

М.В. АВДЕЕВ,<sup>1</sup> В.И. ПЕТРЕНКО,<sup>1,2</sup> А.В. ФЕОКТИСТОВ,<sup>3</sup> И.В. ГАПОН,<sup>1,2</sup>  
В.Л. АКСЕНОВ,<sup>4,1</sup> Л. ВЕКАШ,<sup>5</sup> П. КОПЧАНСКИЙ<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований

(Ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна 141980, Россия; e-mail: avd@nf.jinr.ru)

<sup>2</sup> Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

(Просп. Академика Глушкова, 2, Киев 03022)

<sup>3</sup> Исследовательский центр Юлиха

(Ул. Вильгельма Йогена, Гархинг 52428, Германия)

<sup>4</sup> Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"

(Пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Россия)

<sup>5</sup> Центр фундаментальных и передовых технических исследований

(Ул. Миза Витезуль, 24, Тимишоара 300223, Румыния)

<sup>6</sup> Институт экспериментальной физики

(Ул. Васонова, 47, Кошице 04001, Словакия)

## НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

УДК 539.6, 538.9

---

*Обзор посвящен нейтронным исследованиям различного типа магнитных жидкостных систем (феррофлюидов). Рассмотрены преимущества и недостатки других комплементарных методов структурного анализа жидкостных наносистем. Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) с длиной волны 0,1–1 нм является классическим примером использования излучений при определении структуры наносистем на уровне размеров 1–100 нм. На реальных примерах показаны возможности МУРН метода при исследовании структуры феррожидкостей и эффектов в них.*

*Ключевые слова:* феррожидкость, магнитная жидкость, малоугловое рассеяние нейтронов, структурное исследование, агрегация, стабильность феррожидкости.

### 1. Вступление

Магнитные жидкости (МЖ) или феррожидкости представляют собой жидкие дисперсии магнитных наночастиц с характерным размером 10 нм, что соответствует однодоменному состоянию намагниченности в таких частицах и определяет суперпарамагнитное поведение данных систем [1, 2]. Для компенсации диполь-дипольного притяжения между магнитными частицами их покрывают стабилизирующим слоем, в частности из поверхностно-активных веществ (ПАВ). Объемная доля магни-

тных частиц в высокостабильных МЖ может достигать 25%. Многообразие необычных свойств таких систем, совмещающих магнетизм и текучесть, определяет как фундаментальный, так и прикладной интерес к МЖ. Так, при воздействии на нее внешнего магнитного поля может иметь место специфическая агрегация наночастиц в линейные цепочки, выстроенные вдоль поля. Такая агрегация резко меняет все свойства МЖ и делает их анизотропными относительно направления магнитного поля, что обуславливает пространственное изменение практически всех физических свойств в МЖ, включая плотность, вязкость, поверхностное натяжение, проводимость, индуктивность и др. [1, 2]. Таким образом, становится возможным

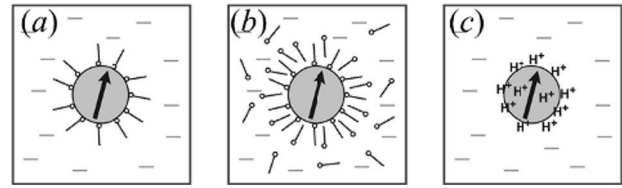
© М.В. АВДЕЕВ, В.И. ПЕТРЕНКО,  
А.В. ФЕОКТИСТОВ, И.В. ГАПОН, В.Л. АКСЕНОВ,  
Л. ВЕКАШ, П. КОПЧАНСКИЙ, 2015

управление свойствами МЖ посредством прикладываемого магнитного поля. Магнитные жидкости широко применяются на практике в технических устройствах [1–4]. Активно развиваются их медико-биологические приложения [2, 4–6].

В настоящее время метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) эффективно используется в структурных исследованиях объемных образцов магнитных жидкостей [7]. Метод позволяет заглянуть в микроструктуру МЖ и, соответственно, связать ее с макроскопическими свойствами. Следует отметить, что в последнее время также активно используется метод нейтронной рефлектометрии при изучении адсорбции наночастиц феррожидкостей на поверхности твердого тела [8–10].

Выделим основные виды стабилизации МЖ. Структуры соответствующих частиц схематично показаны на рисунке. Стабилизация МЖ на основе органических неполярных растворителей (бензол, гексан, декалин) осуществляется посредством формирования одиночного слоя ПАВ на поверхности магнитных частиц (рисунок, *a*) благодаря хемосорбции ПАВ [1, 11–13]. Классическим ПАВ для этой цели является олеиновая кислота ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), ненасыщенная монокарбоновая кислота. Длина молекулы (1,8 нм), а также ее изгиб в середине из-за двойной связи обеспечивают достаточное незарядовое (стерическое) отталкивание между оболочками разных частиц.

В полярных жидких основах, включая воду, взаимодействие между лиофобной головой ПАВ и жидкостью конкурирует с адсорбцией головы ПАВ на поверхности магнитных частиц. Для предотвращения десорбции ПАВ используется двойная стерическая стабилизация [14–19], когда для описанных выше частиц с одним слоем ПАВ формируют второй слой ПАВ за счет его физической адсорбции на первом слое (рисунок, *b*). При этом требуется избыток второго ПАВ в растворе. Стабилизация такого рода из-за полярности компонентов раствора (как растворителя, так и ПАВ) не может быть полностью стерической. На границе раздела оболочка–растворитель в той или иной степени всегда присутствует некоторый наведенный заряд, который вносит дополнительный вклад в стабилизацию через образование двойного электрического слоя вокруг частиц [20, 21]. В водной основе может быть реализована чисто зарядовая стабилизация (рисунок, *c*) за счет ионов  $H^+$ ,  $OH^-$



Основные типы стабилизации МЖ: *a* – одиночная стерическая стабилизация; *b* – двойная стерическая/электростатическая стабилизация; *c* – ионная (электростатическая) стабилизация

или ионосодержащих групп (например, цитрат) на поверхности магнитных частиц [22, 23]. Данный класс МЖ обладает высокой чувствительностью к рН и ионной силе жидкой основы [24, 25].

## 2. Сравнение МУРН с дополняющими методами структурного анализа высокодисперсных систем

Сегодня развитие различных методов структурного анализа позволяет применять комплексный подход, объединяющий несколько дополняющих друг друга методов, при изучении сложных наносистем. Окончательные выводы о структуре исследуемых объектов делаются на основе результатов нескольких методов, каждый из которых позволяет уточнять в той или иной степени уникальные моменты внутренней организации системы. С одной стороны, у каждого метода есть свои “явные” преимущества, которые, прежде всего, обуславливают его применение. В то же время, интерпретация данных любого метода в той или иной мере требует специальных приемов и упрощений. Рассмотрим структурные методы, наиболее активно используемые наряду с МУРН при определении размерных характеристик наночастиц и их кластеров.

*Анализ статического намагничивания (магнитная гранулометрия) систем с магнитными наночастицами.* Система, содержащая суперпарамагнитные монодисперсные наночастицы, намагничивается во внешнем магнитном поле напряженностью  $H$  согласно функции Ланжевена и однозначно определяется радиусом частицы  $R$ . Для полидисперсных систем необходимо усреднять по функции распределения  $D_n(R)$  согласно [26].

К “явным” преимуществам магнитной гранулометрии можно отнести возможность напрямую измерять магнитный размер частиц из анализа кривой намагничивания. Однако данный метод требует, чтобы система была чисто суперпарамагнитной. Вопросы возникают, если в ней в той или степени проявляется диполь-дипольное взаимодействие между частицами из-за большой удельной намагниченности частиц (например, когда используются чистые металлы вместо оксидов), высокой концентрации частиц и образования кластеров. Широкая полидисперсность наночастиц существенно усложняет интерпретацию и практически не анализируется на практике. Также требуются специальные подходы в случае, когда под действием внешнего магнитного поля частицы начинают объединяться в небольшие цепочечные кластеры [27]. Отметим, что в некоторых случаях прикладываемое внешнее магнитное поле может менять внутреннюю организацию системы (переориентировка, появление и реорганизация кластеров). Метод требует разбавленных систем наночастиц (объемная доля  $\sim 1\%$ ) с достаточно слабой агрегацией.

*Электронная микроскопия.* Метод электронной микроскопии, просвечивающей (ПЭМ) или сканирующей (СЭМ) предлагает сегодня многообразие методик анализа взаимодействия электронного излучения с наночастицами в различных оптических режимах. Однако подавляющее большинство приложений касается определения размеров наночастиц, высаженных на специальные подложки, по изображениям пучка электронов, прошедших через образец или переиспущенных с поверхности. При этом эксперименты проводятся в вакууме. Представление результатов ЭМ в прямом пространстве является наиболее наглядным с точки зрения нахождения размеров отдельных наночастиц. Однако эта процедура зависит от резкости изображения, которая, в свою очередь, определяется параметрами электронного пучка (свыше 20 управляющих параметров в современных установках) и свойствами подложки. Влияние резкости становится особенно важным в сильнополидисперсных системах, где, фактически, от нее зависит интервал чувствительности метода, который может влиять эффективно на параметры определяемой функции распределения по размеру. Представляет некоторую проблему и учет возможной несфе-

ричности наночастиц. К проблемным задачам для электронной микроскопии можно отнести анализ агрегации частиц и внутренней структуры неоднородных частиц с водородосодержащими компонентами. По-существу, метод не дает возможность заглянуть внутрь комплексных частиц и агрегатов. Также при высушивании образцов на подложках может появляться дополнительная агрегация, которая напрямую или косвенно (изменение распределения по размерам для отдельных неагрегированных частиц) изменяет измеряемую функцию плотности распределения.

*Динамическое светорассеяние.* Стандартным методом при изучении коллоидных жидких растворов является динамическое светорассеяние (ДСР) или квазиупругое рассеяние света, где определяется гидродинамический радиус частиц  $R_H$ , флуктуирующих в жидкости (броуновское движение). Следует отметить, что данная характеристика косвенная, так как напрямую по автокорреляционной функции доплеровских сдвигов частот измеряется коэффициент диффузии частиц  $D$ , из которого при некоторых предположениях получают  $R_H$ . Так как данный метод основан на использовании света, в область измерений попадают агрегаты с размером до 500 нм, что, несомненно, является преимуществом метода, так как позволяет отслеживать образование кластеров в реальных (не высушенных) растворах в широком диапазоне размеров. Вместе с тем, крайне сильное растворение (до одной миллионной процента объемной доли частиц), требуемое в стандартной конфигурации метода на пропускание света, может приводить к нарушению устойчивости растворов, т.е. появлению новых и развитию изначальных агрегатов. Принципиальной трудностью является определение связи между размером и коэффициентом диффузии “рыхлых” или фрактальных кластеров. Из-за довольно широкого диапазона чувствительности при наличии больших кластеров (размер свыше 100 нм) их сигнал превалирует, поэтому восстановление функции распределения по размеру для малых частиц и агрегатов (менее 10 нм) становится нестабильным. Наконец, с помощью ДСР принципиально невозможно анализировать внутреннюю структуру частиц и агрегатов.

*Рентгеновская (синхротронная) и нейтронная дифракция.* Определение размера кристалличе-

ских наночастиц по ширине дифракционных пиков является стандартным способом в характеристике дисперсных систем. Размер когерентной области распределения находят из лоренцевского уширения пика на угле  $\theta$  по формуле Дебая–Шеррера и связывают с размером кристаллита. Важным моментом является то, что при этом мы имеем информацию о размере структурной кристаллической единицы независимо от степени агрегации в системе! Но, как правило, в данном случае получают один средний (по объему) размер. Хотя в литературе можно встретить [28] восстановление функции распределения по размерам из моделирования профиля дифракционных пиков, однозначность и точность полученных решений для полидисперсных систем с большой шириной распределения по размерам вызывает сомнения. Нейтронная дифракция позволяет принципиально говорить о восстановлении магнитного размера в системах, содержащих кристаллические магнитные наночастицы [28], однако для достижения достаточной статистики требуются сравнительно большие объемы исследуемых систем ( $\sim 1 \text{ см}^3$  и более).

*Малоугловое рентгеновское (синхротронное) и нейтронное рассеяние.* Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) и нейтронов (МУРН) покрывает достаточно большой интервал размеров от 1 до 100 нм. Главная отличительная черта метода по сравнению с предыдущими методами рассеяния (электроны и свет) – более широкие возможности изучения внутренней структуры наночастиц. Особенно это проявляется для нейтронов, поскольку позволяет варьировать плотности длины рассеяния компонент изучаемых систем в широком интервале посредством изотопного замещения.

Немаловажной особенностью при использовании малоуглового рассеяния является близость исследуемых систем к их реальным условиям. Достаточно большая глубина проникновения этих излучений позволяет иметь дело с немодифицированными и концентрированными системами. Смещение же диапазона чувствительности в сторону меньших размеров делает более устойчивыми решения задачи о восстановлении функции распределения по размеру в полидисперсных системах. Вместе с тем, влияние полидисперсности сравнимо с эффектами анизотропии формы [29] и агре-

гации, что ставит вопрос об их совместном моделировании в сложных системах. Особое место в использовании нейтронного рассеяния занимают магнитные системы. Как было отмечено выше, в этом случае существенной становится магнитная составляющая рассеяния. С одной стороны, это расширяет возможности нейтронного рассеяния. С другой, из-за усложнения картины рассеяния появляется ряд моментов, которые требуют особой аккуратности при интерпретации результатов эксперимента. Выделение магнитной составляющей рассеяния проводится при магнитном насыщении исследуемой системы во внешнем магнитном поле, которое может вносить изменения в структуру (например, инициировать дополнительную агрегацию в жидких системах). Появляющиеся новые особенности вносят свой вклад в рассеяние, который в некоторых случаях трудно отделить от вклада чисто магнитного рассеяния. Положение усугубляется для полидисперсных и изначально кластерных систем. Если при этом и концентрация частиц недостаточно мала для уменьшения межчастичного взаимодействия (как атомного, так и магнитного), то задача интерпретации интенсивности рассеяния не решается. Другими словами, на сегодня отсутствует возможность количественного анализа атомных и магнитных корреляций (соответственно структурного фактора) в реальных полидисперсных системах [30].

### 3. Использование метода модифицированных базисных функций в малоугловом рассеянии нейтронов на магнитных жидкостях

Рассмотрим применение подхода модифицированных базисных функций [31] для трех классов феррожидкостей.

*Органические слабополярные магнитные жидкости со стерической стабилизацией.* Структура таких систем наиболее близка к концепции, представленной на рисунке, *a*. В работах [32, 33] показана существенная разница в характере изменений рассеяния для образцов, стабилизированных мистриновой кислотой (МК) и олеиновой кислотой (ОК), как следствие различия в функции распределения по размерам диспергированного магнетита. Характерный радиус, который отвечает как за средний радиус, так и за ширину полидисперсно-

го распределения, больше в два раза для образца ОК по сравнению с образцом МК. Полученные в результате данного подхода базисные функции подтверждают сильное различие в структуре частиц двух жидкостей. Из сравнения данных базисных функций была определена толщина оболочки ПАВ, которая для двух образцов составляет одинаковую величину около 1,4 нм.

*Водные магнитные жидкости с электростатической стабилизацией.* Рассмотрим МЖ из класса ионно-стабилизированных жидкостей, приготовленных по методу Массарта [22]. В ходе стабилизации наночастицы маггемита адсорбируют малые заряженные молекулы (в данном случае цитрат  $C_3H_5O(COO)_3^{3-}$ ), типичный размер которых (менее 0,5 нм) значительно меньше, чем характерный размер частиц (более 10 нм). Описание и управление потенциалом взаимодействия в таких МЖ крайне сложно. Он зависит от pH, ионной силы и размера частиц (особенно в случае больших частиц с размером более 12 нм).

Было получено слабое влияние на рассеяние стабилизирующей оболочки вокруг наночастиц. В работе [34] были сделаны следующие выводы: (i) главный вклад в ядерное рассеяние идет от “ядра” маггемита, чей радиус существенно больше, чем толщина оболочки ПАВ; (ii) толщина немагнитного слоя крайне слабо проявляется в отношении определения толщины оболочки  $\delta$ ; и таким образом, не имеет заметного влияния в анализе данных по вариации контраста; (iii) найденная малая эффективная толщина стабилизирующей оболочки указывает на то, что молекулы цитрата не покрывают поверхность маггемита полностью; в этом смысле, об оболочке можно говорить условно. По этой причине найденная эффективная толщина оболочки меньше, чем размер стабилизирующей молекулы (около 0,5 нм).

Таким образом, практически однородная структура наночастиц маггемита в отношении ядерной ПДР в ионно-стабилизированной МЖ сделало возможным разделение информации о ядерном и магнитном радиусах частиц с помощью вариации контраста. Значительное различие между этими радиусами было подтверждено в независимых экспериментах в магнитном поле с использованием рассеяния поляризованных нейтронов.

*Водные магнитные жидкости с двойной стабилизацией.* Альтернативой зарядовой стабилиза-

ции в водных МЖ является использование двойного стабилизирующего слоя, где главной компонентой стабилизирующего взаимодействия является стерическое (неэлектростатическое) отталкивание. Такие МЖ крайне перспективны для биомедицинских приложений, так как их структура сравнительно слабо меняется с изменением pH и ионной силы среды. Однако синтез такого рода систем без агрегации до сих пор представляет проблему [21, 35, 36]. Даже для достаточно стабильных образцов водных МЖ с двойной стабилизацией (объемная доля диспергированного магнитного материала не превышает несколько процентов) доложено о сложной многоуровневой агрегации частиц (примеры можно найти в [15, 17, 19, 21, 35, 37, 38]). Как показано [18], такие системы не свободны от агрегации, тем не менее, они стабильны в отсутствии и присутствии внешнего магнитного поля.

Обнаружена значительная разница в организации агрегатов в двух МЖ. Если для образца ЛК + ЛК (двойной слой лауриновой кислоты) наблюдается заметное различие в функциях  $p(r)$ , полученных из базисной функции и из кривой в  $H_2O$ , для образца МК+МК эти функции практически совпадают. В образце МК + МК оболочка ПАВ слабо влияет на максимальный размер агрегатов. Была предложена схема, которая подразумевает меньшее содержание ПАВ в агрегатах МК + МК по сравнению с ЛК + ЛК. Также был сделан вывод, что частицы магнетита в агрегатах образца МК + МК покрыты ПАВ не полностью. Тем не менее, это слабо отражается на стабильности МЖ. Резюмируя, можно сказать, что вариация контраста позволила существенно прояснить структуру достаточно агрегированных систем. Прямое моделирование, которое бы описывало одновременно структуру отдельных частиц и агрегатов, крайне затруднено в данном случае из-за сильной полидисперсности исходных частиц.

#### 4. Использование малоуглового рассеяния нейтронов в комплексных структурных исследованиях магнитных жидкостей

*Эффект селективности размера наномангнетита при стабилизации монокарбоновыми кислотами в неполярных органических растворителях.* Было обнаружено, что, несмотря на низкую эффективность стабилизации, возможно получение стабиль-

ных неполярных органических МЖ в декалине, стабилизированных кислотами из ряда насыщенных кислот с длиной алкильной цепи в диапазоне C12–C18: лауриновая (ЛК), миристиновая (МК), пальмитиновая (ПК) и стеариновая (СК) кислоты [13, 39]. Для таких исследований был использован комплексный структурный анализ указанных МЖ, включая: рентгеновскую дифракцию (определен средний размер наночастиц кристаллического магнетита), анализ статического намагничивания, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) и нейтронов (неполяризованные и поляризованные нейтроны). Кривые статического намагничивания показали, что, с одной стороны, все образцы показывают достаточно хорошее суперпарамагнитное поведение, с другой стороны, численные данные по магнитному размеру указывают на значительную разницу между образцом со стабилизацией ОК и образцами со стабилизацией насыщенными кислотами. Различия проявляются и на снимках ПЭМ, получаемых после высушивания разбавленных (1000 раз) образцов. Полученные обоими методами функции  $D_n(R)$  согласуются с выводами дифракции. Более того, наряду с уменьшением среднего размера, дополнительно можно говорить, что в случае насыщенных кислот распределение наночастиц магнетита по радиусам характеризуется меньшей шириной и асимметрией. Также структура частиц, включая функцию  $D_n(R)$  и состав частиц, в МЖ была определена посредством комбинированного использования МУРР (синхротронное излучение) и МУРН (неполяризованные нейтроны). Полученные из МУРР значения параметров функции  $D_n(R)$  хорошо воспроизводятся в экспериментах МУРН (неполяризованная мода) для МЖ на обычных (недейтерированных) растворителях. Получаемые параметры функции  $D_n(R)$  согласуются с данными магнитометрии и ПЭМ. Также из МУРН данных для МЖ с преимущественно дейтерированным растворителем была видна четкая модуляция рассеяния по длине ПАВ. Как можно было наблюдать выше обнаруженное изменение размера магнетита проявляется и в данных МУРН по вариации контраста при сравнении стабилизаций ОК и МК.

Из полученной структурной информации о частицах в МЖ можно сделать существенное уточнение физических принципов стабилизации дан-

ных систем. С одной стороны, четко показаны различия в эффективных толщинах ПАВ при использовании линейных насыщенных ПАВ (что, однако, 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 [40] свойствах оболочек.

*Влияние избытка ПАВ на структуру неполярных магнитных жидкостей.* В рамках изучения факторов, определяющих стабильность МЖ, проведена целая серия работ [41–45]. Одним из таких факторов является содержание молекул ПАВ в системе. Известно, что для МЖ существует оптимальное соотношение между содержанием магнитного материала и ПАВ, отвечающее наиболее стабильному состоянию системы. Если в системе недостаточное количество ПАВ для покрытия всей поверхности магнитной частицы, то ухудшение стабильности магнитной жидкости вполне понятно. Избыток же свободного ПАВ в МЖ имеет более сложный эффект. В случае полярных МЖ такой избыток необходим (с известным из практики оптимальным значением) для формирования второго слоя вокруг магнитных частиц. В то же время, в случае органических неполярных магнитных жидкостей с одиночным слоем кислоты вокруг магнитных частиц такой избыток приводит к ухудшению стабильности системы. Полного понимания причин этого на данный момент нет. Можно отметить, что эта проблема является общей для коллоидных растворов [46–50].

Влияние избытка ПАВ для классических МЖ с одиночным слоем ПАВ изучалось для МЖ магнетита, стабилизированного монокарбоновыми кислотами в бензоле и декалине [41, 44, 51–53]. В ряде экспериментов избыток ПАВ более чем 25% приводил к резкому осаждению магнитных частиц в растворе. В системе олеиновая кислота/бензол доминирует отталкивание, однако наблюдается также довольно сильное притяжение [42, 54]. Для исследованных коллоидных частиц в магнитной

жидкости можно заключить, что хотя избыток ПАВ не приводит к заметной агрегации частиц, все же имеет место рост эффективного притяжения между молекулами ОК. По-видимому, этот фактор становится существенным при увеличении избытка до 25%. Для более детального изучения особенностей поведения молекул ПАВ в растворе в дополнение к МУРН активно используют метод молекулярной динамики [45, 55–57].

*Изменение кластерного состояния водных МЖ при модификации стабилизационной оболочки.* Как отмечалось ранее, двойная стабилизация водных магнитных жидкостей является преимущественной для медико-биологических целей по сравнению с ионной стабилизацией из-за меньшей чувствительности к рН и ионной силе среды. Однако исключить появление заряда в той или иной степени на поверхности стабилизационной оболочки в полярном растворителе нельзя. Так, при стабилизации магнетита в воде посредством двойного слоя олеата натрия [8, 20] на оболочке имеется заряд, влияющий на стабильность системы, поэтому в этом случае следует говорить о комбинированной стерической/электростатической стабилизации МЖ. В биосовместимых МЖ химический состав поверхности частиц должен также препятствовать реакции иммунной системы (ретикулоэндотелиальной или RES системы). Для этой цели магнитные частицы в МЖ покрывают нейтральными для данной системы соединениями, такими как полиэтиленгликоль (ПЭГ) [59–61], что увеличивает время жизни частиц в организмах животных с минут до часов. ПЭГ широко используется в различных приложениях [62], включая покрытия коллоидных частиц [64–66]. Было обнаружено существенное понижение диспергированного магнетита в МЖ при введении ПЭГ, что указывает на худшую стабильность модифицированной системы. Следует отметить, что в рамках найденного эффекта добавления ПЭГ на структуру МЖ были также изучены водные растворы чистого ПЭГ [67, 68] и смеси ПЭГ с олеатом натрия [69]. Методика оценки доли мицелл в объеме МЖ предложена в [70] при структурном анализе формирования мицелл в водных технических МЖ с двойной стабилизацией додецилбензолсульфоновой кислотой.

Была предложена [71] модель реорганизации агрегатов при добавлении ПЭГ в систему: на-

чальная МЖ состоит преимущественно из отдельных частиц магнетита, покрытых двойным слоем олеата натрия и их небольших ассоциатов. При избытке свободного ПАВ в жидком носителе, требуемого для стабилизации, образуются мицеллы из неадсорбированного ПАВ. Добавляемый ПЭГ замещает в некоторой степени ПАВ на доступной поверхности и модифицирует оболочку, оставляя при этом ее толщину приблизительно такой же. Однако отдельные частицы не так стабильны, как ранее, и формируют новые большие агрегаты фрактального типа. Начальные агрегаты, также как и отдельные частицы, становятся неустойчивыми из-за внедрения ПЭГ в стабилизирующую оболочку. Они растут и седиментируют во время приготовления, что объясняет уменьшение объемной доли магнетита в конечной системе. Важно отметить, что количество добавляемого ПЭГ критично некоторым образом для наблюдаемого перехода. При уменьшении концентрации добавленного ПЭГ в два раза, описанного перехода не наблюдается и структурные свойства жидкости отличаются слабо от первоначальной МЖ, хотя замещение и адсорбция ПЭГ на магнетите регистрируются [70]. Таким образом, следует говорить о некотором оптимуме между биосовместимостью (количество ПЭГ) и устойчивостью (количество олеата натрия) МЖ на основе смешанной стабилизации.

## 5. Выводы

В данной работе на основе реальных примеров представлены возможности и достоинства метода модифицированных базисных функций в вариации контраста на трех типах магнитных жидкостей. Описаны результаты комплексных исследований (объединяющие ряд дополняющих друг друга методов) МЖ, актуальных с точки зрения технических и биомедицинских применений. Показана роль метода МУРН (неполяризованные и поляризованные нейтроны) в восстановлении структуры МЖ. Обнаружен и объяснен ряд эффектов, наблюдаемых при стабилизации оксидных магнетиков в растворителях разной полярности.

Резюмируя представленные в данной работе исследования можно сделать вывод, что следует крайне аккуратно использовать результаты одного метода в интерпретации данных другого метода, когда дело касается высокодисперсных нано-

систем. В особых случаях (например, полидисперсные многокомпонентные системы) для адекватного анализа структуры следует проводить эксперименты с последовательным варьированием параметров системы и анализом “относительных” изменений, а не абсолютных величин.

1. R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
2. Ch. Alexiou *et al.*, in *Ferrofluids. Magnetically controllable fluids and their applications*, edited by S. Odenbach, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin, 2002).
3. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, edited by B. Berkovski (Beggel House, New York, 1996).
4. A.M. Figueiredo Neto, H.R. Rechenberg, F.A. Tourinho *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, (2005).
5. U. Häfeli and W. Schutt, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, (2007).
6. U. Häfeli and U. Schutt, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, (2009).
7. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **345**, 012028 (2012).
8. A. Vorobiev, J. Major, and H. Dosch, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267203 (2004).
9. И.В. Гапон, В.И. Петренко, М.В. Авдеев, и др., *Поверх. Рентген., синхр. и нейтр. иссл.* **4**, 8 (2015).
10. M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, I.V. Gapon *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **02** (2015), doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.170.
11. D. Bica, *Romanian Rep. Phys.* **47**, 265 (1995).
12. M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 6 (2007).
13. M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás *et al.*, *J. Coll. Interface Sci.* **334**, 37 (2009).
14. L. Shen, P.E. Laibinis, and T.A. Hatton, *Langmuir* **15**, 447 (1999).
15. A. Wiedenmann, A. Hoell, and M. Kammel, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 83 (2002).
16. D. Bica, L. Vékás, M.V. Avdeev *et al.*, *Progr. Colloids Polymer Sci.* **125**, 1 (2004).
17. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, M. Balasoiu *et al.*, *J. Coll. Interface Sci.* **295**, 100 (2006).
18. D. Bica, L. Vékás, M.V. Avdeev *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 17 (2007).
19. L. Vékás, D. Bica, and M.V. Avdeev, *China Partic.* **5**, 43 (2007).
20. A. Hajdu, E. Tombácz, E. Illés *et al.*, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **135**, 29 (2008).
21. E. Tombacz, D. Bica, A. Hajdu *et al.*, *J. Phys. Cond. Matter.* **20**, 204103 (2008).
22. R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, and E. Hasmonay, *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1 (1995).
23. N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, and J.N. Pons, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **100**, 212 (1996).
24. E. Dubois, R. Perzynski, F. Boue, and V. Cabuil, *Langmuir* **16**, 5617 (2000).
25. F. Gazeu, E. Dubois, J-C. Bacri *et al.*, *Phys. Rev. E* **65**, 1403 (2002).
26. M. Rasa, *Eur. Phys. J. E* **2**, 265 (2000).
27. V.S. Mendelev and A.O. Ivanov, *Phys. Rev. E* **70**, 051502 (2004).
28. D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, and A.E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 343 (1995).
29. А.В. Нагорный, В.И. Петренко, М.В. Авдеев и др., *Поверх. Рентген., синхр. и нейтр. иссл.* **2**, 3 (2013).
30. М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, УФН **180**, 1009 (2010).
31. M.V. Avdeev, *J. Appl. Cryst.* **40**, 56 (2007).
32. А.В. Феоктистов, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов и др., *Поверх. Рентген., синхр. и нейтр. иссл.* **1**, 3 (2009).
33. A.V. Feoktystov, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov *et al.*, *Solid State Phenom.* **152–153**, 186 (2009).
34. M.V. Avdeev, E. Dubois, and G. Mériguet, *J. Appl. Cryst.* **42**, 1009 (2009).
35. L. Vekas, M.V. Avdeev, and D. Bica, in *Nanoscience and Its Applications in Biomedicine*, edited by D. Shi (Springer, Berlin, 2009).
36. В.И. Петренко, В.Л. Аксенов, М.В. Авдеев и др., *ФТТ* **52**, 5, 913 (2010).
37. L.F. Shen, A. Stachowiak, F. Sek *et al.*, *Langmuir* **17**, 288 (2001).
38. M. Balasoiu, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e255 (2006).
39. В.Л. Аксенов, М.В. Авдеев, А.В. Шуленина и др., *Кристаллография* **56**, 848 (2011).
40. R. Tadmor, R.E. Rosensweig, J. Frey, and J. Klein, *Langmuir* **16**, 9117 (2000).
41. В.И. Петренко, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов и др., *Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед.* **2**, 92 (2009).
42. V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev *et al.*, *Ukr. J. Phys.* **53**, 229 (2008).
43. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almásy *et al.*, *Coll. Surf. A* **337**, 91 (2009).
44. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov *et al.*, *Solid State Phenom.* **152–153**, 198 (2009).
45. М.В. Авдеев, И.А. Боднарчук, В.И. Петренко и др., *ЖФХ* **83**, 1275 (2009).
46. H.B. Wang, Y.M. Li, D.S. Liu, *Chem. J. Chinese Universities.* **25**, 140 (2004).
47. P. Izquierdo, J. Esquena, Th.F. Tadros *et al.*, *Langmuir* **18**, 26 (2002).
48. A.B. Jódar-Reyes, A. Martín-Rodríguez, and J.L. Ortega-Vinuesa, *J. Coll. Interface Sci.* **298**, 248 (2006).
49. V.L. Alexeev, *J. Coll. Interface Sci.* **206**, 416 (1998).
50. J. Bibette, D. Roux, B. Pouligny, *J. Phys. II France.* **2**, 401 (1992).
51. В.И. Петренко, М.В. Авдеев, Л.А. Булавин и др., *Кристаллография* (2015) (в печати).
52. L.A. Bulavin, A.V. Nagornyi, V.I. Petrenko *et al.*, *Ukr. J. Phys.* **58**, 1143 (2013).
53. А.В. Нагорный, В.И. Петренко, Л.А. Булавин и др., *ФТТ* **56**, 94 (2014).



54. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almásy *et al.*, Coll. Surf. A. **337**, 91 (2009).
55. R.A. Eremin, Kh. Kholmurodov, V.I. Petrenko *et al.*, J. Appl. Cryst. **46**, 372 (2013).
56. Р.А. Еремин, Х.Т. Холмуродов, В.И. Петренко, М.В. Авдеев, 2013, ЖФХ **87**, 759 (2013).
57. Р.А. Еремин, Х.Т. Холмуродов, В.И. Петренко, L. Rosta, М.В. Авдеев, Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед. **12**, 15 (2013).
58. Р.А. Еремин, Х.Т. Холмуродов, В.И. Петренко, М.В. Авдеев, ФТТ **56**, 86 (2014).
59. M. Timko, M. Koneracká, P. Korčanský *et al.*, Indian J. Eng. Mater. Sci. **11**, 276 (2014).
60. N. Tomašovičová, M. Koneracká, P. Korčanský *et al.*, Meas. Sci. Rev. **6**, 32 (2006).
61. R.Y. Hong, Z.Q. Ren, Y.P. Han *et al.*, Chem. Eng. Sci. **62**, 5912 (2007).
62. J.M. Harris and S. Zalipsky, Eds., *Poly(ethylene glycol): Chemistry and Biological Applications* (American Chemical Society, Washington DC, 1997).
63. S. Jo, K. Park, Biomaterials **21**, 605 (2000).
64. H. Xu, F. Yan, E.E. Monson, and R. Kopelman, J. Biomed. Mater. Res. Part A **66**, 870 (2003).
65. T.J. Yoon, J.S. Kim, B.G. Kim *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 1068 (2005).
66. Z. Zhang, A.E. Berns, S. Willbold, and J. Buitenhuis, J. Col. Interface Sci. **310**, 446 (2007).
67. G. Lancz, M.V. Avdeev, V.I. Petrenko *et al.*, Acta Physica Polonica A **118**, 5, 980 (2010).
68. V. Petrenko, L. Bulavin, M. Avdeev *et al.*, Macromolecular Symposia **335**, 20 (2014).
69. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus *et al.*, Colloids Surf. A Coll. Surf. A **480**, 191 (2015).
70. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus *et al.*, Coll. Surf. A **369**, 160 (2010).
71. V. Závášová, M. Koneracká, M. Múčková *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 1408 (2011). Получено 15.05.15

М.В. Авдеев, В.И. Петренко, А.В. Феохтистов,  
І.В. Гапон, В.Л. Аксенов, Л. Векаш, П. Копчанський

#### НЕЙТРОННІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕРОРІДИН

#### Резюме

Огляд присвячений нейтронним дослідженням різного типу магнітних рідинних систем (ферофлюїдів). Розглянуто переваги і недоліки інших комплементарних методів структурного аналізу рідинних наносистем. Метод малокутового розсіювання нейтронів (МКРН) з довжиною хвилі 0,1–1 нм є класичним прикладом використання випромінювань при визначенні структури наносистем на рівні розмірів 1–100 нм. На реальних прикладах показані можливості МКРН методу при дослідженні структури ферорідин і ефектів у них.

М.В. Авдеев, В.И. Петренко, А.В. Феохтистов,  
І.В. Гапон, В.Л. Аксенов, Л. Векаш, П. Копчанський

#### NEUTRON INVESTIGATIONS OF FERROFLUIDS

#### Summary

A review of neutron scattering researches of various magnetic fluids (ferrofluids) is made. Advantages and disadvantages of other complementary methods for the structure characterization of ferrofluids are discussed. The small-angle neutron scattering (SANS) method with a wavelength of 0.1–1 nm is a classic example of applying radiation to the determination of a structure in liquid nanosystems on a scale of 1–100 nm. The capabilities of the SANS method for the analysis of a magnetic fluid structure are illustrated by real examples.