir paceltas un darbojas kā manometri. "Flow mode", jeb plūsmas režīmā, caurules ir paralēlas zemei no punkta, kurā ar izliekumu nostādītas vienā augstumā. Tādejādi, šajā režīmā caurulēs neveidojas spiediena starpība.

Magnētiskā lauka ietekme

Magnētiskā lauka ietekme uz nanodaļiņu termoforēzi un masas difūziju pētīti iekārtā, kas izmantota attiecīgo parametru izpētei porainā vidē, ievietojot to laukā $B = 0.1T$. Masas difūzijas koeficients pētīts magnētiskajā laukā, kas ir paralēls un perpendikulārs sākotnējam daļiņu koncentrācijas gradientam, izmantojot formulas 2.8 un 2.10 teorētisko vērtību aprēķinam. Eksperimentālo un teorētisko D_m vērtību salīdzinājums dots tabulā 2.9.

Sorē koeficients pētīts magnētiskajā laukā, kas paralēls temperatūras gradientam. Teorētiskās vērtības aprēķinātas, izsakot S_T no tā definīcijas formulā 2.4 un aprakstot tajā iekļauto masas difūzijas koeficientu ar formulu 2.8, kā arī iekļaujot daļiņu magnetizācijas atkarību no temperatūras ar piromagnētisko koeficientu α_T . Rezultējošā sakarība ir:



Att. 2.10: Efektīvie termoosmozes koeficienti no spiediena un plūsmas eksperimentiem atkarībā no virsmaktīvās vielas koncentrācijas

lauka orientācija pret $\nabla\phi$	$D_m, m^2/s$	
	eksperiments	teorija
parallel	$2.10 \cdot 10^{-12}$	$3.16 \cdot 10^{-12}$
normal	$1.44 \cdot 10^{-12}$	$1.26 \cdot 10^{-12}$

Tabula 2.9: Parauga df105 difūzijas koeficients magnētiskajā laukā $B = 0.1T$, paralēls un normāls daļiņu koncentrācijas gradientam

$$S_{T,H} = S_{T,B=0} \left[\left(1 - \frac{\gamma_M L^2(\xi)}{1 + \gamma_M L'(\xi)} \frac{\alpha_T}{S_T} \right) / \left(1 + \frac{\gamma_M L^2(\xi)}{1 + \gamma_M L'(\xi)} \right) \right] \quad (2.17)$$

Eksperimentālās un teorētiskās S_T vērtības visiem apskatītajiem magnētiskajiem šķidrumiem salīdzinātas tabulā 2.10.

2.4 Rezultātu interpretācija un diskusija

Aplūkojot nesējšķidruma viskozitātes atkarību no virsmaktīvās vielas koncentrācijas, redzams, ka viskozitāte pieaug, pieaugot oleīnskābes koncentrācijai. Magnētiskā šķidruma viskozitātes atkarība no oleīnskābes koncentrācijas ir negaidīta: pie mazām oleīnskābes koncentrācijas vērtībām tā krītas, un vēlāk pieaug. Šī uzvedība interpretēta kā vairāku procesu pa-

magnētiskais šķidrums	S_T, K^{-1}	
	eksperiments	teorija
df-105	0.023	0.023
S-1	0.027	0.029
U5	0.002	0.002
FF 13 - 04	-0.035	-0.015

Tabula 2.10: Sorē koeficients magnētiskajā laukā $B = 0.1T$ kas ir paralēls temperatūras gradientam

ralēlas darbības rezultāts: koloīda viskozitāte pieaug, līdzīgi kā nesējšķidrumam, bet pie mazāku virsmaktīvās vielas daudzumu pievienošanas, viskozitātes samazināšanos iespējams skaidrot ar diviem procesiem. Viens no tiem ir daļiņu aglomerātu izjukšana virsmaktīvās vielas pievienošanas (daļiņu nepilnīga pārklājuma ietekme uz aglomerātu aprakstīta avotā [36]) un temperatūras pieauguma (līdzīgi, kā novērots [37]) rezultātā, otrs ir pieaugoša daļiņu lubrikācija, pieaugot virsmaktīvās vielas daudzumam slānī ap tām.

Daļiņu difūzijas koeficients porainā slānī ir ievērojami (aptuveni par lieluma kārtu) mazāks, nekā brīvā šķidrumā. Tas ir sagaidāms, ņemot vērā porainās vides likumainību. Salīdzinot daļiņu izmēra mērījumus, kas veikti ar uzspiestās Releja izkliedes un dinamiskās gaismas izkliedes metodēm, var secināt, ka metožu sakritība ir laba. Lielākā novirze no daļiņu vidējās vērtības saistīta ar daļiņu aglomerātu veidošanos pie zemām temperatūrām un virsmaktīvās vielas koncentrācijām. Virsmaktīvās vielas koncentrācijas pieauguma loma daļiņu aglomerātu sašķelšanā liek pieņemt, ka magnētisko nanodaļiņu virsma pirms papildu virsmaktīvās vielas pievienošanas nav piesātināta ar tās molekulām.

Ņemot vērā slāņa ap daļiņām nozīmi koloīdu termoforēzē, papildu virsmaktīvās vielas molekulu adsorbēcija uz magnētiskajām nanodaļiņām minams arī kā iespējams mehānisms, kas veicina magnētiskā šķidrumsa Sorē koeficienta samazināšanos, pieaugot virsmaktīvās vielas koncentrācijai brīvā šķidrumā. Cits iespējams skaidrojums būtu saistīts ar šķidrumsa tilpumā esošās virsmaktīvās vielas koncentrācijas nehomogenitāšu rašanos temperatūras nehomogenitāšu iespaidā. Tādā gadījumā, koloidālo daļiņu kustību ierosinātu vienlaicīgi temperatūras un virsmaktīvās vielas koncentrācijas gradienti. Šis mehānisms saistāms arī ar interpretāciju tālākajam S_T samazinājumam porainā vidē. Efektīvā termoosmotiskā koeficienta samazinājums, pieaugot virsmaktīvās vielas koncentrācijai, norāda, ka tās pievienošana ietekmē termiski ierosinātu nesējšķidrumsa pārnesei veidā, kas nav skaidrojams ar viskozitātes pieaugumu - šāds mehānisms varētu būt

saistīts ar pašas virsmaktīvās vielas kustību porainajā slānī, liofilas (šajā gadījumā, filtrpapīra) sienas ierosināta šķidrums kustība pieaugošas temperatūras virzienā saskan arī ar teorētiskajiem priekšstatiem[38]. Tajā pašā laikā, apstākļi, ka $d_{T,eff}$ nemaina zīmi oleīnskābes koncentrāciju apgabalā, kurā S_T termoforēzes eksperimentos kļūst negatīvs, apstiprina, ka porainajā vidē novēroto parametru maiņu cēlonis nav nesējšķidrums plūsmas virziena maiņa.

Gan brīvā šķidrumā, gan porainā vidē S_T atkarību no temperatūras apraksta Jakopīni - Piacas modeļa modificēta forma. Modifikāciju nepieciešamu padara apstākļi, ka magnētiskā šķidrums temperatūras atkarības raksturs (temperatūrai pieaugot, S_T samazinās no vērtībām, kas ir salīdzinoši stabilas pie zemākām temperatūrām) atšķiras no modeļa autoru aprakstītās uzvedības, kas raksturīga vairākām šķidrums klasēm (temperatūrai pieaugot, S_T pieaug līdz piesātinājumam).

Ārēja magnētiskā lauka ietekme uz Sorē koeficientu konstruējama no S_T definīcijas, lauka ietekmes uz magnētiskā šķidrums masas difūzijas koeficientu un temperatūras ietekmes uz magnētisko nanodaļiņu magnetizāciju. Šādi veidotas S_T kā funkcijas no magnētiskā lauka sakarības eksperimentāls apstiprinājums vienlaicīgi arī apstiprina, ka novērotie procesi atbilst koloīdu termoforēzei un mērījumu dati nav kādu citu, parazitisku vai citādu, procesu rezultāts.

Secinājumi

Disertācijas sākumā izvirzītā tēze uzskatāma par pierādītu, ticis parādīts, ka virsmaktīvās vielas pievienošana samazina Sorē koeficientu un var mainīt Sorē koeficienta zīmi, mainot koloidālo daļiņu uzvedību no termofobas uz termofilu. Rezultāti veiktajiem pētījumiem, kas apskata virsmaktīvās vielas ietekmi uz magnētiskā šķidrums (MŠ) viskozitāti, kā arī Sorē koeficienta un viskozitātes temperatūras atkarības, izklāstīti turpmākos secinājumos.

1. Parādīts, ka magnētiskā šķidrums viskozitātei piemīt nemonotona atkarība no virsmaktīvās vielas daudzuma pieauguma. Pie zemām virsmaktīvās vielas koncentrācijām viskozitāte samazinās, bet pie lielākām - pieaug. Šis process saistīts ar virsmaktīvās vielas slāņa ap daļiņām piesātināšanos, kā arī daļiņu nepilnīga pārklājuma un temperatūras ietekmi uz nanodaļiņu vāju aglomerātu atgriezenisku veidošanos
2. Virsmaktīvās vielas, temperatūras un porainas vides ietekme uz MŠ termoforēzi aprakstāma kā:
 - (a) MŠ Sorē koeficients samazinās, temperatūrai pieaugot. Šo procesu apraksta modificēts Jakopini – Piacas modelis
 - (b) MŠ Sorē koeficients samazinās, pieaugot virsmaktīvās vielas koncentrācijai. Šis process saistīts ar virsmaktīvās vielas slāņa ap daļiņu, kas ir fundamentāli nozīmīgs termoforēzē, piesātināšanos. Cits process, kas, iespējams, saistīts ar Sorē koeficienta samazinājumu, ir virsmaktīvās vielas molekulu koncentrācijas nehomogenitātes rašanās
 - (c) MŠ Sorē koeficients samazinās porainā vidē. Šīs ietekmes cēlonis ir virsmaktīvās vielas pārnese, ko ierosina porainā materiāla sienas. Šī pārneses procesa rezultātā, koloidālās daļiņas ir pakļautas vienlaicīgi temperatūras un virsmaktīvās vielas koncentrācijas gradientiem

(d) Visu minēto apstākļu kombinācija var novest pie Sorē koeficienta zīmes maiņas.

No šiem rezultātiem izriet arī disertācijas tēzes pierādījums.

3. Virsmaktīvās vielas pievienošana samazina nesējšķidruma termoosmotisko plūsmu caur porainu vidi apjomā, kas nav izskaidrojams ar viskozitātes pieaugumu. Kā skaidrojums šiem novērojumiem tiek piedāvāta plūsma, ko ierosina virsmaktīvās vielas un poru sienu mijiedarbība. Ar nesējšķidruma termoosmozi nevar izskaidrot porainas vides ietekmi uz MŠ termoforēzi.
4. Ārēja magnētiskā lauka ietekme uz MŠ termoforēzi porainā vidē reducējama uz lauka ietekmi uz MŠ masas difūzijas koeficientu un temperatūras ietekmi uz koloidālo daļiņu magnetizāciju.

Literatūra

- [1] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*. Courier Corporation, 1997.
- [2] E. Shojaeizadeh, F. Veysi, and K. Goudarzi, “Heat transfer and thermal efficiency of a lab-fabricated ferrofluid-based single-ended tube solar collector under the effect of magnetic field: An experimental study,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 164, p. 114510, 2020.
- [3] M. Vasilakaki, I. Chikina, V. B. Shikin, N. Ntallis, D. Peddis, A. A. Varlamov, and K. N. Trohidou, “Towards high-performance electrochemical thermal energy harvester based on ferrofluids,” *Applied Materials Today*, vol. 19, p. 100587, 2020.
- [4] J.-H. Kim, H.-S. Seo, and Y.-J. Kim, “Thermal-flow characteristics of ferrofluids in a rotating eccentric cylinder under external magnetic force,” *Micromachines*, vol. 9, no. 9, p. 457, 2018.
- [5] R. Piazza and A. Parola, “Thermophoresis in colloidal suspensions,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 153102, mar 2008.
- [6] B. Elhajjar, A. Mojtabi, P. Costesèque, and M.-C. Charrier-Mojtabi, “Separation in an inclined porous thermogravitational cell,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, no. 21, pp. 4844 – 4851, 2010.
- [7] D. Melnikov and V. Shevtsova, “Separation of a binary liquid mixture in compound system: Fluid–porous–fluid,” *Acta Astronautica*, vol. 69, no. 7, pp. 381 – 386, 2011.
- [8] P. Costesèque, T. Pollak, J. K. Platten, and M. Marcoux, “Transient-state method for coupled evaluation of soret and fick coefficients, and related tortuosity factors, using free and porous packed thermodiffusion cells: Application to CuSO_4 aqueous solution (0.25m),” *Eur Phys J E Soft Matter*, vol. 15, no. 3, pp. 249–253, 2004.
- [9] E. Blums, V. Sints, A. Mezulis, and G. Kronkalns, “New problems of mass transport in magnetic fluids,” *Magnetohydrodynamics*, vol. 49, no. 3-4, pp. 360 – 367, 2013.

- [10] E. Blums, G. Kronkalns, M. M. Maiorov, and A. Mezulis, “Thermosmotic transfer of sterically stabilized ferrofluid particles in non-isothermal capillary porous layer,” *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 289, pp. 275–277, 2005.
- [11] G. Mèriguet, G. Demouchy, E. Dubois, R. Perzynski, and A. Bourdon, “Experimental determination of the soret coefficient of ionic ferrofluids influence of the volume fraction and the ionic strength,” *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, vol. 32, pp. 271–279, 2007.
- [12] M. Sarkar, J. C. Riedl, G. Demouchy, F. Gélébart, G. Mèriguet, V. Peyre, E. Dubois, and R. Perzynski, “Inversion of thermodiffusive properties of ionic colloidal dispersions in water-dmso mixtures probed by forced rayleigh scattering,” *Eur Phys J E Soft Matter*, vol. 42(6), no. 72, 2019.
- [13] S. J. Blundell and K. M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics (Second edition)*. Oxford, New York: Oxford University Press, 2009.
- [14] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics; 2nd ed.* New York, NY: Wiley, 1985.
- [15] E. Blums, G. Kronkalns, A. Mezulis, and V. Sints, “Non-isothermal mass transfer of ferocolloids through porous membrane,” *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 323, no. 10, pp. 1334–1337, 2011.
- [16] P. Costesèque, A. Mojtabiab, and J. K. Plattenc, “Thermodiffusion phenomena,” *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 339, no. 5, pp. 275–279, 2011.
- [17] A. Würger, “Is soret equilibrium a non-equilibrium effect?,” *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 341, no. 4, pp. 438–448, 2013. 10th International Meeting on Thermodiffusion.
- [18] K. I. Morozov, “On the Theory of the Soret Effect in Colloids,” in *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures* (W. Köhler and S. Wiegand, eds.), vol. 584 of *Lecture Notes in Physics*, p. 38, Springer-Verlag, 2002.
- [19] E. Ruckenstein *J. Colloid Int. Sci.*, vol. 83, p. 77, 1981.
- [20] A. Parola and R. Piazza, “Particle thermophoresis in liquids,” *Eur Phys J E Soft Matter*, vol. 15, no. 3, pp. 255–263, 2004.
- [21] B. V. Derjaguin and G. P. Sidorenkov *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, vol. 32, p. 622, 1941.

- [22] S. Iacopini and R. Piazza, “Thermophoresis in protein solutions,” *Europhys. Lett.*, vol. 63, p. 247, 2003.
- [23] I. Dueramae, M. Yoneyama, N. Shinyashiki, S. Yagihara, and R. Kita, “Thermal diffusion of aqueous solution of acetylated dextran: The effect of hydrophobicity using optical beam deflection technique,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 132, pp. 997 – 1003, 2019.
- [24] S. A. Putnam, D. G. Cahill, and G. C. L. Wong, “Temperature dependence of thermodiffusion in aqueous suspensions of charged nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 23, no. 18, pp. 9221–9228, 2007. PMID: 17655335.
- [25] J. Colombani, G. Galliéro, B. Duguay, J.-P. Caltagirone, F. Montel, and P. A. Bopp, “A molecular dynamics study of thermal diffusion in a porous medium,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 2, pp. 313–321, 2002.
- [26] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford, New York: Oxford University Press, 11 1998.
- [27] J.-C. Bacri, A. Cebers, A. Bourdon, G. Demouchy, B. M. Heegaard, B. Kashevsky, and R. Perzynski, “Transient grating in a ferrofluid under magnetic field: Effect of magnetic interactions on the diffusion coefficient of translation,” *Phys. Rev. E*, vol. 52, pp. 3936–3942, Oct 1995.
- [28] A. O. Tsebers, “Thermodynamic stability of magnetofluids,” *Magneto-hydrodynamics*, vol. 18, no. 2, pp. 137–142, 1982.
- [29] D. O. Smith, “Development of a vibratingcoil magnetometer,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 27, no. 5, pp. 261–268, 1956.
- [30] M. M. Maiorov, E. Blums, and K. Raj, “Inverse task for evaluation of particle size distribution of polydisperse magnetic fluids,” *Physics Procedia*, vol. 9, pp. 74–77, 2010.
- [31] M. M. Maiorov, D. Zablotsky, E. Blums, and A. Krumina, “Model colloids to study surface – ligand interactions in nanosized Fe_3O_4 ,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 503, p. 012029, 2019.
- [32] E. Blums, M. M. Maiorov, and G. Kronkalns, “Thermomagnetic properties of ferrofluids containing chemically coprecipitated mn-zn ferrite particles,” *IEEE Transaction on magnetics*, vol. 29, no. 6, p. 3267, 1993.

- [33] G. Kronkalns, "Formation and magnetic properties of mn-zn ferrites nanoparticles," *Magneto hydrodynamics*, vol. 39, no. 2, pp. 215–233, 2003.
- [34] G. Kronkalns, M. Kodols, and M. M. Maiorov, "Structure, composition and magnetic properties of ferrofluid nanoparticles after separation," *Latv. J. Phys. Tech. Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 56–61, 2013.
- [35] O. Petrichenko, A. Plotniece, K. Pajuste, V. Ose, and A. Cebers, "Formation of magnetoliposomes using self-assembling 1,4-dihydropyridine derivative and maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 51, no. 7, pp. 672–677, 2015.
- [36] D. Susan-Resiga, V. Socoliuc, T. Boros, T. Borbáth, O. Marinica, A. Han, and L. Vékás, "The influence of particle clustering on the rheological properties of highly concentrated magnetic nanofluids," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 373, no. 1, pp. 110 – 115, 2012. The 1st International Symposium on Colloids and Materials: New Scientific Horizons.
- [37] V. Buzmakov and A. Pshenichnikov, "On the structure of microaggregates in magnetite colloids," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 182, no. 1, pp. 63 – 70, 1996.
- [38] J. L. Anderson, "Colloid transport by interfacial forces," *Ann. Rev. Fluid Mech.*, vol. 21, pp. 61–99, 1989.