

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРАМ АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ИЗ ДАННЫХ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2012 г. А. В. Шуленина<sup>1,2</sup>, М. В. Авдеев<sup>1,3</sup>, С. П. Беседин<sup>1,4</sup>, В. В. Волков<sup>4</sup>, А. Хойду<sup>5</sup>,  
Е. Томбац<sup>6</sup>, В. Л. Аксёнов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия  
E-mail: avr@srd.sinp.msu.ru

<sup>3</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>4</sup> Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

<sup>5</sup> Университет Семмелвайс, Будапешт, Венгрия

<sup>6</sup> Университет Сегеда, Сегед, Венгрия

Поступила в редакцию 10.08.2011 г.

Представлены результаты применения атомно-силовой микроскопии в жидкой среде при определении функции распределения по размерам агрегатов наночастиц в водной магнитной жидкости с магнетитом, покрытым для стабилизации полиакриловой кислотой. Для высаживания агрегатов на подложку используется внешнее магнитное поле. Полученные данные сравниваются с результатами атомно-силовой микроскопии на сухих осадках рассматриваемой системы, образующихся при испарении жидкости в различных условиях, а также с распределением частиц по размерам в исходной системе из малоуглового рентгеновского рассеяния.

### ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости (МЖ) представляют собой стабильные коллоидные растворы однодоменных ферро- или ферритмагнитных наночастиц (в настоящей работе рассматриваются частицы магнетита), объединяющие в себе текучесть и магнитные свойства [1, 2], что существенно усложняет их структуру в сравнении с другими жидкими коллоидами [3]. Для предотвращения агрегации частицы в МЖ покрываются стабилизирующим слоем поверхностно-активных веществ (ПАВ) или ионами. В настоящее время МЖ широко распространены в технике [4, 5]. Проявляется интерес и к исследованию биосовместимых МЖ [6–12] в связи с перспективами их применения в медицине (контрастные среды в магнитно-резонансной томографии, контролируемая с помощью внешнего магнитного поля (МП) адресная доставка лекарств, магнитная гипертермия и др.). Несмотря на сравнительно долгую историю (первые МЖ были синтезированы в 1960-е гг.), до сих пор синтез концентрированных (объемная доля магнитного материала  $\varphi_m > 1\%$ ) водных МЖ без агрегации наночастиц представляет собой сложную задачу [13]. Это связано с тем, что стандартные процедуры неэлектростатической (или стерической) стабилизации МЖ в неполярных (углеводороды, гексан, бензол, декалин) и полярных (спирты) органических средах встречают трудности для дисперсных сред на водной основе из-за

сильного взаимодействия между растворителем и молекулами ПАВ. Стабилизация отдельных частиц возможна при адсорбции заряда на их поверхности (метод Массарта [14]), однако МЖ в этом случае неустойчивы в физиологических условиях с нейтральной средой [15]. В последние годы наблюдается прогресс в развитии методов синтеза концентрированных водных МЖ, объединяющих в той или иной степени стерическую и электростатическую стабилизации [12, 13, 15–18]. Однако получить полностью неагрегированные водные МЖ не удастся. В этой связи описание структуры агрегатов в различных условиях является важной задачей для понимания процессов, приводящих к нарушению агрегационной устойчивости в данном классе МЖ. Для этого на практике используют различные методы анализа. Так, наличие агрегации в МЖ проявляется в кривых статического намагничивания в виде отклонений от ланжевеновской зависимости, свойственной для суперпарамагнитных систем, но точное количественное описание агрегации при таком подходе затруднено [19]. Более надежно агрегация в МЖ может быть зарегистрирована методами рассеяния различных излучений (свет, рентгеновские лучи, нейтроны) [3]. Однако из-за трудностей, связанных с необходимостью решать обратную задачу, восстановление структуры агрегатов методами рассеяния во многих случаях оказывается неоднозначным (в отличие от отдельных частиц в органических МЖ [3]). Поэтому

развитие дополняющих методов анализа агрегации в таких сложных системах, как МЖ, крайне актуально.

В настоящей работе рассматривается возможность анализа размеров агрегатов в МЖ с помощью жидкостной атомно-силовой микроскопии (АСМ). До сих пор АСМ в отношении МЖ применялась только для определения функции распределения по размерам частиц в осадке после высыхания жидкости [20, 21]. Здесь размер агрегатов магнитных наночастиц определяется непосредственно в жидкости. При этом образовавшиеся в воде агрегаты осаждаются на подложку посредством приложения внешнего МП. Метод применяется к достаточно устойчивой МЖ (магнетит, покрытый полиакриловой кислотой, в воде), где агрегация является “паразитным” эффектом, т.е. лишь некоторая доля частиц (не более 10%) находится в агрегатах [22]. Во внешнем МП на подложку высаживаются преимущественно большие агрегаты магнитных частиц, которые и исследуются с помощью АСМ. Соответствующая функция распределения по размерам сравнивается с данными малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) на объемной системе, а также с результатами АСМ-измерений на сухом осадке, получаемом двумя способами: в отсутствие и в присутствии внешнего МП.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемая МЖ была синтезирована в Университете Сегеда и представляла собой наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$  (размер  $\sim 10$  нм), диспергированные в воду (концентрация магнетита 100 мг/мл,  $\phi_m = 1.9\%$ ) и покрытые полиакриловой кислотой  $(C_3H_4O_2)_n$ , молекулярная масса 2000 г/моль, концентрация 1 ммоль на 1 г магнетита. Детальное исследование химических свойств подобного класса МЖ можно найти в [15, 17]. Динамическое светорассеяние (ДСР) для МЖ в нейтральной среде (которая использовалась в настоящих экспериментах) показало наличие в системе агрегатов с гидродинамическим радиусом около 50 нм [15].

АСМ-эксперименты проводили с помощью микроскопа Интегра Аура производства фирмы НТ-МДТ. Область сканирования варьировалась от  $100 \times 100$  до  $1 \times 1$  мкм. Использовались полуконтактный (кремниевый зонд NSG10) и контактный (кремниевый зонд CSG01) методы. Радиус закругления зондов в обоих случаях составлял около 10 нм. Для АСМ-экспериментов жидкость была разбавлена до концентрации  $\phi_m \sim 0.02\%$ . Первоначально АСМ проводили для осадков при высушивании МЖ на поликоре, слюде и плавленом кварце в нормальных условиях на воздухе при комнатной температуре и дополнительно в присутствии внешнего МП. Схема измере-

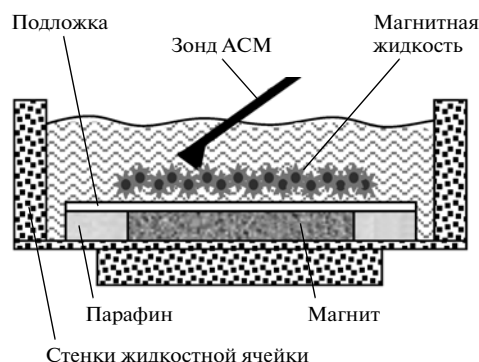


Рис. 1. Схема АСМ-измерений в жидкой среде с магнитным полем.

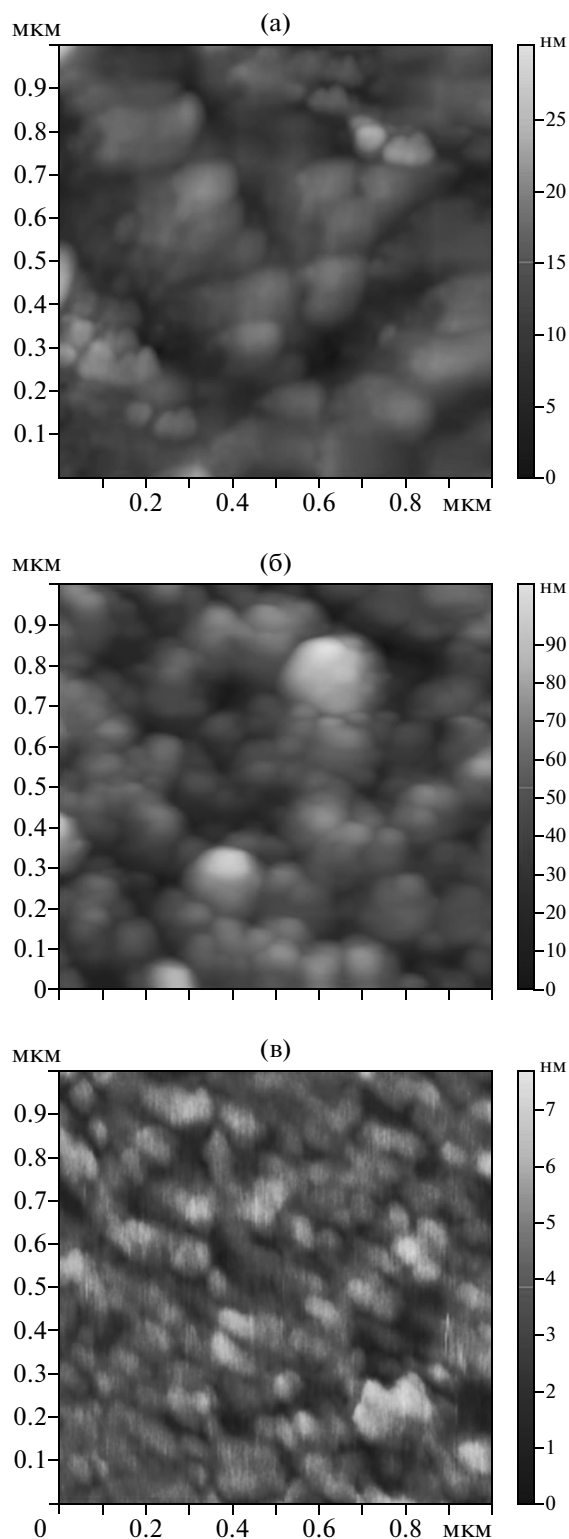
ний в жидкой среде представлена на рис. 1. Частицы фиксировались с помощью МП на поверхности свежесколотой слюды. Магнитное поле (напряженность 238 и 36.2 мТл) создавали с помощью постоянного самариевого магнита (SmCo).

Кривые МУРР получили на малоугловом дифрактометре АМУР-К (ИК РАН). Измерения проводились в режиме пропускания (толщина капилляра 1 мм) с использованием одномерного газового детектора “ОДЗ” (разработчик ИЯФ СО РАН). Длина волны составляла 1.542 Å. Для калибровки угловой шкалы использовали стандартный образец бегената серебра с известной кристаллической структурой ( $d_{001} = 58.38 \text{ \AA}^{-1}$ ). Функцию распределения по размерам определили с помощью программы GNOM [23] из дифференциального сечения рассеяния в относительных единицах как функции модуля вектора рассеяния  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$ , где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $2\theta$  – угол рассеяния.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При высыхании МЖ на твердой подложке в отсутствие МП происходит растрескивание высушенной капли на фрагменты правильной формы сродни высохшим каплям сыворотки крови и коллоидных гелей [24, 25]. На рис. 2а представлено АСМ-изображение поверхности осадка при высушивании капли МЖ на воздухе. На исследуемой поверхности наблюдаются агломераты, состоящие из 5–6 частиц разного размера от 15 до 50 нм. Сами агломераты имеют характерный размер 230 нм. Их высота колеблется в пределах  $\pm 30$  нм. Средняя шероховатость образующейся поверхности составляет 2.96 нм.

Отличие морфологии поверхности, образующейся при высушивании МЖ в магнитном поле, наблюдается на стадии испарения магнитного материала в области большей плотности МП. В результате фрагменты при растрескивании капли



**Рис. 2.** АСМ-изображения осадка МЖ на поликоре, полученного при обычном высушивании (полуконтактный режим сканирования) (а); осадка МЖ на поверхности свежесколотой слюды, полученного при высушивании в магнитном поле (полуконтактный режим сканирования) (б); частиц МЖ в жидкой среде при высаживании на поверхности свежесколотой слюды в магнитном поле (контактный режим сканирования) (в).

становятся более мелкими, картина растрескивания более фрустрированная в отличие от предыдущего случая. Значительно изменилась и шероховатость образующейся поверхности (рис. 2б). Наряду с более крупными (в сравнении с предыдущим случаем) агломератами (размер 240 нм) видны отдельные образования размерами 20–30 нм. Измеренная средняя шероховатость составила существенно большее значение 11.61 нм. Уменьшается размер частиц в агломератах. Таким образом, высушивание в МП, с одной стороны, приводит к увеличению агломератов, а с другой, повышает общую долю мелких частиц на поверхности. Возможно, процессы агрегации при испарении меняются в МП как из-за увеличения концентрации магнитных частиц и их агрегатов с усилением взаимодействия между ними в области высокой плотности силовых линий МП, так и из-за сопутствующих изменений свойств испаряющихся капель, что проявляется в изменении их морфологии.

В АСМ-эксперименте в жидкой среде подложку с первично осажденными агрегатами МЖ сканировали через 10 мин после помещения образца в МП. Как показали пробные эксперименты, этого времени достаточно, чтобы исследуемая поверхность полностью покрылась частицами из МЖ. Результат АСМ-сканирования покрытия из частиц МЖ, образовавшегося в жидкой среде, показан на рис. 2в. Размер частиц на данном изображении существенно меньше и лежит в диапазоне 14–58 нм. Понижается количество агломератов, которые имеют меньший размер (180 нм). Существенно меньше становится и средняя шероховатость 0.88 нм, что косвенно свидетельствует о достаточно плотном и равномерном заполнении поверхности частицами МЖ. Сравнение АСМ-профилей для данного вида образцов и подложки представлено на рис. 3. Средняя шероховатость последней составила 0.18 нм. Следует отметить, что АСМ-данные на рис. 2в получены в жидкости в контактном режиме в отличие от сухой поверхности, где использован полуконтактный режим. При использовании полуконтактного метода для измерений в жидкости возникают трудности, связанные с уменьшением добротности из-за затухания колебаний в среде, а также затруднено определение резонансной частоты на фоне паразитных пиков, возникающих в жидкости [26]. Полученные полуконтактным методом отдельные изображения без паразитных эффектов и с достаточно хорошим разрешением не позволяют проводить точный статистический анализ распределения по размерам наблюдаемых частиц по сравнению с контактном режимом. Тем не менее в рамках достигнутой точности можно говорить о согласии данных, полученных в двух режимах.

Гистограммный анализ распределений по размерам частиц, наблюдаемых АСМ, для трех слу-

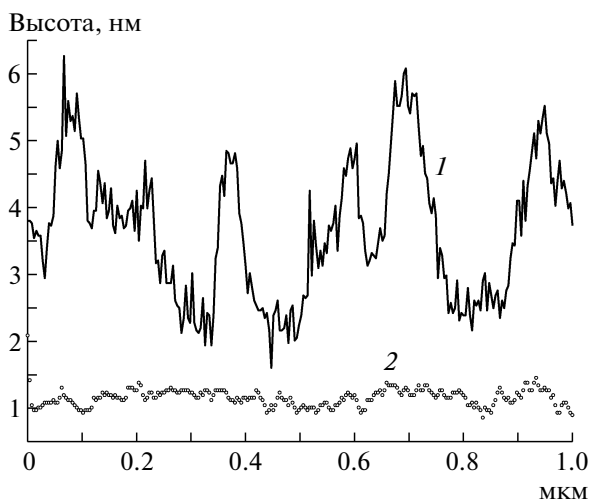


Рис. 3. Сравнение АСМ-профилей, измеренных в жидкой среде, для частиц МЖ (1) и подложки (свеже-сколотая слюда) (2).

чаев показан на рис. 4. Геометрические параметры для каждой частицы определены с помощью программного модуля обработки изображений Image Analysis (программы управления микроскопа Nova). Данной программой проводится секущая плоскость  $Z = \text{const}$  на заданном расстоянии от базовой плоскости ( $Z = 0$ ) образца, каждый объект на поверхности, пересекаемый этой

плоскостью, интерпретируется как отдельное зерно (в данном случае это отдельная частица или агрегат), после чего находятся и вычисляются основные геометрические параметры для каждого зерна: площадь зерна, равная площади сечения, объем, максимальный размер, максимальная высота, средняя высота, периметр и т.д. Минимальный размер (~10 нм) и ширина бинов (~10 нм) выбраны, исходя из чувствительности используемых зондов. Принимая во внимание асимметрию полученных распределений, для функции плотности распределения по размерам использовали логнормальное распределение:

$$D_n(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}SR} \exp\left(-\frac{\ln^2(R/R_0)}{2S^2}\right), \quad (1)$$

где параметры  $R_0, S$  отвечают за наиболее вероятный радиус и ширину распределения соответственно.

Распределение частиц, получаемых в жидкой среде, хорошо согласуется с размером из ДСР [15], что дает повод ассоциировать высаженные частицы с агрегатами в МЖ. Сравнение с распределением по размерам для отдельных частиц провели с использованием кривой МУРР на исходной системе (рис. 5а). Из нулевого контраста между кислотой в составе частиц МЖ и водой следует, что кривые МУРР отвечают рассеянию на магнетите [3]. Отсутствие каких-либо особенностей на кривой рассеяния говорит о сильной

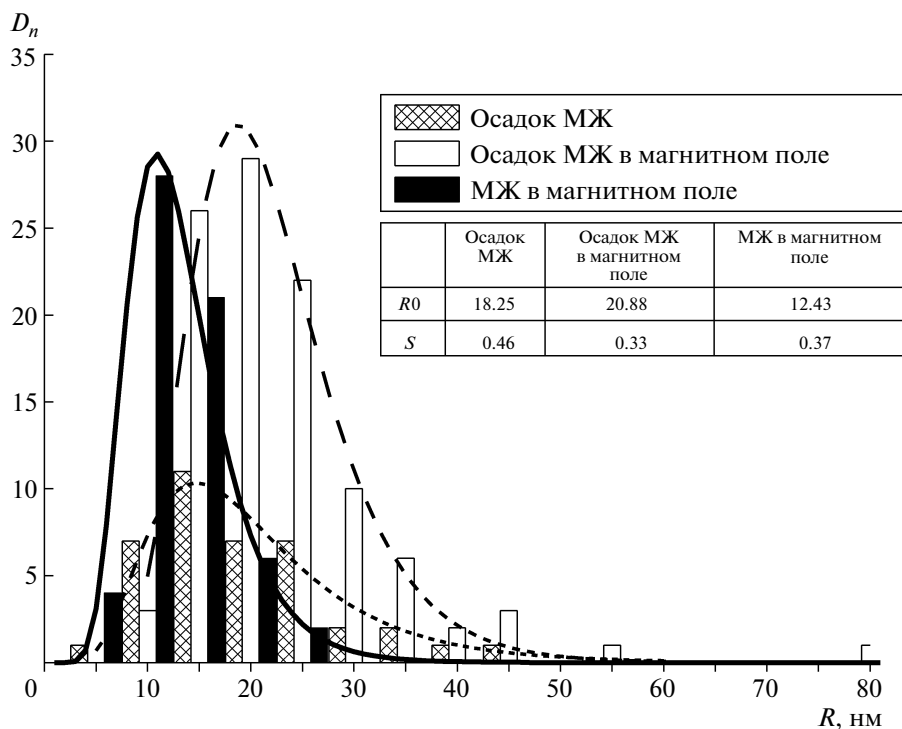


Рис. 4. Гистограммы распределения по размерам агрегатов в МЖ для трех видов АСМ с аппроксимацией логнормальным распределением (1). В таблице – параметры распределения  $R_0$  и  $S$ .

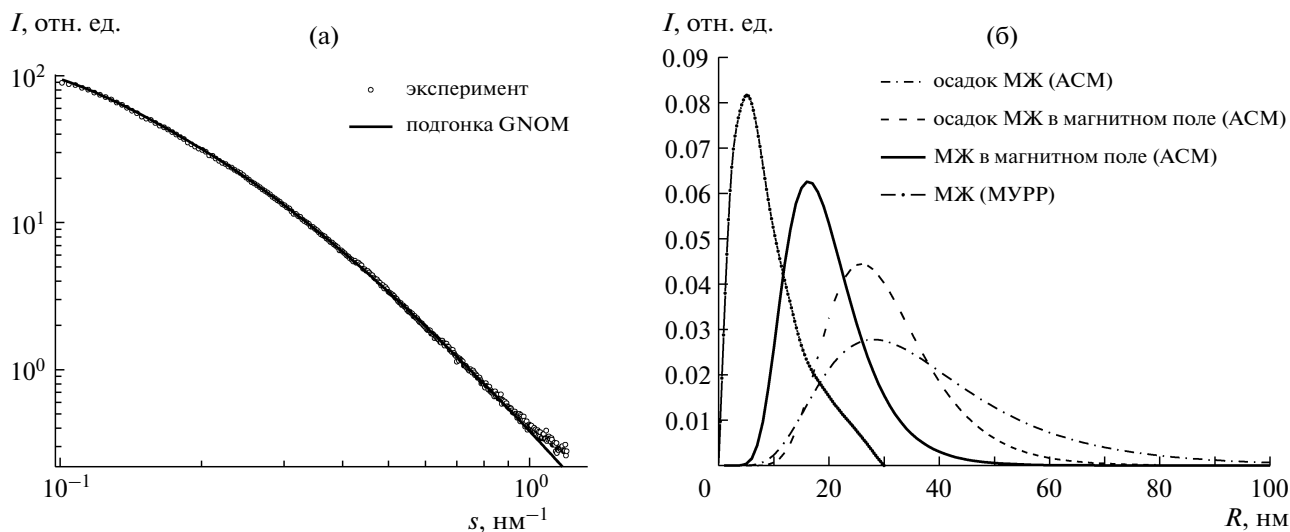


Рис. 5. Экспериментальная кривая МУРР с подгонкой программой GNOm (а), распределения по размерам агрегатов в исследуемой МЖ по данным АСМ и МУРР (б).

полидисперсности частиц в МЖ. Функцию распределения по размерам из кривой МУРР получили с помощью косвенного фурье-преобразования (приближение полидисперсных жестких сфер) в виде  $D_V(R) = VD_n(R)$ , где  $V$  – объем частицы радиусом  $R$ . На рис. 5б нормированная на единицу функция  $D_V(R)$  из МУРР сравнивается с аналогичными функциями из АСМ. Основной пик этой функции соответствует отдельным частицам магнетита с характерным радиусом  $R = 5$  нм. Наблюдаемый на ней излом при  $R > 15$  нм отражает влияние агрегации на кривую рассеяния. Аналогичное влияние можно видеть при анализе малоуглового рассеяния нейтронов [27] в водных МЖ, где магнетит стабилизировался двойными слоями монокарбоновых кислот. Из-за большой полидисперсности выделение рассеяния на агрегатах и получение соответствующей функции распределения  $D_V(R)$  из МУРР затруднены. Тем не менее качественно область влияния агрегатов на  $D_V(R)$  из МУРР лежит в районе максимума распределения  $D_V(R)$  из жидкостной АСМ. Поэтому можно говорить о том, что данные жидкостной АСМ наиболее близко отражают ситуацию по наличию агрегатов в исходной МЖ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен и проведен анализ функции распределения по размерам для агрегатов (размер выше 10 нм) в водных магнитных жидкостях с помощью жидкостной АСМ. Для высаживания агрегатов из МЖ на подложку использовалось магнитное поле. Полученное распределение согласуется в отношении агрегации с данными МУРР, проведенными для исходной МЖ в объеме

в отсутствие внешнего МП. Показано, что испарение МЖ в различных условиях для получения осадка при “сухом” АСМ-анализе приводит к сдвигу исследуемых функций распределения в сторону больших размеров агрегатов. Причиной существенной модификации распределений служит дополнительная агрегация частиц при испарении МЖ. Таким образом, с точки зрения влияния условий АСМ-эксперимента на структуру исследуемой системы проведение АСМ-анализа МЖ в жидкой среде с применением внешнего МП является наиболее “чистым” экспериментом при характеристике агрегатов в данных коллоидных системах.

Авторы выражают благодарность А.С. Хлебникову за помощь в проведении экспериментов и А.В. Иродовой за обсуждение полученных результатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rosensweig R.E.* Ferrohydrodynamics. Cambridge: University Press, 1985.
2. *Шлюomis М.И.* // УФН. 1974. Т. 427. С. 112.
3. *Авдеев М.В., Аксенов В.Л.* // УФН. 2010. Т. 180. С. 1009.
4. *Ferrofluids.* Magnetically controllable fluids and their applications / Ed. Odenbach S. Lecture Notes in Physics. Berlin: Springer-Verlag, 2002. V. 594. P. 233.
5. Proceedings of the 10th International Conference on Magnetic Fluids, August 02–06, 2004, Guarujá – São Paulo, Brazil / Eds. Figueiredo Neto A.M. et al. // J. Magn. Mater. 2005. V. 289. 544 p.
6. *Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2161.
7. *Wuang S.C., Neoh K.G., Kang E.T. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 1723.

8. *Duguet E., Vasseur S., Mornet S. et al.* // *Nanomedicine*. 2006. V. 1. P. 157.
9. *Fortin J.P., Wilhelm C., Servais J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 2628.
10. Proceedings of the 6th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, May 17–20, 2006, Krems, Austria / Eds. Häfeli U., Schutt W. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 311. 468 p.
11. Proceedings of the 7th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, May 21–24, 2008, Vancouver, Canada / Eds. Häfeli U., Zborowski M. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 1335.
12. *Avdeev M.V., Mucha B., Lamszus K. et al.* // *Langmur*. 2010. V. 26. P. 8503.
13. *Vekas L., Avdeev M.V., Bica D.* *Magnetic nanofluids: Synthesis and Structure* / Ed. Shi D. *Nanoscience and Its Applications in Biomedicine*. Berlin: Springer-Verlag, 2009. P. 650.
14. *Massart R., Dubois E., Cabuil V., Hasmonay E.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 149. P. 1.
15. *Hajdu A., Tombácz E., Illés E. et al.* // *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 2008. V. 135. P. 29.
16. *Vekas L., Avdeev M.V., Bica D.* // *China Particuology*. 2007. V. 5. P. 43.
17. *Tombácz E., Bica D., Hajdú A. et al.* // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. V. 20. P. 204103.
18. *Zavisova V., Koneracká M., Múková M. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 1408.
19. *Bica D., Vekas L., Avdeev M.V. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 311. P. 17.
20. *Buscher K., Helm C.A., Gross C. et al.* // *Langmur*. 2004. V. 20. P. 2435.
21. *Matei G., Airinei A., Creanga D.-E.* // *Acta Phys. Pol. A*. 2006. V. 109. P. 405.
22. *Hajdu A., Tombácz E., Avdeev M.V. et al.* // *GeNF Annual Rep.* 2010. HZG: 2011.
23. *Svergun D.I.* // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 495.
24. *Яхно Т.А., Яхно В.Г.* // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 133.
25. *Яхно Т.А., Казаков В.В., Санина О.А. и др.* // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 17.
26. *Быков И.В.* Дис. “Развитие и автоматизация методов измерения рельефа и локальных свойств биологических объектов в атомно-силовой микроскопии” канд. физ.-мат. наук. ЗАО “Нанотехнология МДТ”, 2010.
27. *Петренко В.И., Аксенов В.Л., Авдеев М.В. и др.* // *ФТТ*. 2010. Т. 52. Вып. 5. С. 913.