

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 539.211, 538.9, 548.735.7, 544.77.023.5

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В НЕПОЛЯРНЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2011 г. В. Л. Аксёнов^{1,2,3}, М. В. Авдеев^{2,1}, А. В. Шуленина^{3,1}, Я. В. Зубавичус¹,
А. А. Велигжанин¹, Л. Рошта⁴, В. М. Гарамус⁵, Л. Векаш⁶

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

E-mail: aksenov@kia.ru

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

⁴Исследовательский институт физики твердого тела и оптики Венгерской академии наук, Будапешт

⁵Гельмгольц-Центр Геестхахт, Германия

⁶Лаборатория магнитных жидкостей Центра фундаментальных и прикладных технических исследований,
Румынская академия – отделение Тимишоары

Поступила в редакцию 22.03.2011 г.

Показана необходимость комплексного (с использованием различных физических методов, включая рассеяние нейтронов и синхротронного излучения) подхода при анализе структуры магнитных жидкостей (МЖ). Проведены исследования МЖ на основе неполярных органических растворителей с наночастицами магнетита (размер 2–20 нм), покрытых различными монокарбоновыми кислотами. Показано, что замена ненасыщенной олеиновой кислоты (алкильная цепь C18 с изломом посередине из-за двойной связи в *цис*-конфигурации) в классической процедуре стабилизации исследуемого типа магнитных жидкостей на насыщенные линейные кислоты с разной длиной алкильной цепи (C12–C18) приводит к уменьшению среднего размера и полидисперсности наночастиц в конечных системах.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы остро стоит вопрос о структурном описании сложных коллоидных систем с регулируемыми свойствами, определяемыми особенностями на уровне 1–100 нм. Данный вопрос важен как с практической (диагностика), так и с фундаментальной (выделение и изучение общих физико-химических свойств) точек зрения. Яркий представитель такого рода систем – магнитные жидкости (МЖ) или феррожидкости – коллоидные растворы магнитных наночастиц, которые по своим свойствам близки к однородным жидкостям со сравнительно большой магнитной восприимчивостью [1, 2]. Несмотря на достаточно долгую историю (первые высокоустойчивые МЖ были синтезированы в середине 60-х гг. прошлого столетия [1]), остается не решенной проблема детального описания внутренней структуры этих систем [3]. Вместе с тем совмещение текучести и магнитных свойств МЖ широко используется на практике в различных технических устройствах [4, 5]. В настоящее время активно развиваются медико-биологические применения биосовместимых МЖ [6–12].

МЖ представляют собой (рис. 1) системы квазисферических и полидисперсных частиц из ферромагнитных или ферримагнитных материалов в жидких дисперсионных средах (органические и

неорганические жидкости, вода) [1, 2, 13]. Частицы покрываются слоем (слоями) поверхностно-активного вещества (ПАВ). Соответствующие эффективные оболочки уменьшают магнитное взаимодействие между частицами, предотвращая их агрегацию и коагуляцию. Принципиальной особенностью МЖ является размер дисперсных частиц, варьируемый от 2 до 20 нм и более в зависимости от используемого магнитного материала. Именно это обстоятельство в совокупности с правильно подобранным ПАВ обуславливает высокую стабильность МЖ [13], которая с физической точки зрения определяется близостью в МЖ энергии притяжения между коллоидными частицами (магнитное взаимодействие плюс взаимодействие Ван-дер-Ваальса) к тепловой энергии частиц (броуновское отталкивание). Другой важной особенностью МЖ является однодоменное состояние спонтанной намагниченности их частиц, как следствие обозначенных размеров, что определяет близкое к суперпарамагнитному поведение МЖ. Объемная доля магнитных частиц в высокостабильных МЖ может достигать 25%.

Регулирование параметров частиц в МЖ – важная задача для получения требуемых свойств этих систем на практике; ее решение не должно нарушать коллоидную стабильность МЖ, в особенности при высоких концентрациях маг-

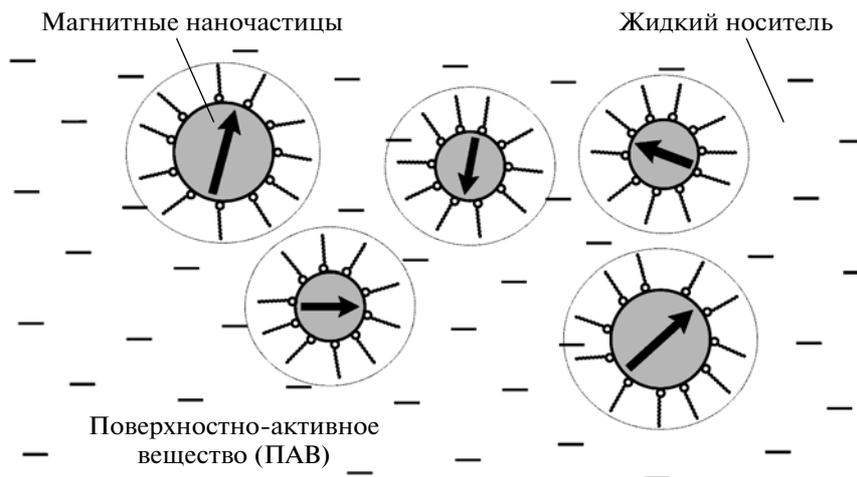


Рис. 1. Принципиальная схема строения магнитных жидкостей. Характерный размер (2–20 нм) магнитных наночастиц, покрытых оболочкой ПАВ, соответствует их одномоментному состоянию намагниченности, обозначенному жирными стрелками внутри частиц.

нитных наночастиц. Экспериментально доказано, что для неполярных органических МЖ наилучшим стабилизатором является [1] олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}COOH$), ω -9 ненасыщенная монокарбоновая кислота с двойной связью посередине, приводящей к уголкового формы молекулы. Во время приготовления МЖ молекулы кислоты адсорбируются на поверхности наномангнетита (хемосорбция лиофобных головок), формируя таким образом стабилизирующий слой с эффективной толщиной и эластичностью, достаточными для обеспечения стерической (неэлектростатической) стабилизации. Объемная доля диспергированного в жидкую основу магнетита при таком способе стабилизации может достигать 20% и более. В противоположность олеиновой кислоте ее насыщенный линейный (без изгиба) аналог, стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}COOH$), обнаруживает крайне низкую эффективность стабилизации, несмотря на длину молекулы, достаточную для выполнения энергетического условия стерической стабилизации. Причина данного различия, известного как “парадокс стеариновой кислоты”, неоднократно обсуждалась в литературе. Анализируя данные по смачиваемости двух ПАВ в виде адсорбированного монослоя на поверхности слюды, Тадмор и соавторы предположили [14], что уменьшение межмолекулярного нематического притяжения в случае олеиновой кислоты способствует их сольватации, необходимой для “растворения” сложных частиц “магнетит-ПАВ” в органических неполярных МЖ. Однако недавно было обнаружено [15, 16], что такие короткие монокарбоновые кислоты, как лауриновая ($C_{11}H_{23}COOH$) и миристиновая ($C_{13}H_{27}COOH$), проявляют значительно более высокую эффективность стабилизации и сравни-

мы по данному показателю с олеиновой кислотой. Несмотря на то что эти кислоты тестировались ранее в синтезе и органических [17, 18], и водных (в качестве первого слоя) МЖ [19, 20], в [15] впервые были получены неагрегированные МЖ в циклогексане с достаточно высокой концентрацией ($\phi_m \sim 10\%$). Обнаружение этого факта было несколько неожиданным с точки зрения физических основ данных систем, так как, согласно общей концепции [1], уменьшение толщины оболочки ПАВ должно приводить к понижению агрегативной устойчивости МЖ. Для прояснения данного вопроса в рамках одной схемы стабилизации в [15, 16] были синтезированы [21] МЖ в декалине, стабилизированные как олеиновой кислотой (ОК), так и кислотами из ряда насыщенных кислот с длиной алкильной цепи в диапазоне C12–C18: лауриновая (ЛК), миристиновая (МК), пальмитиновая (ПК) и стеариновая (СК) кислоты. Было обнаружено, что, несмотря на низкую эффективность стабилизации в случае пальмитиновой (C16) и стеариновой (C18) кислот, возможно получение стабильных образцов при нормальных условиях и их концентрирование до $\phi_m \sim 10\%$. Это, по существу, явилось некоторым рекордным достижением для насыщенных кислот и поставило вопрос об уточнении физико-химических принципов стабилизации рассматриваемого класса МЖ.

Настоящая работа посвящена комплексному анализу указанных МЖ с целью прояснения различий в их структурных особенностях из-за использования разных ПАВ. Дополнительно к использованию анализа статического намагничивания (магнитная гранулометрия), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) и реологических измерений применяются методы

рассеяния синхротронного излучения (СИ) и нейтронов, включая рентгеновскую дифракцию, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) и малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) в неполяризованной и поляризованной модах. Особое внимание уделено использованию методов рассеяния как части комплексного анализа. Задачей данной работы является показать необходимость комплексного использования дополняющих методов, включая методы рассеяния, для надежного восстановления структуры МЖ на уровне 1–100 нм.

Структурные исследования с использованием синхротронного излучения проводились на Курчатовском источнике синхротронного излучения в НБИК-центре НИЦ “Курчатовский институт”.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые образцы МЖ были произведены в CFATR (Тимишоара, Румыния), согласно процедуре, описанной в [22, 15, 21]. Магнетит, осажденный в водных растворах Fe^{2+} и Fe^{3+} ионов (соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, щелочная среда, $t = 80^\circ\text{C}$), диспергировался в различные органические среды, включая углеводороды, бензол, декалин, циклогексан и их дейтерированные аналоги (для нейтронных измерений) со стабилизацией ОК и указанных ранее насыщенных кислот. Для всех систем было достигнуто достаточно высокое содержание магнетита на уровне $\phi_m = (6\text{--}10)\%$. Особое внимание уделялось удалению свободного (неадсорбированного) ПАВ из конечной МЖ посредством многократной флокуляции (ацетон) и редиспергирования в жидкий углеводород перед окончательным растворением частиц с адсорбированной оболочкой ПАВ в требуемом растворителе. Отметим, что используемые ПАВ обладают различной эффективностью стабилизации. Для достижения обозначенной концентрации для всех кислот, за исключением ОК, процедура диспергирования в один и тот же раствор проводилась несколько (до 10) раз. В этом отношении можно выделить СК, как худшую из использованных кислот. Приблизительное соотношение между объемными долями ПАВ и магнетитом $\phi_{\text{surf}} : \phi_m$ было рассчитано из измерений плотности МЖ и высушенного материала и составляло 1 : 1 для образца ОК и лежало между 2 : 1 и 3 : 1 для образцов с насыщенными кислотами. Все исследуемые образцы характеризовались высокой стабильностью как во времени (стабильность, по крайней мере, в течение года), так и по отношению к магнитному полю (до 1 Тл).

Использование различных жидких дисперсионных сред обусловлено разными требованиями применяемых методов и приложений, для которых непосредственно разрабатывались исследуе-

мые МЖ. Как показала практика, оказывается невозможным выбрать один растворитель для проведения полного анализа на одних и тех же образцах. Бензол и циклогексан являются наиболее удобными для вариации контраста в МУРН на основе смесей с широкодоступными дейтерированными аналогами. Однако высокая летучесть и токсичность этих растворителей не позволяют использовать их в магнитометрических и реологических измерениях и затрудняют измерения МУРР. Декалин с существенно более низкой летучестью является идеальным для магнитометрии и МУРР, а также хорошей основой для длительного хранения и транспортировки МЖ. В то же время для него обнаруживается неполная смешиваемость с дейтерированным аналогом в довольно широком диапазоне концентрации дейтерированной компоненты в смеси (30–70% объемной доли), что не дает возможности проведения полноценной вариации контраста в МУРН. Этот растворитель не может использоваться и в реологических измерениях из-за сравнительно малой вязкости. В последнем случае наиболее подходящими средами являются различные жидкие углеводороды, смеси которых активно используются в промышленных МЖ (например, трансформаторные и вакуумные масла). Несмотря на обозначенную проблему, для систем на основе перечисленных органических растворителей с хорошо определенными магнитными наночастицами, плотно покрытыми слоем ПАВ (рис. 1), можно сравнительно легко осуществлять полное редиспергирование частиц из одной основы в другую посредством флокуляции (ацетон). Достаточно сильная сорбционная связь между лиофобными головками ПАВ и магнетитом обеспечивает сохранение структуры частиц при смене неполярных растворителей.

Данные магнитной гранулометрии (вибрационный магнитометр VSM 880 DMS/ADE Technologies-USA; поле до 800 кА/м), ПЭМ (микроскоп 1010 JEOL, 200 кВ) и реологических измерений (реометр MCR PHYSICA, геометрия плоскость/плоскость) были предоставлены CFATR (Тимишоара, Румыния). Детали соответствующих экспериментов можно найти в [12, 21]. Из анализа кривых статического намагничивания и изображений ПЭМ получены параметры функции распределения по размерам для магнетита, диспергированного в жидкий носитель. По результатам такого анализа трудно судить о степени агрегации в растворах. Также для полного восстановления структуры МЖ требуется определение параметров оболочек ПАВ вокруг магнетита: толщины и плотности длины рассеяния (ПДР). Такую информацию можно получить только с использованием методов рассеяния СИ и нейтронов.

Рентгеновские дифрактограммы и кривые рентгеновского малоуглового рассеяния были получены на станции “Структурное материаловедение (СТМ)” Курчатовского источника синхротронного излучения [23]. Дифракционные измерения выполнялись в режиме пропускания с использованием двумерного детектора FujiFilm Imaging Plate (считывание и оцифровка изображения сканером BAS-5000) при следующих параметрах: длина волны излучения $\lambda = 0.69072 \text{ \AA}$ ($E = 17.950 \text{ кэВ}$), размер пучка $200 \times 200 \text{ мкм}^2$, расстояние образец–детектор 150 мм, время экспозиции 30 мин, пространственный шаг при считывании пластины 100 мкм. Для калибровки длины волны использовался К-край поглощения циркония ($E_0 = 17.998 \text{ кэВ}$). Расстояние образец–детектор и аппаратная функция уточнялись по дифрактограмме стандарта – корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кривые малоуглового рассеяния были получены в режиме пропускания с использованием одномерного газового детектора “ЛКДО” (ОАО “Элион”, Санкт-Петербург) при следующих параметрах: длина волны 1.036 \AA ($E = 12.000 \text{ кэВ}$), расстояние образец–детектор 1000 мм, время экспозиции 30 мин. Для калибровки угловой шкалы использовалось рассеяние на стандарте (бегенат серебра). Измерение проводилось в вакууме; образцы помещались в кварцевые капилляры, которые запаривались.

При проведении экспериментов МУРН был учтен опыт по исследованию МЖ, накопленный на установке ЮМО [24, 25] реактора ИБР-2, ЛНФ ОИЯИ, Дубна (времяпролетный режим, диапазон длины волны $0.5\text{--}5 \text{ \AA}$, интервал расстояний образец–детектор 2–16 м, система двух кольцевых детекторов изотропного рассеяния), начиная с пионерских работ по вариации контраста на органических неполярных МЖ [26, 27] и заканчивая полным моделированием кривых рассеяния в недавних исследованиях [17, 18, 28–31]. Эксперименты МУРН ставились на установках SANS-1 [32] исследовательского центра HZG, Геестхахт–Гамбург, Германия, (длина волны 8.1 \AA немонохроматичность 10%, интервал расстояний образец–детектор 0.7–9.7 м, позиционно-чувствительный детектор $55 \times 55 \text{ см}^2$, размер пиксела $0.7 \times 0.7 \text{ см}^2$) и “Yellow Submarine” Будапештского нейтронного центра, Венгрия (длина волны 4.5 и 12 \AA , немонохроматичность 13%, интервал расстояний образец–детектор 1.3–5.6 м, позиционно-чувствительный детектор $64 \times 64 \text{ см}^2$, размер пиксела $1 \times 1 \text{ см}^2$). Для калибровки использовалось рассеяние H_2O с 1 мм толщиной. Образцы и соответствующие растворители помещались в кварцевые кюветы (Hellma) с толщиной прохождения 1 мм. Все эксперименты проводились при $t = 25^\circ\text{C}$. На SANS-1 дополнительно использовалась поляризационная мода с помещением образ-

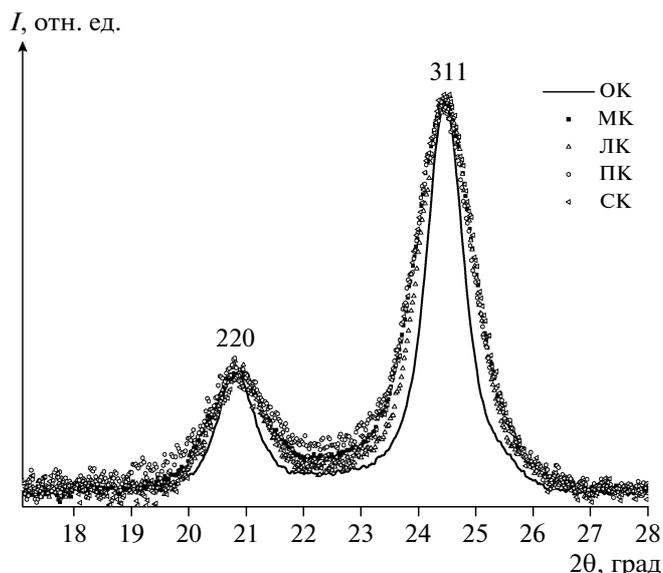


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских (синхротронных) дифрактограмм для 1% МЖ в декалине со стабилизирующей разными кислотами (подписи на графике) в области наиболее интенсивных рефлексов (фон рассеяния на растворителе вычтен).

цов в магнитное поле (до 2.5 Тл) и измерением двух $2D$ -интенсивностей рассеяния на позиционно-чувствительном детекторе, соответствующих состояниям поляризации пучка “по полю” и “против поля”, которые достигались комбинацией стационарного поляризатора (степень поляризации 99%) и спин-флиппера (эффективность 95%). Функция разрешения при моделировании кривых рассеяния рассчитывалась, согласно [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средний размер наночастиц кристаллического магнетита в МЖ был определен посредством дифракции рентгеновских лучей (СИ), представленной на рис. 2. По ширине дифракционных пиков (в процедуре ритвельдовского уточнения с учетом аппаратной функции [34]) определялся размер области когерентного рассеяния, что для наночастиц (в предположении однородной бездефектной структуры) соответствует их среднему размеру (таблица). На рис. 2 четко видно уменьшение ширины дифракционного пика для образца с ОК в сравнении с другими кислотами, что свидетельствует о большем размере частиц, стабилизированных ОК. Точечная коллимация пучка СИ при сохранении достаточно высокой интенсивности позволяет зафиксировать сравнительно малое изменение дифракционных пиков на фоне аппаратной функции даже для сравнительно разбавленных МЖ (вплоть до $\phi_m = 1\%$).

Средний радиус частиц магнетита из рентгеновской дифракции (R_{diff}), параметры функции лог-нормального распределения (R_0, S), используемые в аппроксимации кривых МУРР и МУРН, и соответствующее среднее значение $\langle R \rangle$ для наночастиц магнетита МЖ в декалине со стабилизацией различными монокарбоновыми кислотами

Образец	R_{diff} , нм	R_0 , нм	S^*	$\langle R \rangle$, нм	h , нм	l , нм	Φ_{surf0}/Φ_{m0}
ОК	4.3	3.40	0.38	3.65	1.40	2.3	1.18
СК	2.3	2.55	0.28	2.65	1.85	2.3	3.21
ПК	2.6	2.48	0.28	2.58	1.55	2.1	2.57
МК	2.5	2.65	0.28	2.75	1.35	1.8	1.92
ЛК	2.4	2.51	0.28	2.61	1.25	1.6	1.86

Примечание. Толщина оболочки ПАВ из МУРН (h) сравнивается с длиной молекул (l) используемых ПАВ, рассчитанной по формуле Танфорда [37]. Отношение средних объемных долей ПАВ (Φ_{surf0}) и магнетита (Φ_{m0}) рассчитано исходя из полученной функции $D_n(R)$ и толщины h .

* Параметр S принимает одинаковое значение для насыщенных кислот из-за округления до значимой цифры.

Функции распределения по магнитному и атомному размерам наночастиц магнетита были найдены из анализа статического намагничивания, ПЭМ и МУРР. На рис. 3 представлены экспериментальные кривые МУРР, ход которых из-за малости контраста между оболочкой ПАВ и растворителем преимущественно определяется наночастицами магнетита. Отсутствие в кривых рассеяния выраженных “провалов” интенсивности, характерных для форм-фактора сферы, свидетельствует о довольно высокой (свыше 50%) полидисперсности этих частиц. Экспериментальные данные всех методов обрабатывались в предположении об асимметричном лог-нормальном распределении частиц магнетита по радиусам, которое обычно используется при характеристике магнетита из реакции соосаждения [13]:

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

где параметры R_0, S отвечают за наиболее вероятный радиус и ширину распределения соответственно. В частности, форм-фактор рентгеновского рассеяния на частицах МЖ рассматривался в рамках модели “шар–оболочка”:

$$F^2(q) = [(\rho_0 - \rho_1)V\Phi(qR) + (\rho_1 - \rho_s)V_1\Phi(qR_1)]^2, \quad (2)$$

где ρ_0, ρ_1, ρ_s – электронные плотности магнетита и растворителя, V – объем сферической наночастицы радиуса R ; R_1 – внешний радиус частицы с учетом оболочки ПАВ; $\Phi(x) = 3(\sin(x) - x\cos(x))/x^3$. При подгонке к кривым на рис. 3 он дополнительно усреднялся по внутреннему радиусу R с учетом (1). В результате получены параметры R_0, S распределения (1), значения которых представлены в таблице, а вид соответствующих функций распределения показан на вкладке к рис. 3. Из-за низкого контраста между растворителем и оболочкой ПАВ толщина и плотность последней сильно коррелируют в соответствующих подгонках, что не дает возможности однозначно определить их из кривых МУРР. Поэтому аналогично дифракции, магнитометрии и ПЭМ МУРР “не видит” оболочку ПАВ в магнитных жидкостях. Полученные из МУРР параметры $D_n(R)$ подтверждают выводы дифракции. Более того, наряду с уменьшением среднего размера в случае насыщенных кислот распределение наночастиц магнетита по радиусам характеризуется меньшей шириной и асимметрией. В частности, для них адекватное описание экспериментальных кривых может быть получено в предположении гауссова распределения, в то время как в случае ОК распределение имеет выраженный “хвост” частиц большего размера. Интересной особенностью явилось то, что параметры функции $D_n(R)$ для разных насыщенных кислот достаточно близки.

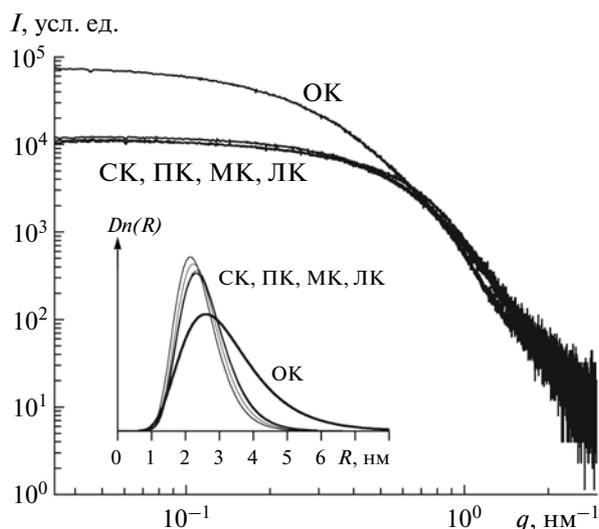


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения для 1% МЖ в декалине со стабилизацией разными кислотами (подписи на графике). На вкладке показаны соответствующие функции распределения магнетита по радиусу.

Аналогичные выводы следуют и из анализа кривых намагничивания и микроизображений ПЭМ.

Полученные из МУРР значения параметров функции $D_n(R)$ хорошо воспроизводятся в экспериментах МУРН (неполяризованная мода) для МЖ на обычных (недейтерированных) растворителях (H-растворители). В этом случае контраст между оболочкой и растворителем практически нулевой, а магнитным рассеянием можно пренебречь по всему диапазону q [3].

Для повышения контраста между оболочкой ПАВ и растворителем в экспериментах МУРН использовали МЖ с преимущественно дейтерированной дисперсионной средой. Для этого исходные концентрированные системы разбавляли в несколько раз дейтерированными аналогами (далее D-растворители) до $\phi_m \sim 1\%$. Эффект оболочки отчетливо проявляется на полученных кривых МУРН (рис. 4). Учитывая, что распределения размеров частиц магнетита практически одинаковы для всех насыщенных кислот (вкладка к рис. 3, таблица), а ПДР компонент частиц также близки, единственной величиной, ответственной за различия в кривых на рис. 4, является толщина слоя ПАВ: можно видеть четкую модуляцию рассеяния по длине ПАВ. В первом приближении моделирование кривых проводили без учета магнитного рассеяния, усредняя форм-фактор модели “шар-оболочка” (2) по функции $D_n(R)$, где вместо электронных плотностей ρ_0, ρ_1, ρ_s использовали соответствующие плотности длины рассеяния магнетита, ПАВ и растворителя. При таком подходе модель хорошо описывает экспериментальные кривые для $q > 0.1 \text{ нм}^{-1}$ (вкладка к рис. 4). Систематические отклонения на начальных участках вызваны, как будет показано ниже, влиянием магнитного рассеяния. На первом этапе подгонки начальные параметры функции распределения по радиусам магнетита брались из данных МУРР/МУРН для МЖ на H-растворителях и фиксировались. Главными варьируемыми параметрами являлись толщина ($h = R_1 - R$) и ПДР (ρ_1) оболочки ПАВ. Затем все параметры отпускались для проверки устойчивости подгонки. Относительный сдвиг параметров функции распределения при этом был существенно меньше 5%, что свидетельствует о надежности используемой процедуры.

Из анализа кривых МУРН на рис. 4 с учетом магнитного рассеяния следует, что эффект магнитного рассеяния мал, и проявляется он главным образом в начальной части кривой. Введение дополнительных параметров, согласно модели полидисперсных “однородных шаров”, отвечающей магнитному рассеянию центральной частицы, значительно ухудшает устойчивость подгонки в сравнение с тем случаем, когда магнитное рассеяние не учитывается вовсе, но рассматрива-

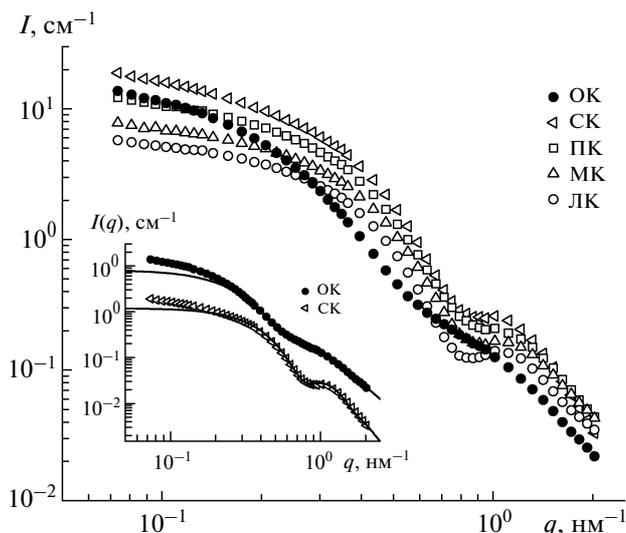


Рис. 4. Кривые МУРН для 1% МЖ с 90%-ным содержанием D-декалина и стабилизацией различными кислотами (подписи на графике). На вкладке показаны примеры подгонки экспериментальных данных моделью невзаимодействующих полидисперсных частиц типа “ядро-оболочка” сферической формы без учета магнитного рассеяния (кривые разнесены по оси $I(q)$ для удобства восприятия).

ются точки с $q > 0.1 \text{ нм}^{-1}$. Для разделения вкладов ядерного и магнитного рассеяния были проведены измерения с использованием поляризованных нейтронов при полном намагничивании МЖ во внешнем магнитном поле. В этом случае магнитная составляющая становится анизотропной. Двум относительным ориентациям спина нейтрона вдоль поля (–) и против поля (+) соответствуют различные двумерные интенсивности рассеяния:

$$F^{2(+)}(q, \varphi) = F_N^2(q) + \{F_M^2(q) - 2pF_N(q)F_M(q)\} \sin^2 \varphi, \quad (3a)$$

$$F^{2(-)}(q, \varphi) = F_N^2(q) + \{F_M^2(q) + 2p\varepsilon F_N(q)F_M(q)\} \sin^2 \varphi. \quad (3б)$$

Здесь φ – угол между вектором рассеяния и направлением намагниченности, p – степень поляризации пучка, ε – эффективность спин-флиппера в отношении способности переворота спина нейтрона. Индексы “N” и “M” в (3) обозначают ядерное и магнитное рассеяние соответственно. Выделение магнитного рассеяния является трудной задачей для исследуемого вида МЖ с концентрацией $\phi_m < 1\%$ [35, 36]. Для $\phi_m \sim 1\%$ разделенные, согласно (3), ядерный и магнитный форм-факторы представлены на рис. 5 для МЖ, стабилизированной ОК в D-бензоле. Видно, что теперь ядерный форм-фактор $F_N^2(q)$ хорошо описывает

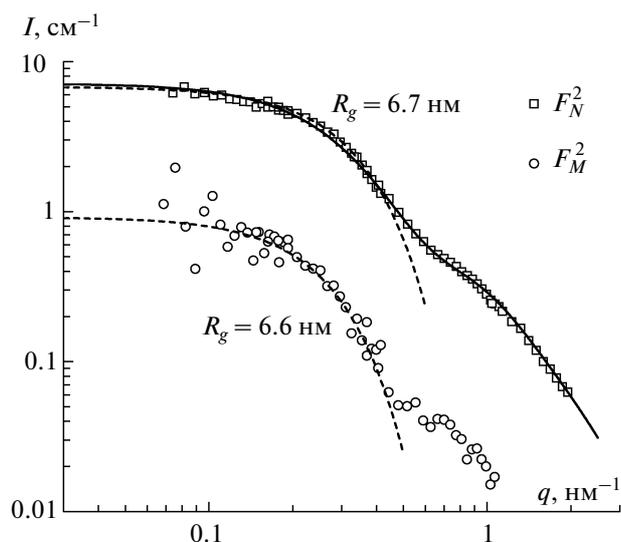


Рис. 5. Разделенные ядерные и магнитные компоненты нейтронного малоуглового рассеяния по данным рассеяния поляризованных нейтронов на 1% МЖ в *D*-бензоле со стабилизацией ОК. Сплошная линия — подгонка экспериментальных данных моделью не взаимодействующих полидисперсных частиц типа “шар-оболочка”. Пунктирные линии — приближения Гинье с указанием наблюдаемых радиусов инерции.

ся в рамках модели независимых частиц типа “ядро-оболочка” во всем диапазоне модуля вектора рассеяния q . Это подтверждает тот факт, что систематические отклонения от модели для кривых рассеяния неполяризованных нейтронов на вкладке к рис. 4 вызваны влиянием магнитного рассеяния. Анализ магнитного рассеяния на рис. 5 объясняет, почему не удается описать магнитное рассеяние в рамках простой модели независимых магнитных моментов. Эта модель не работает, так как, несмотря на малую концентрацию частиц, в системе имеется остаточное диполь-дипольное взаимодействие. На рис. 5 это проиллюстрировано с помощью приближения Гинье для малых значений q :

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} R_g^2 q^2\right), \quad (4)$$

где $I(0)$ — интенсивность в нулевой угол, а R_g — эффективный радиус инерции, отвечающий за распределение ПДР внутри частиц и взаимодействие между частицами. Сравнивая R_g из ядерного и магнитного форм-факторов, можно сделать вывод, что “магнитный” размер частиц магнетита несколько больше, чем их “ядерный” размер. Действительно, R_g из F_N^2 отвечает полным частицам, включая оболочку ПАВ, в то время как R_g из F_M^2 соответствует наночастицам магнетита. Таким образом, в данном типе МЖ существуют магнитные корреляции из-за остаточного диполь-ди-

польного взаимодействия, в то время как корреляции в положениях частиц пренебрежимо малы. Для аналогичных по концентрации МЖ со стабилизацией насыщенными кислотами магнитное рассеяние F_M^2 характеризуется низкой статистической точностью, что не позволяет провести адекватную оценку магнитного размера. Тем не менее подгонка ядерного рассеяния моделью не взаимодействующих полидисперсных частиц типа “шар-оболочка” улучшается, как и в случае F_N^2 на рис. 5. Достаточно хороший сигнал для МЖ со стабилизацией МК в органических неполярных растворителях выделяется [3, 18, 35] только при $\phi_m > 2\%$. Он также отражает существенные магнитные корреляции, длины которых при таких концентрациях начинают превосходить атомные размеры составных частиц.

Полученные значения эффективной толщины слоя ПАВ представлены в таблице. Для линейных насыщенных кислот они строго коррелируют с длиной молекулы, рассчитанной по формуле Танфорда для дифильных ПАВ [37]. Учитывая тот факт, что в растворах нет свободного ПАВ, полученные параметры $D_n(R)$ и толщину оболочки можно использовать для оценки объемных отношений между магнетитом и ПАВ в растворах (таблица). Соответствующий диапазон соотношений находится в согласии с данными анализа весового состава МЖ. Близость толщин оболочек ненасыщенной ОК и более короткой насыщенной МК в таблице согласуется с угловой структурой молекулы ОК. Отметим также, что из полученного абсолютного значения ПДР оболочки, $\rho_1 \approx 0$, с учетом статистической точности эксперимента возможная доля растворителя, проникающего в оболочку (сольватация), составляет менее 5% объема оболочки.

Обнаруженное изменение размера магнетита проявляется и в данных МУРН по вариации контраста на МЖ, обработанных с учетом полидисперсности частиц [3, 38–40]. Из изменения интенсивности рассеяния в нулевой угол (рис. 6а) для дисперсий магнетита в бензоле со стабилизацией ОК и МК определили эффективные точки компенсации, которые использовали для определения модифицированного контраста [41] при разном содержании *D*-бензола. Минимальная $I(0)$ или остаточная интенсивность отличается для двух видов стабилизации. Смещение эффективной точки компенсации в меньшие значения для образца МК отражает уменьшение размера магнетита и соответственное увеличение относительной доли ПАВ в составе частиц (рис. 6а). Зависимость измеряемого квадратичного радиуса инерции от обратного модифицированного контраста, показанная на рис. 6б, в точках пересечения с осью ординат дает усредненное значение радиуса инерции формы комплексных (магнетит

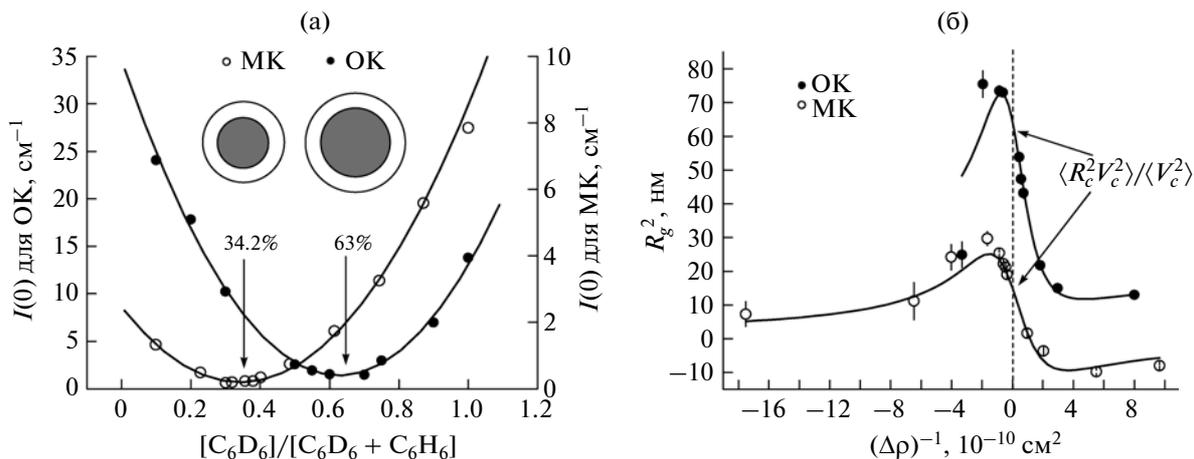


Рис. 6. Анализ экспериментально полученных параметров Гинье при вариации контраста для МЖ на бензоле и стабилизации ОК и МК (а). Интенсивность в нулевой угол как функция доли D-растворителя с иллюстрацией причины смещения эффективной точки компенсации (б). Квадратичный радиус инерции как функция обратного модифицированного контраста.

плюс оболочка ПАВ) частиц. Видно заметное уменьшение этого параметра для образца МК в сравнении с образцом ОК. Полный анализ данных вариации контраста [3, 38–40] включает в себя разложение рассеяния на модифицированные базисные функции [41] и сравнение по всему диапазону q базисной функции средней формы (магнетит плюс оболочка ПАВ) с рассеянием в H-растворителе (только магнетит). Из последнего сравнения получаем близкие толщины оболочек для систем ОК и МК около 1.4 нм, что находится в полном согласии с данными таблицы.

Наконец, эффективное уменьшение размера частиц при стабилизации объясняет различия в вязкостных свойствах между МЖ, стабилизированными ОК и насыщенными кислотами. Так, например, для магнетита, передиспергированного в смесь углеводородов (трансформаторное масло), со стабилизацией ОК имеем вязкость $\eta \sim 0.083 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а со стабилизацией МК — $\eta \sim 0.76 \text{ Па}\cdot\text{с}$, в то время как магнито-вязкостный эффект (относительное изменение вязкости в зависимости от прикладываемого поля) проявляется больше при стабилизации ОК [28]. С одной стороны, меньший размер частиц дает большую поверхность взаимодействия частиц с растворителем, что повышает вязкость. С другой стороны, малые частицы взаимодействуют слабее во внешнем магнитном поле, следовательно, рост сопутствующей анизотропной агрегации для концентрированных систем, приводящий к изменению вязкости, значительно меньше.

Отметим, что примененный комплексный подход, объединяющий несколько методов, позволяет с уверенностью говорить об обнаруженном эффекте: (i) рентгеновская дифракция на кристаллическом магнетите указывает на то, что эффект

касается именно наночастиц (однодоменных кристаллитов), а не их возможных агрегатов; (ii) анализ статического намагничивания и ПЭМ позволяют восстановить функции распределения магнитного и атомного размера магнетита; (iii) МУРР и МУРН дают близкие к предыдущим функции распределения по размерам, а значит, частицы преимущественно находятся в неагрегированном состоянии; (iv) из МУРН на МЖ с деутерированной дисперсионной средой получаем толщину и плотность оболочки ПАВ, по которой с уверенностью судим об адсорбции всех видов кислот на магнетите и отсутствии свободного ПАВ в растворах; (v) данные вариации контраста позволяют независимым образом проконтролировать многопараметрическое моделирование кривых МУРН.

Следует также отметить, что по ряду причин, которые до конца не ясны и активно обсуждаются в современных публикациях, количественные данные различных структурных методов могут значительно различаться. Например, это можно видеть в таблице в отношении средних размеров из дифракции и малоуглового рассеяния, а также для всех насыщенных кислот их длина, рассчитанная из термодинамических характеристик мицеллярных растворов ПАВ (формула Танфорда), заметно превышает толщину оболочки, найденную по кривым МУРН. Учитывая тот факт, что моделирование кривых рассеяния является многопараметрической задачей, всегда встает вопрос о систематических отклонениях в подгоночных параметрах. Также используемое в обработке данных малоуглового рассеяния распределение $D_n(R)$ является модельной функцией. В некотором смысле абсолютные значения параметров в коллоидных системах зависят от способа их измере-

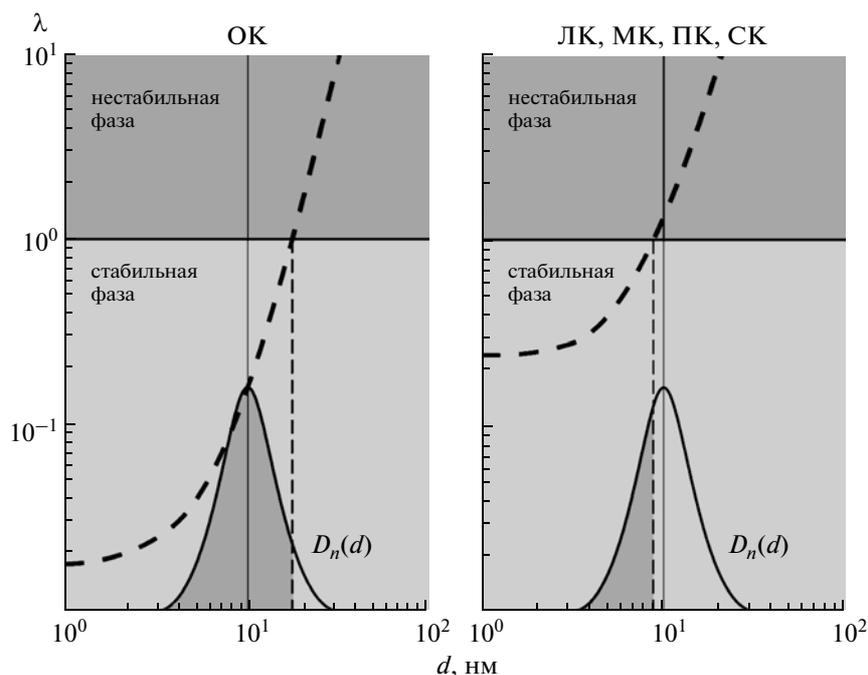


Рис. 7. Принципиальная схема эффекта селективности размера при замене ОК на насыщенные кислоты (ЛК, МК, ПК, СК) при стабилизации полидисперсных частиц магнетита (реакция соосаждения) в органических неполярных растворителях во внешнем магнитном поле насыщения (магнитная декантация). Пунктирная линия условно показывает зависимость параметра взаимодействия λ (отношение средней энергии притяжения частиц при контакте к энергии отталкивания) от диаметра частиц (d) для монодисперсного случая. Ограничение на размер частиц, попадающих в стабильную фазу, следует из условия $\lambda < 1$, которое “совмещено” в первом приближении с функцией распределения по размеру для наночастиц магнетита, производимых в ходе используемой реакции соосаждения к моменту добавления ПАВ в систему. Для шкалы размеров использован логарифмический масштаб, в котором логнормальное распределение имеет вид нормального распределения. Насыщенные кислоты, согласно экспериментальным данным в отношении конечной функции распределения по размерам, имеют приблизительно одинаковую зависимость $\lambda(d)$.

ния, и их согласование для различных методов представляет собой довольно сложную задачу, требующую отдельного детального изучения. Принимая во внимание изложенное выше замечание, подчеркнем, что в настоящей работе акцент в анализе данных делался, прежде всего, на изучение *относительных изменений* в системах, приготовленных одинаковым способом! Именно анализ относительных изменений в результатах различных методов (дающих разные абсолютные значения одних и тех же параметров) позволяет с большей достоверностью говорить об эффекте селективности размера стабилизированных частиц для различных видов кислот (таблица).

Из полученной структурной информации о частицах в МЖ можно сделать существенное уточнение физических принципов стабилизации данных систем. С одной стороны, четко показаны различия в эффективных толщинах ПАВ при использовании линейных насыщенных ПАВ (что не влияет на стабилизируемый размер магнетита). С другой стороны, имеется сильное изменение этого размера при замене ОК на насыщенные кислоты. Отсюда следует, что толщина оболочек не играет существенной роли в стабилизации частиц

магнетита определенного размера для кислот в рассмотренном диапазоне длин алкильных цепей. Главным фактором является разная организация ОК и насыщенных кислот на поверхности магнетита, которая проявляется в различных упругих и сольватационных [14] свойствах оболочек. Наблюдаемый эффект проиллюстрирован схематично на рис. 7, где МЖ во время приготовления представлены как двухфазные системы, состоящие из устойчивой и неустойчивой фаз. Неустойчивая фаза соответствует неустойчивым магнитным частицам и их агломератам, осаждаемым во внешнем магнитном поле (магнитная декантация) на первой стадии приготовления МЖ. Условие стабильности монодисперсной МЖ на рис. 7 формально “совмещено” с функцией распределения по размерам для магнетита, образующегося в реакции соосаждения. Таким образом, можно говорить о некоторой селективности: более крупные частицы эффективно попадают в осаждаемую фазу. Причина данного явления, фактически, кроется в полидисперсности магнетита. Подобный эффект встречается при разделении фаз в концентрированных ионных МЖ под действием внешнего магнитного поля [42]. Итак,

согласно рис. 7, ОК — высокоэффективное ПАВ для стабилизации полидисперсного магнетита, получаемого реакцией соосаждения, по всему диапазону размеров 2–20 нм, а насыщенные линейные кислоты стабилизируют этот интервал частично, оставляя в растворе лишь некоторую долю частиц меньшего размера. Это естественным образом объясняет различие в эффективности диспергирования (доле стабилизированного магнетита после однократного диспергирования) между ОК и насыщенными кислотами, но оставляет открытым вопрос, почему имеется различие в эффективности стабилизации среди насыщенных кислот. Отметим, что резкие “обрывы” функции распределения на схематической иллюстрации рис. 7 в реальности значительно сглажены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование рассеяния СИ и нейтронов играет ключевую роль в детальном описании структуры МЖ и связанных с ней эффектов. Так, в рамках комплексного анализа с привлечением различных методов показано, что замена ОК насыщенными кислотами в широко используемой процедуре синтеза МЖ приводит к значительному изменению функции распределения по размерам диспергированного магнетита, а именно к уменьшению среднего радиуса и ширины распределения. Можно сказать, что наблюдается эффективная селективность в процессе стабилизации: насыщенные кислоты стабилизируют более узкую и симметричную фракцию мелких частиц. Причину этого мы связываем с различными упругими и сольватационными свойствами оболочек в двух случаях. Однако детали реализации этих механизмов (построение точного потенциала межчастичного взаимодействия, описывающего эффект) не ясны, тем более стабилизация насыщенными кислотами (с точки зрения конечной функции распределения по размерам для магнетита) происходит одинаково, не зависимо от толщины образующейся оболочки ПАВ.

Несмотря на обозначенную схожесть в механизме стабилизации, для насыщенных кислот все же имеется заметное различие в эффективности стабилизации. Естественное ограничение на количество диспергируемого магнетита в случае длинноцепочечных кислот (СК) следует из требуемого для этого высокого (относительно магнетита) содержания ПАВ в конечной МЖ (таблица). При одинаковом количестве магнетита в МЖ со стабилизацией ОК и насыщенными кислотами, объемная доля комплексов (магнетит плюс ПАВ) частиц во втором случае в 2–3 раза (в зависимости от длины алкильной цепочки в молекуле кислоты) больше. Также не исключается влияние дополнительных химических факторов на стабилизационный процесс. Одним из таких факторов

может быть образование мицелл из молекул насыщенных кислот в промежуточных водных растворах во время приготовления. Появление мицелл уменьшает количество свободного ПАВ в растворе, что препятствует его адсорбции на поверхности магнетита. Хорошо известно, что критическая концентрация мицеллообразования уменьшается экспоненциально с длиной молекулы ПАВ [43], а это коррелирует с худшей эффективностью диспергирования самой длинноцепочечной СК. Другим фактором может служить наблюдаемая недавно посредством МУРН [44] агрегация ПАВ в концентрированных растворах насыщенных кислот (органические растворители), образующаяся в результате перехода в жидкокристаллическую фазу для растворов сильноанизотропных по форме молекул. В приготовлении изучаемых здесь МЖ использовались концентрированные органические растворы кислот. Образование в них агрегатов также может снижать концентрацию свободного ПАВ, приводя к неполному покрытию частиц магнетита стабилизирующими оболочками, как следствие, к снижению эффективности диспергирования.

Отметим, что комплексный подход в структурных исследованиях с привлечением нескольких физических методов позволяет говорить о достоверности интерпретации представленного в работе эффекта. Более того, только комплексная структурная диагностика сложных коллоидных систем, к классу которых относятся магнитные жидкости, позволяет судить, насколько организация наноуровня влияет на их макроскопические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rosensweig R.E.* Ferrohydrodynamics. Cambridge: University Press, 1985.
2. *Шлюмис 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. Lecture Notes in Physics / Ed. Odenbach S. Springer Verlag, 2002. V. 233–251. P. 594.
5. Proceedings of the 10th International Conference on Magnetic Fluids, August 02–06, 2004, Guarujá – Sao Paulo, Brazil / Eds. Figueiredo Neto A.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289.
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 Carri-

- ers, May 17–20, 2006, Krems, Austria / Eds. Häfeli U., Schutt W. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 311. P. 468 p.
11. Proceedings of the 6th 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.* // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 8503.
 13. *Vekas L., Avdeev M.V., Bica D.* Magnetic Nanofluids: Synthesis and Structure // *Nanoscience and Its Applications in Biomedicine* / Ed. Shi D. Springer Verlag, 2009. P. 645.
 14. *Tadmor R., Rosensweig R.E., Frey J., Klein J. et al.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 9117.
 15. *Avdeev M.V., Bica D., Vekas L. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 311. P. 6.
 16. *Vékás L., Bica D., Marinica O.* // *Romanian Rep. Phys.* 2006. V. 58. P. 257.
 17. *Balasoïu M., Avdeev M.V., Kuklin A.I. et al.* // *Magneto-hydrodynamics*. 2004. V. 40. P. 359.
 18. *Balasoïu M., Avdeev M.V., Kuklin A.I. et al.* // *Romanian Rep. Phys.* 2006. V. 58. P. 305.
 19. *Shen L., Laibinis P.E., Hatton T.A.* // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 447.
 20. *Shen L.F., Stachowiak A., Fateen S.E.K. et al.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 288.
 21. *Avdeev M.V., Bica D., Vekas L. et al.* // *J. Coll. Interface Sci.* 2009. V. 334. P. 37.
 22. *Bica D.* // *Romanian Rep. Phys.* 1995. V. 47. P. 265.
 23. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*. 2009. V. 603. P. 95.
 24. *Ostanevich Yu.M.* // *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 1988. V. 15. P. 91.
 25. *Куклин А.И., Исламов А.Х., Ковалев Ю.С. и др.* // *Спектрометр малоуглового рассеяния нейтронов ЮМО. Модернизация и научные результаты. Препринт ОИЯИ. P13-2009-68.* Дубна, 2009. 22 с.
 26. *Grabcev B., Balasoïu M., Bica D., Kuklin A.I.* // *Magneto-hydrodynamics*. 1994. V. 30. P. 156.
 27. *Grabcev B., Balasoïu M., Tirziu A. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 201. P. 140.
 28. *Vekas L., Bica D., Avdeev M.V.* // *China Particuology*. 2007. V. 5. P. 43.
 29. *Балашою М., Авдеев М.В., Аксенов В.Л.* // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. С. 551.
 30. *Петренко В.И., Авдеев М.В., Аксенов В.Л. и др.* // *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтр. исслед.* 2009. № 2. С. 92.
 31. *Petrenko V.I., Avdeev M.V., Aksenov V.L. et al.* // *Solid State Phenomena*. 2009. V. 152–153. P. 198.
 32. *Stuhrmann H.B., Zhao J., Meerwinck W. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods A*. 1995. V. 356. P. 133.
 33. *Pedersen J.S., Posselt D., Mortensen K.* // *J. Appl. Cryst.* 1990. V. 23. P. 321.
 34. *Порохова А.В., Авдеев М.В., Зубавичус Я.В. и др.* // *Изв. вузов. Физика*. 2010. Т. 53. № 3/2. С. 176.
 35. *Авдеев М.В.* // *УФН*. 2007. Т. 177. С. 1139.
 36. *Нагорный А.В., Петренко В.И., Авдеев М.В. и др.* // *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтр. исслед.* 2010. № 12. С. 3.
 37. *Tanford C.* // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 3020.
 38. *Феоктистов А.В., Авдеев М.В., Аксенов В.Л. и др.* // *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтр. исслед.* 2009. № 1. С. 3.
 39. *Feoktystov A.V., Avdeev M.V., Aksenov V.L. et al.* // *Solid State Phenom.* 2009. V. 152–153. P. 186.
 40. *Feoktystov A.V., Bulavin L.A., Avdeev M.V. et al.* // *Ukr. J. Phys.* 2009. V. 54. № 3. P. 266.
 41. *Avdeev M.V.* // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 56.
 42. *Иванов А.О.* // *Коллоид. журн.* 1995. Т. 57. С. 347.
 43. *Jounsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B.* *Surfactants and polymers in aqueous solution.* Chichester: John Wiley and Sons, 1998.
 44. *Petrenko V.I. et al.* // *J. Colloids Surf. A*. 2009. V. 337. P. 91.