

文章编号:1004-4213(2010)01-0021-4

# 电场作用下银纳米流体的可调谐双折射行为<sup>\*</sup>

黄景兴, 罗春荣, 赵晓鹏<sup>†</sup>

(西北工业大学 应用物理系 智能材料实验室, 西安 710129)

**摘要:**用微乳液法制备了一种银纳米流体,并研究了该流体在电场作用下的光学行为. He-Ne 激光束( $\lambda=632.8\text{ nm}$ )垂直于电场方向,以  $5^\circ$  入射角通过银纳米流体,当施加电场时出现明显的双折射. 在相同的电场作用下 o 光和 e 光折射率随着体积比的增加而增加;同一体积比的银纳米流体的折射率随着电场的增大而变小;电场强度为  $0\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  时并没有出现双折射现象. 实验结果表明:无论是在相同电场时折射率随体积比的变化量,还是在相同体积比时折射率随电场强度的变化量, e 光总是大于 o 光.

**关键词:**纳米流体;双折射;调谐;电场

**中图分类号:**O436.4

**文献标识码:**A

**doi:**10.3788/gzxb20103901.0021

## 0 引言

复杂流体在外场作用下具有由光学各向同性转化为各向异性的特性,光通过该液体时可能会产生一些奇异的光学现象,如 Kerr 效应<sup>[1-2]</sup>、光学非线性效应<sup>[3]</sup>等. 电流变液或微乳液在外电场作用下,其内颗粒发生极化排列成链或柱状结构,可视为光学各向异性介质. 赵晓鹏等<sup>[4-5]</sup>利用微米量级颗粒制备的电流变液的研究了其双折射和旋光现象. 赵乾等<sup>[6]</sup>研究了 W/O 型微乳液的电致衍射现象及其旋光可调节行为.

超流体是指由金属纳米颗粒团簇组成的具有电磁响应的液体超材料<sup>[7]</sup>. 近年来,超流体的折射率调谐成为了人们的研究热点并取得了许多进展. Urzhumov 等<sup>[7]</sup>从理论上分析了由四个纳米颗粒组成四聚体超流体的电响应和磁响应,结果表明该超流体具有负的介电常量和磁导率. Khoo 等<sup>[8-9]</sup>将不同形貌及结构的银纳米颗粒分散在向列型液晶材料中,设计出一种新颖的超材料,其有效折射率能在可见光到红外波段范围内调谐到小于 1,接近零,或负值.

纳米流体是指将纳米材料(1~100 nm)分散在特定的液体介质中形成如浆料、溶胶等的悬浮稳定体系<sup>[10]</sup>,由于其具有流动性好、抗沉降稳定性和相容性等优点,成为多个学科的研究新热点<sup>[11-12]</sup>. 目前,相关工作主要集中于流体的制备、传热及强化传

热机理等方面,如 Eastman 等<sup>[13]</sup>把金属或非金属纳米粉体分散到水、醇、油等传统换热介质中,制备成均匀、稳定、高导热的新型换热介质. 由于纳米流体含有金属纳米颗粒,同时具有在外场作用下可形成有序结构<sup>[14]</sup>,由光学各向同性转化为各向异性的特征,从而有可能成为一种新颖的超流体. 然而对于纳米流体光学行为的研究少见报道. 本文利用微乳法制备出银纳米流体,在电场作用下其中的银颗粒形成链状结构,由光学各向同性转变为各向异性,光束在通过流体时出现双折射现象. 此外,其折射率可以通过纳米流体体积比和电场强度进行调谐.

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备与表征

取硝酸银 0.0017 g,柠檬酸钠 0.0034 g 和去离子水 40 mL 搅拌配制成溶液,然后取 2 mL 浓度为 1 mol/L 硼氢化钠溶液快速加入上面配制好的溶液中,制得银溶胶. 然后采用微乳法制备银纳米流体,分别量取经烘箱  $80^\circ\text{C}$  干燥的 6 mL 变压器油与 0.6 mL Span80 各 3 份两两混合倒入干燥的烧杯中,经磁力搅拌器搅拌均匀. 然后分别向 3 个烧杯中加入 2.0、2.5 和 3.0 mL 银溶胶,并充分搅拌使其形成清亮、透明的纳米流体(实验过程中每次滴加银溶胶 0.5 mL,待溶液变清亮后再加,直到银溶胶的量满足要求为止),其中银溶胶与变压器油的体积比  $\omega$  分别为 0.33、0.42 和 0.50. 银纳米颗粒 X 射线衍射图谱由日本理学 Rigaku D/MAX - A 型 X 射线衍射分析仪测得. 银纳米颗粒粒度分布曲线由 Nano-Zs90 激光纳米粒度分析仪测得.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(6077804;50872113)和西北工业大学基础研究计划(WO18101)资助

<sup>†</sup> Tel:029-88431662 Email: xpzhao@nwpu.edu.cn

收稿日期:2009-01-12

修回日期:2009-03-19

### 1.2 光学测试

实验装置如图 1. ITO 玻璃为电极, 极板间距为 4.0 mm 的玻璃盒子垂直固定于精密角位台 (TSMG30-W, 北京卓立汉光仪器有限公司) 上, 电场由 ITO 玻璃平板电极获得. He-Ne 激光束 ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) 从左向右水平照射到装有纳米流体的玻璃盒子表面, 并与电场方向垂直, 通过调整精密角位台使玻璃盒子倾斜  $5^\circ$ , 因此光束的入射角  $\theta = 5^\circ$ . 双折射照片由数码相机记录, 折射角大小由拍摄照片得出, 折射率由 Snell 公式求得.

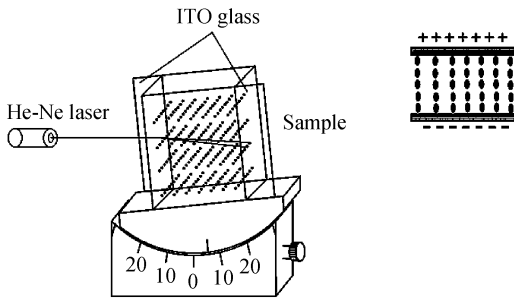


图 1 实验装置  
Fig. 1 Experimental setup

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

图 2 为银纳米颗粒 X 射线衍射图谱. 图中在  $2\theta$

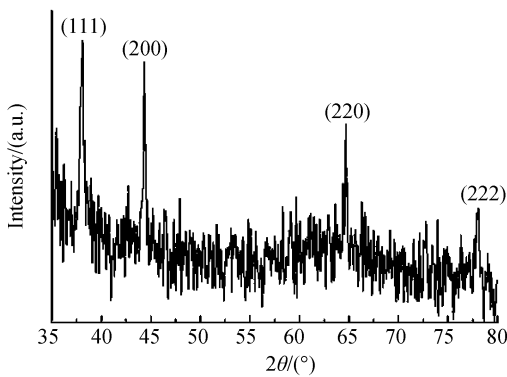


图 2 银纳米流体 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of the Ag nanofluids

为  $38.19^\circ$ 、 $44.36^\circ$ 、 $64.68^\circ$  和  $77.481^\circ$  处出现衍射峰分别与单质银的衍射峰标准图谱 (J CPDS No. 420783) 相符, 说明纳米流体中颗粒为单质银, 其中图中出现 4 个明显的特征峰, 对应的晶面指数由左到右依次分别为 (111)、(200)、(220) 和 (222).

图 3 为银纳米流体中颗粒粒度分布曲线. 由图可知银纳米流体中颗粒平均粒径为 6.5 nm, 且颗粒分布较均匀. 此外在光学实验中采用 He-Ne 激光照射制备的银纳米流体, 成功观察到丁达尔现象 (如图 4), 证明了制备出的样品中含有银纳米颗粒.

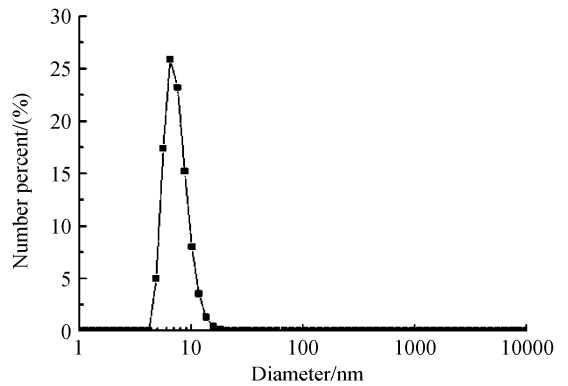


图 3 纳米流体中 Ag 的粒径分布曲线  
Fig. 3 Particle size distribution of Ag nanoparticles

### 2.2 纳米流体双折射

图 4 为光束通过银纳米流体 ( $\omega = 0.33$ ) 在不同电场强度时的数码照片, 图 4(a)~(e) 电场分别为  $0, 1.2, 1.4, 1.6$  和  $1.8 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . 从图 4(a) 可见, 电场强度为 0 时只有一束光束. 随着电场强度的增加, 流体中出现明显的两束光束, o 光与 e 光逐渐分开, 出现明显的双折射, 如图 4(b)~(e). 银纳米流体在电场的作用下被极化, 相互作用形成沿电场方向的链, 银纳米流体中链结构的瞬间形成使银纳米流体由原来各向同性的液体变成各向异性的液体 (如图 1 中的插图). 于是光束通过银纳米流体时, 就会产生双折射现象. 随着所加电场强度的增大, 银纳米流体中链结构越来越整齐, 故双折射越来越明显.

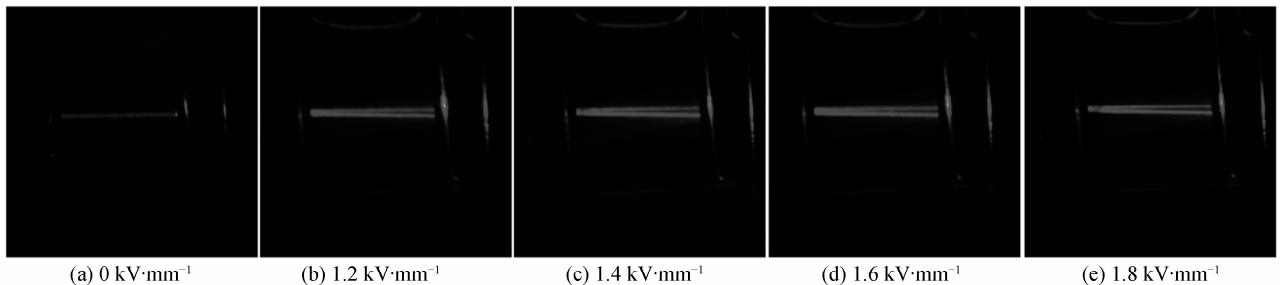


图 4 不同电场作用下银纳米流体双折射照片  
Fig. 4 Photographs of birefringence beams of the silver nanofluids under different electrical field

从图 5 可看出在相同的电场作用下 o 光和 e 光折射率随着  $\omega$  的增加而增加, 也就是折射光线随着

$\omega$  的增加而向法线方向偏移, 折射角变小. 当  $\omega = 0.33$  和  $\omega = 0.50$ , 电场强度为  $1.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  时,

o 光的折射率分别为 3.22 和 4.54, 后者约为前者 1.4 倍; e 光的折射率分别为 1.94 和 3.67, 后者约为前者的 1.8 倍. 而当电场强度为  $1.8 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  时, o 光的折射率分别为 2.64 和 3.9, 后者约为前者 1.5 倍; e 光的折射率分别为 1.54 和 3.16, 后者约为前者的 2.1 倍. 相同  $\omega$  的银纳米流体随着电场的增大而折射率变小, 也就是折射光线随着电场强度的增加而偏离法线, 折射角变大. 当  $\omega=0.33$ , 电场强度分别为  $1.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  和  $1.8 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  时, o 光折射率分别为 3.22 和 2.64, 前者约为后者的 1.2 倍; 而 e 光折射率分别为 1.94 和 1.54, 前者约为后者的 1.3 倍. 由以上分析可知, 无论是在相同电场下折射率随  $\omega$  的变化量, 还是  $\omega$  相同时折射率随电场强度的变化量, e 光总是大于 o 光.

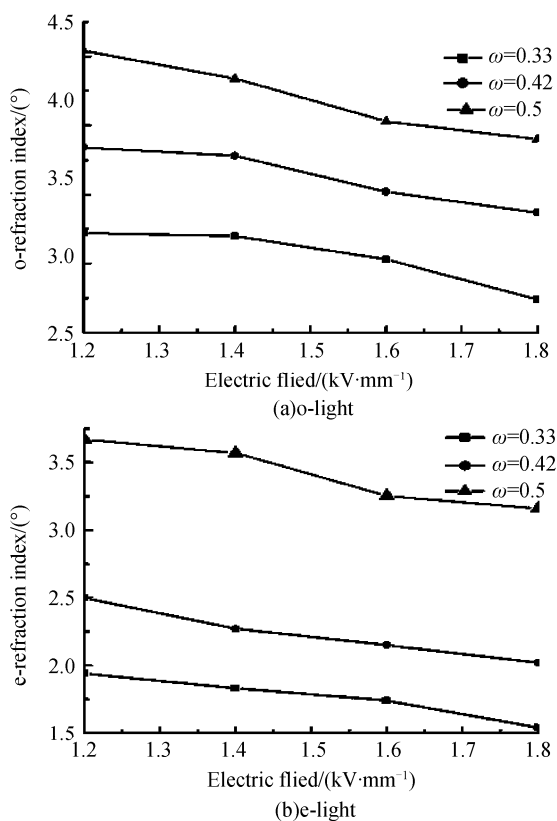


图 5 银溶胶/变压器油体积比不同时的 o 光和 e 光的折射率随电场强度变化曲线

Fig. 5 Refraction ratio of o-light and e-light for samples are shown as a function of electric field under different volume ratios between silver sol and transformer oil

由于在电场作用下银纳米流体中的颗粒发生极化而排列成链时,  $\omega$  小的银纳米流体中的颗粒比较少, 链与链之间的空隙比较大, 故折射率比  $\omega$  大的银纳米流体要小. 在  $\omega$  相同时, 随着电场的增加链状结构越趋于整齐, 光束折射更加明显, 也就是折射率变小.

### 3 结论

本文通过实验观察到光束通过外电场作用下的银纳米流体时的双折射现象. 在相同的电场作用下, o 光和 e 光折射率随着体积比的增加而增加, 也就是折射光线随着体积比的增加而向法线方向偏移, 折射角变小; 同一体积比的银纳米流体的折射率随着电场的增大而变小, 也就是折射光线随着电场的增加而偏离法线方向, 折射角变大. 实验发现无论是在相同电场时折射率随体积比的变化量, 还是在相同体积比时折射率随电场强度的变化量, e 光总是大于 o 光. 银纳米流体有望成为可用于可见光、红外波段的反射、传输、调制和转换部件及设备的超材料.

#### 参考文献

- [1] EDWARDS M E, WU X L, WU J S, *et al.* Electric-field effects on a droplet microemulsion[J]. *Phys Rev E*, 1998, **57**(10): 797-803.
- [2] EDWARDS M E, HWANG Y H, WU X L. Large deviations from the Clausius-Mossotti equation in a model microemulsion [J]. *Phys Rev E*, 1994, **49**(5): 4263-4267.
- [3] VICARI L. Laser beam self-phase modulation by a film of water-in-oil microemulsion [J]. *Europhys Lett*, 2000, **49**(5): 564-568.
- [4] ZHAO Xiao-peng, MA Yun, QU Chang-zhen. The observation on the double refraction phenomenon of electrological fluids [J]. *Acta Photonica Sinica*. ,1999, **28**(9): 846-848.  
赵晓鹏, 马云, 渠长振. 电流变液中的双折射现象观察[J]. 光子学报, 1999, **28**(9): 846-848.
- [5] ZHAO Xiao-peng, ZHANG Qiu-yan, QU Chang-zhen. The behavior of optical rotation and elliptical polarization light of electrorheological fluids [J]. *Acta Photonica Sinica* , 1999, **28**(12): 1071-1074.  
赵晓鹏, 张秋艳, 渠长振. 电流变液的旋光与椭圆偏光行为[J]. 光子学报, 1999, **28**(12): 1071-1074.
- [6] ZHAO Q, ZHAO X P, QU C Z, *et al.* Diffraction pattern and optical activity of complex fluids under external electric field [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **84**(11): 1985-1987.
- [7] URZHUMOV Y A, SHVETS G, FAN J, *et al.* Plasmonic nanoclusters: a path towards negative-index metafluids[J]. *Opt Express*, 2007, **15**(21): 14129-14145.
- [8] KHOO I C, WERNER D H, KWON D H, *et al.* Designing liquid crystalline nonlinear optical meta-materials with large birefringence and sub-unity refractive index[J]. *Mol Cryst Liq Crys*, 2008, **488**: 88-99.
- [9] DIAZ A, PARK J H, KHOO I C. Design and transmission-reflection properties of liquid crystalline optical metamaterials with large birefringence and sub-unity or negative-refractive index[J]. *J Nonlinear Opt Phys Mater*, 2007, **16**(4): 533-549.

- [10] CHOI S U S. Developments and applications of non-newtonian fluids[M]. New York: ASME, 1995: 6.
- [11] HONG W, CHEN Y, ANDERSON W F, *et al.* Molecular biology on a microfluidic chip[J]. *J Phys Condens Matte*, 2006, **18**(18): S691-S701.
- [12] PRASHER R, PHELAN P E, BHATTACHARYA P. Effect of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions[J]. *Nano Lett*, 2006, **6**(7): 1529-1534.
- [13] EASTMAN J A, CHOI S U S, LI S, *et al.* Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **78**(6): 718-720.
- [14] LU Qian, XIANG Li-qin, HUANG Jing-xing, *et al.* Synthesis and rheological properties of TiO<sub>2</sub>-oil nanofluids[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, **22**(5): 500-504.  
卢倩, 向礼琴, 黄景兴, 等. TiO<sub>2</sub> 油基纳米流体的制备及流变性能[J]. 材料研究学报, 2008, **22**(5): 500-504.

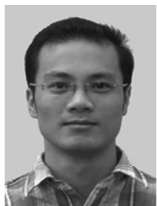
## Tunable Birefringence of Silver Nanofluids under Electric Fields

HUANG Jing-xing, LUO Chun-rong, ZHAO Xiao-peng

(Smart Materials Laboratory, Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** Silver nanofluid is prepared by a micro-emulsion method. The birefringence of this silver nanofluid is investigated by a He-Ne laser ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ). The wave vector of optical wave is perpendicular to the direction of applied electric fields, and the angle of incidence thought fluids is about  $5^\circ$ . The results show that the silver nanofluid without electric fields does not exhibit the birefringence, while the birefringence appears when the electric field is applied to the silver nanofluid. For the same electric field, the refraction indexes of both o-light and e-light increase with the increment of silver concentration. But, the refraction indexes of nanofluids with a fixed silver concentration decrease with the increment of electric field strength. The results show that the change of refraction index of e-light is more than that of o-light.

**Key words:** Nanofluids; Birefringence; Tunable; Electric fields



**HUANG Jing-xing** was born in 1981, and received his B. S. degree in applied physics from Zhanjiang Normal University in 2006. He is pursuing his M. S. degree in condensed matter physics at Northwestern Polytechnical University, and his research interests focus on optical of nanofluids and soft material.



**ZHAO Xiao-peng** was born in 1957. He is a Professor with the Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, China. His current research interests include biomimetical materials, intelligent materials and structure, nanotechnology, left-handed metamaterials, and their applications.