

P14-2011-22

М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов, А. В. Феоктистов

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ «АТОМНОГО» И «МАГНИТНОГО»
РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ
МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ НЕЙТРОНОВ**

Авдеев М. В., Аксенов В. Л., Феоктистов А. В.

P14-2011-22

Об определении «атомного» и «магнитного» размеров наночастиц в феррожидкостях методом малоуглового рассеяния нейтронов

Рассмотрены основные факторы, влияющие на определение размеров магнитных наночастиц в феррожидкостях из ядерной («атомный» размер) и магнитной («магнитный» размер) составляющих малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), включая эффекты межчастичного взаимодействия, коллоидную агрегацию и полидисперсность частиц. Показано, что пренебрежение данными факторами в упрощенном анализе рассеяния (использование только анализа Гинье при вариации контраста) может приводить к принципиально некорректной интерпретации экспериментальных данных. Продемонстрировано эффективное и надежное применение МУРН в структурном анализе феррожидкостей в рамках комплексного подхода, объединяющего несколько дополняющих друг друга методов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2011

Avdeev M. V., Aksenov V. L., Feoktystov A. V.

P14-2011-22

On Determination of «Atomic» and «Magnetic» Sizes of Nanoparticles in Ferrofluids by Means of Small-Angle Neutron Scattering

Main factors influencing the determination of the sizes of magnetic nanoparticles in ferrofluids by the nuclear («atomic» size) and magnetic («magnetic» size) components of the small-angle neutron scattering (SANS) are considered. They include particle interaction effects, colloidal aggregation and particle polydispersity. It is shown that ignoring these factors in simplified scattering analysis (use of only Guinier analysis at the contrast variation) may result in principally incorrect interpretations. The efficient and reliable SANS application for the structure analysis of ferrofluids in the frame of a complex approach combining several complementary methods is demonstrated.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2011

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы остро стоит вопрос о структурном описании сложных коллоидных систем с регулируемыми свойствами. 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 — феррожидкости (ФЖ), или магнитные жидкости, — коллоидные растворы магнитных наночастиц, которые по своим свойствам близки к однородным жидкостям со сравнительно большой магнитной восприимчивостью [1, 2]. Совмещение текучести и магнитных свойств таких систем широко используется на практике в различных технических устройствах [3, 4]. В настоящее время активно развиваются медико-биологические применения биосовместимых ФЖ [5–11].

ФЖ представляют собой (рис. 1) системы квазисферических и полидисперсных частиц из ферромагнитных или ферримагнитных материалов в жидких основах (органические и неорганические жидкости, вода) [1, 2, 12]. Каждая частица покрывается слоем (слоями) поверхностно-активного вещества (ПАВ). Соответствующие эффективные оболочки изолируют частицы друг от друга и не дают им слипаться в различных условиях. Принципиальной особенностью ФЖ 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 ФЖ [12], которая с физической точки зрения определяется близостью в ФЖ энергии притяжения между коллоидными частицами (магнитное взаимодействие плюс взаимодействие Ван-дер-Ваальса) к энергии отталкивания, основную долю которой составляет тепловая энергия частиц (броуновское отталкивание), а также энергии упругого и (в случае присутствия в них заряда) электростатического отталкивания оболочек. Другой важной особенностью ФЖ является однодоменное состояние спонтанной намагниченности их частиц как следствие обозначенных размеров, что определяет близкое к суперпарамагнитному поведение ФЖ. Объемная доля магнитных частиц в высокостабильных ФЖ может достигать 25 %.

Методы нейтронографии сыграли заметную роль в развитии структурного анализа ФЖ [13]. Наиболее широко в исследованиях ФЖ используется малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), которое позволяет получать структурную информацию о ФЖ на уровне 1–100 нм и, соответственно, связать ее с

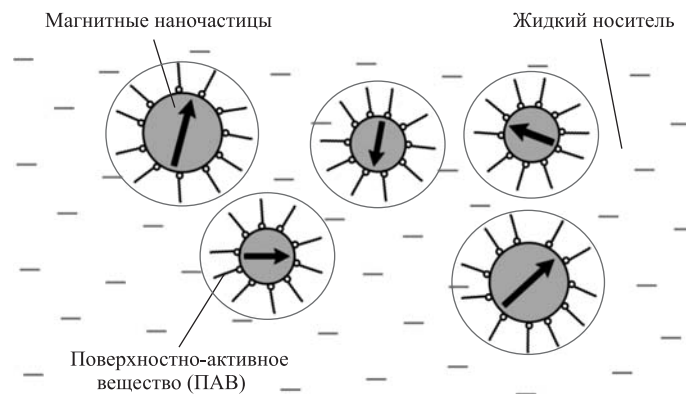


Рис. 1. Принципиальная схема строения ФЖ. Характерный размер (2–20 нм) магнитных наночастиц, покрытых оболочкой ПАВ, соответствует их однодоменному состоянию намагниченности, обозначенному жирными стрелками внутри частиц

макроскопическими свойствами данных систем [13]. К основным факторам, обуславливающим успешное применение МУРН, можно отнести возможности контрастирования на основе изотопного замещения водород/дейтерий и наличие магнитного взаимодействия нейтронов с магнитными атомами. Одним из главных параметров, определяющих рассеяние на наночастицах, является их размер. Рассеяние на магнитных наночастицах имеет две компоненты, соответствующие взаимодействиям нейтронов с ядрами атомов (ядерное рассеяние) и с магнитными моментами атомов (магнитное рассеяние). В общем случае при анализе каждой компоненты решается задача о восстановлении плотности распределения рассеивающих центров внутри вещества, или плотности длины рассеяния (ПДР). Будем называть условно ПДР из ядерной и магнитной компонент рассеяния атомной и магнитной ПДР соответственно. При этом для каждой из ПДР можно говорить об «атомном» и «магнитном» размерах.

В работах Б. Грабчева, М. Балашоу и др. [14, 15] было предложено анализировать «атомный» и «магнитный» размеры наночастиц в ФЖ, исходя из упрощенного приближения к кривым МУРН (анализ Гинье), с одновременным варьированием плотности рассеяния жидкой основы систем (вариации контраста). Метод был использован для оценки двух видов размеров в классической размагниченной ФЖ магнетит/олеиновая кислота/бензол. Из сравнения полученных размеров был сделан вывод о существовании немагнитного слоя толщиной менее 1 нм на поверхности наночастиц магнетита. Считается, что «магнитный» размер наночастицы может отличаться от ее «атомного» размера из-за наличия такого рода слоя. Данное предположение

естественным образом объясняет падение удельной намагниченности, часто наблюдаемое для однодоменных магнитных частиц, с уменьшением их размера. Однако прямых наблюдений данного слоя не существует, все выводы основаны на косвенных измерениях. Более того, обсуждается и альтернативная возможность уменьшения намагниченности по всему объему наночастиц. Предложенный в [14, 15] подход определения «атомного» и «магнитного» размеров с помощью МУРН подкупает простотой, однако, на наш взгляд, в нем содержится ряд «подводных камней», при анализе которых достоверность приведенной интерпретации вызывает сомнения.

Целью настоящего сообщения ставится выделение и обсуждение проблем определения «атомного» и «магнитного» размеров наночастиц в ФЖ с помощью анализа Гинье и вариации контраста в МУРН. Рассмотрены основные факторы, влияющие на определение размеров магнитных наночастиц в феррожидкостях по ядерной и магнитной составляющим МУРН, включая эффекты межчастичного взаимодействия, коллоидную агрегацию и полидисперсность частиц. Показано, что для анализа Гинье требуется учет данных факторов во избежание некорректной интерпретации экспериментальных данных. Выделен тип задач для ФЖ, где МУРН надежно используется с интерпретацией кривых рассеяния за рамками приближения Гинье в широком диапазоне переданных импульсов. Также продемонстрировано, что наиболее эффективно МУРН может быть использовано в рамках комплексного (объединяющего несколько дополняющих друг друга методов) структурного анализа относительных изменений в изучаемых ФЖ. Как результат, сделано заключение о том, насколько возможны точные измерения разности «атомного» и «магнитного» размеров отдельных наночастиц с помощью МУРН в магнитных коллоидных системах.

Работа имеет следующую структуру. После представления аспектов МУРН на ФЖ и постановки задачи (разд. 1) мы обсуждаем понятие размера в коллоидных растворах (разд. 2). Далее выделены основные проблемы интерпретации МУРН на ФЖ в рамках упрощенного способа (разд. 3) с последующим представлением комплексного структурного подхода (разд. 4) и общим заключением по обсуждаемому вопросу.

1. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ НА ФЕРРОЖИДКОСТЯХ И ОБСУЖДАЕМАЯ ЗАДАЧА

Подробное освещение вопросов использования МУРН при определении структуры ФЖ можно найти в недавнем обзоре [13]. В эксперименте по МУРН анализируется уширение пучка тепловых нейтронов (длина волны 0,1–1 нм), прошедших через образец, в результате упругого рассеяния нейтронов на неоднородностях размерами 1–100 нм. Анализ ведется в терми-

нах дифференциального сечения рассеяния на единицу объема образца (или интенсивности рассеяния) I , которое есть функция вектора рассеяния \vec{q} с модулем, задаваемым длиной волны нейтронов λ и углом рассеяния θ как $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ (упругое рассеяние). В случае размагниченных ФЖ (рис. 2, а) для рассеяния неполяризованных нейтронов обе компоненты изотропны в отношении направления \vec{q} , поэтому полная интенсивность рассеяния зависит только от модуля q :

$$I(q) = n(F_N^2(q) + 2/3F_M^2(q)), \quad (1)$$

где n — концентрация частиц, а F_N , F_M обозначают ядерную и магнитную амплитуду рассеяния на сферических монодисперсных частицах:

$$F_{N, M}(q) = 4\pi \int_0^{R_{\max}} \Delta\rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr, \quad (2)$$

R_{\max} — максимальный радиус частицы, а $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_s$ — контраст частицы, определяемый разностью ПДР внутри частицы $\rho(r)$ и в растворе ρ_s . Дополнительный фактор (2/3) перед магнитной компонентой в (1) отражает тот факт, что длина рассеяния нейтрона на магнитном моменте, в отличие от ядерного рассеяния, зависит от угла между \vec{q} и направлением магнитного момента. Соответствующее усреднение по этому углу для полностью разориентированных магнитных моментов частиц в размагниченных ФЖ (рис. 2, а) дает данный фактор. Выражение (1) подразумевает достаточно малую концентрацию частиц в системе (разбавленная система), когда взаимодействие между ними мало или им можно пренебречь. Соответствующая

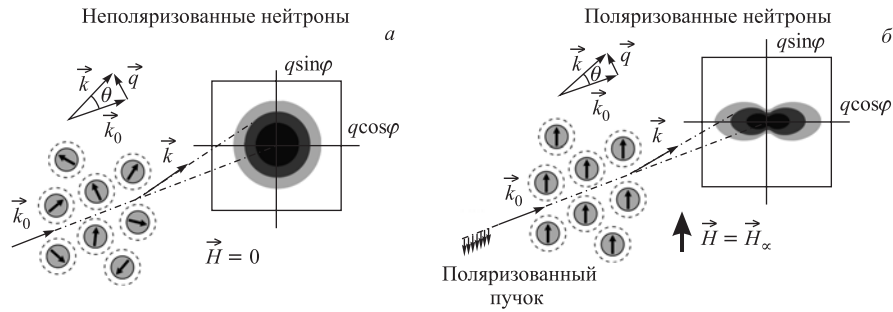


Рис. 2. Принципиальные схемы экспериментов МУРН на ФЖ в отсутствие внешнего магнитного поля на образце с неполяризованными нейтронами (а) и в случае намагниченных систем с поляризованными нейтронами (б). \vec{k}_0, \vec{k} — волновые векторы падающей и рассеянной волны; \vec{H} — напряженность внешнего магнитного поля (\vec{H}_∞ — поле насыщения); φ — угол между \vec{q} и \vec{H}

объемная доля магнитного материала в ФЖ составляет $\varphi_m \sim 1\%$ и менее. Общая задача МУРН на ФЖ — восстановление функций $\rho(r)$ по экспериментальной интенсивности (1) с использованием (2).

При намагничивании слабоконцентрированных ФЖ магнитное рассеяние становится анизотропным, в то время как ядерная компонента остается изотропной (рис. 2, б). Анализ анизотропии полного рассеяния позволяет разделять ядерную и магнитную компоненты (1) и изучать их независимым образом. Наиболее эффективно такое разделение проводят при дополнительной поляризации спина нейтронов параллельно направлению внешнего магнитного поля (по полю и против поля). Такая схема эксперимента требует дополнительных устройств — поляризатора и спин-флиппера, с помощью которых осуществляют поляризацию и изменение ориентации спина относительно направления поля соответственно.

Так как частицы основных типов ФЖ полидисперсны, выражение (1) необходимо усреднять, учитывая функцию распределения по радиусу. Полидисперсность в ФЖ связана с распределением по радиусу магнитных наночастиц, в большинстве своем описываемым логнормальной функцией

$$D_n(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}SR} \exp\left(-\frac{\ln^2(R/R_0)}{2S^2}\right), \quad (3)$$

где R_0, S — параметры, характеризующие среднее и дисперсию распределения.

При достаточно малых q для (1) имеет место закон Гинье

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

где $I(0)$ — интенсивность рассеяния вперед; R_g — наблюдаемый радиус инерции — параметр, который совмещает информацию о распределении ядерной и магнитной ПДР внутри частицы. Таким образом, анализируя область Гинье ($qR_g < 1$), можно определить характерный размер в системе без анализа полной кривой рассеяния по всему q -диапазону. Параметры Гинье зависят от контраста; это используется в так называемой вариации контраста посредством изменения ПДР растворителя (смеси Н- и D-аналогов одного и того же растворителя). Из (2) следует, что если ПДР растворителя совпадает со средней ПДР частицы (т. е. средний контраст частицы $\langle \Delta\rho(r) \rangle$ равен нулю), то $I(0)$ обращается в ноль. Говорят, что имеет место компенсация рассеяния, а соответствующая доля D-растворителя называется точкой компенсации. Классическое применение этого подхода [16, 17] связано с растворами биологических макромолекул (белков, нуклеиновых кислот и комплексов), которые являются монодисперсными и немагнитными нанообъектами.

В работах [14, 15] параметры Гинье размагнитченной ФЖ магнетит/олеиновая кислота/бензол ($\varphi_m \sim 1\%$) получены из кривых, измеренных по схеме

из рис. 2, а для малых значений q , при различном содержании D-растворителя (бензола) в системе. Соответствующие изменения $I(0)$ авторы интерпретировали в классическом монодисперсном приближении с поправкой на магнитное рассеяние, основываясь на том, что магнитное рассеяние не зависит от варьируемого ядерного контраста. Остаточная интенсивность в минимуме рассеяния рассматривалась как чисто магнитное рассеяние, т. е., по мнению авторов, была достигнута точка полной компенсации ядерного рассеяния. Из соответствующих этой интенсивности параметров Гинье были оценены «магнитные» объем и радиус частиц. Первоначально данный размер авторы [14] сравнивали с «атомным» размером магнетита из электронной микроскопии. Позднее «атомный» размер магнетита был определен по изменению наблюдаемого радиуса инерции от контраста и моделированию параметра $I(0)$ с учетом модельных параметров частиц (толщины оболочки ПАВ, ПДР оболочки ПАВ, степени проникновения растворителя в оболочку ПАВ) [15]. В обоих случаях было получено, что «магнитный» размер частиц магнетита меньше «атомного» примерно на 1 нм. Также было рассмотрено возможное влияние логнормального распределения по радиусу (3) магнетита на определяемые параметры Гинье и сделан вывод о том, что монодисперсное приближение правомочно для полидисперсных частиц с $S < 0,08$. При этом из анализа поведения $I(0)$ в зависимости от контраста после вычитания остаточной интенсивности в точке минимума была получена рекордная оценка $S = 0,05$ для исследуемой системы. Это позволило заключить, что исследовались практически монодисперсные частицы.

В работах [14, 15] сделан важный вывод о физической структуре наночастиц магнетита. Однако способ оценки размера частиц для определения довольно тонкого для коллоидных систем эффекта (разница размеров на уровне 10 %) вызывает сомнения в плане достоверности доложенного результата. Авторами проигнорирован ряд существенных факторов, а именно: эффекты межчастичного взаимодействия, коллоидная агрегация и полидисперсность частиц, которые влияют на предложенный способ оценки «атомного» и «магнитного» размеров.

Далее мы определяем понятие размера в коллоидной системе, измеряемого в экспериментах по малоугловому рассеянию (разд. 2), а затем последовательно рассматриваем названные факторы (разд. 3).

2. ПОНЯТИЕ РАЗМЕРА В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ И ЕГО СВЯЗЬ С МАЛОУГЛОВЫМ РАССЕЯНИЕМ

Размер наночастицы (коллоидной частицы) является важнейшим параметром, определяющим ее свойства. В общем случае под ним следует понимать размер, соответствующий удельному парциальному объему ν_1 при помещении

частицы в некоторую однородную среду (растворитель):

$$\nu_1 = \frac{\partial V}{\partial m}, \quad (5)$$

т. е. производную общего объема раствора V по массе добавляемого в растворитель вещества m . Условно можно выделить три вклада в этот параметр. Во-первых, главный вклад вносит исключенный объем, т. е. объем, из которого частица выталкивает молекулы растворителя. Для твердых плотных (не пористых) частиц в сильноразбавленных системах удельный парциальный объем определяется только исключенным объемом и обратно пропорционален плотности частиц. В малоугловом рассеянии данному размеру соответствует так называемый ядерный формфактор наночастиц $F_N^2(q)$. Для частиц ФЖ принцип моделирования формфактора ядерного рассеяния продемонстрирован на рис. 3: моделируя формфактор согласно (2), можно получить информацию о размере и ПДР частицы, а также толщинах и ПДР покрывающих ее оболочек.

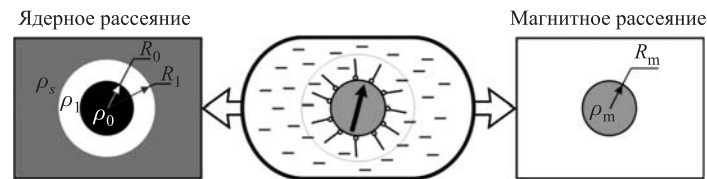


Рис. 3. Модельные представления формфакторов «ядерной» и «магнитной» структур частиц в ФЖ с точки зрения нейтронного рассеяния

Следующий вклад определяется эффектами взаимодействия. Преимущественно для так называемых «мягких» частиц (полимерных молекул и клубков, ПАВ и их ассоциатов) существенным становится вклад взаимодействия частица–растворитель. При повышении концентрации любых наночастиц в растворе появляется вклад межчастичного взаимодействия (как притяжения, так и отталкивания). При этом частицы могут объединяться в агрегаты, которые находятся в равновесии с раствором неагрегированных частиц, и при достаточно высокой концентрации агрегаты также могут взаимодействовать между собой, что дополнительно будет влиять на удельный парциальный объем. Очевидно, что вклад эффектов взаимодействия зависит от растворителя. Для монодисперсных квазисферических частиц он может быть определен в экспериментах по малоугловому рассеянию из структурного фактора рассеяния. Говорят, что эффект взаимодействия факторизуется. В случае системы полидисперсных частиц или частиц с анизотропным взаимодействием такая факторизация невозможна! Используемые на практике эффективные

структурные факторы (отношение рассеяния при большой и малой концентрациях) являются приближениями, как правило, для качественной оценки вида взаимодействия (притяжение/отталкивание) на шкале расстояний между частицами. Эффект структурного фактора исчезает при достаточном разбавлении системы. Вклад в размер частиц достаточно малого взаимодействия можно характеризовать с помощью радиуса корреляции. Данный параметр определяет радиус условных частиц, положения которых можно считать в первом приближении независимыми. Он может давать как положительный (повышать эффективный радиус), так и отрицательный (понижать эффективный радиус) вклад в наблюдаемый размер частиц в зависимости от типа взаимодействия.

Фактически размер наночастиц, соответствующий удельному парциальному объему, «скопирован» из термодинамики жидкого состояния. Вместе с тем в коллоидных системах по своему определению имеют место неравновесные процессы агрегации (коллоидная агрегация), которые определяют третий вклад в обсуждаемый размер. Наряду с образованием неравновесных агрегатов с течением времени, может иметь место остаточная агрегация при диспергировании наночастиц в жидкий носитель. Такие процессы нарушают линейную зависимость изменения плотности раствора от количества растворенного вещества, поэтому неравновесную агрегацию невозможно однозначно исключить разбавлением. Для систем, где неагрегированные частицы взаимодействуют слабо, рассеяние на неравновесных образованиях также факторизуется и формально может быть рассмотрено в терминах структурного фактора. Причем неважно, монодисперсны или полидисперсны частицы, составляющие агрегаты. В отношении размера агрегатов используют понятие длины корреляции, отвечающей характерному расстоянию, на котором положение частиц в кластере скоррелировано.

Из-за наличия магнитного рассеяния нейтронов в случае суперпарамагнитных наночастиц для последних существует понятие «магнитного» размера. С точки зрения магнитного малоуглового рассеяния на отдельной частице этот размер отвечает области, где спиновые моменты атомов частицы ориентированы в соответствии с ферромагнитным или ферримагнитным упорядочением. В терминах радиуса (или длины) корреляции между магнитными моментами атомов магнитный размер определяется областью, флуктуирующей как целое в отношении направления общего магнитного момента. Причем флуктуации могут иметь двойкий характер, включая перемагничивание (неелевское перемагничивание) и механическое вращение в жидкой среде (броуновское вращение) [2]. С термодинамической точки зрения принципиальной разницы между данными видами флуктуаций не существует, поэтому соответствующие им «магнитные» размеры совпадают. «Магнитный» размер естественным образом определяет магнитный формфактор рассеяния на отдельной частице $F_M^2(q)$ (рис. 3).

При достаточно большой концентрации для суперпарамагнитных частиц начинает проявляться диполь-дипольное взаимодействие, которое влияет на флуктуации магнитных моментов частиц. Длина корреляции возрастает, отражая нарушение суперпарамагнитного поведения системы. Соответственно, эффективно возрастает «магнитный» размер, отражающийся в магнитном малоугловом рассеянии. Сильная анизотропия диполь-дипольного взаимодействия не позволяет выделить структурный фактор в рассеянии. Задача существенно усложняется для полидисперсных магнитных частиц. При наличии в системе агрегатов между магнитными моментами частиц в агрегатах также существует корреляция. Однако из-за того, что магнитные моменты частиц не могут быть скоррелированы полностью в одном направлении, внутри отдельного агрегата (диполь-дипольного взаимодействия недостаточно для реализации ферромагнитного упорядочения) эффективный «магнитный» размер кластера всегда меньше, чем его полный «атомный» размер. Исключение составляют цепочечные агрегаты, где магнитные моменты частиц располагаются преимущественно вдоль оси цепочки. Важная особенность в отношении «магнитного» размера взаимодействующих магнитных частиц — влияние внешнего магнитного поля, которое меняет взаимную ориентацию частиц путем выстраивания всех магнитных моментов вдоль своего направления. В данном случае длина корреляции зависит от величины напряженности внешнего поля.

Соответствующая иерархия информации из МУРН в отношении «атомного» и «магнитного» размеров в ФЖ схематично представлена на рис. 4. Как видно, размер частицы в жидкой коллоидной системе является непростой характеристикой, содержащей несколько физико-химических свойств системы!

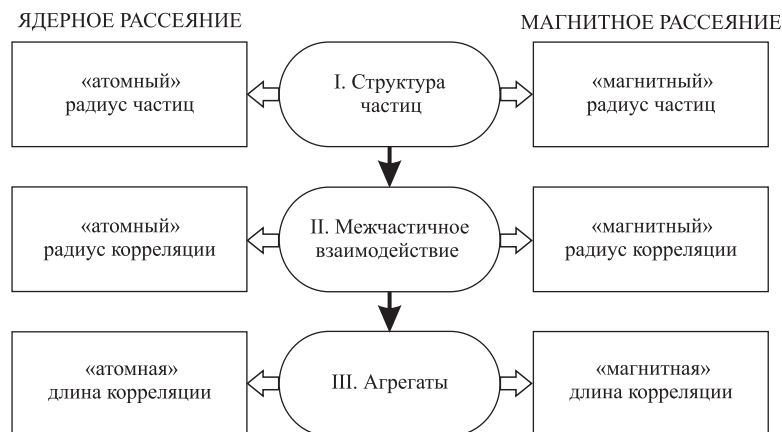


Рис. 4. Иерархия информации МУРН о размерах частиц в ФЖ

Положение существенно усложняется полидисперсностью частиц в типичных коллоидных системах. Поэтому приближение в работах [14, 15], связывающее наблюдаемый размер с отдельной монодисперсной частицей в коллоидной системе, является слишком упрощенным для рассмотрения его как адекватного метода оценки параметров ФЖ.

Межчастичное взаимодействие, агрегация и полидисперсность частиц являются ключевыми факторами при установлении связи между размерными характеристиками и рассеянием. Их влияние на определение размера в ФЖ посредством МУРН обсуждается в следующем разделе.

3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ «АТОМНОГО» И «МАГНИТНОГО» РАЗМЕРОВ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ МУРН

Эффекты взаимодействия. Модельная формула рассеяния (1) отвечает разбавленной системе невзаимодействующих частиц/моментов по отношению к обоим компонентам рассеяния. Однако на практике оказывается, что диполь-дипольное взаимодействие может проявляться даже при сравнительно низких концентрациях магнитных частиц и заметно влиять на наблюдаемый «магнитный» размер. Так, для ФЖ, подобной системе в работах [14, 15], разделение вкладов рассеяния с помощью поляризованных нейтронов по схеме рис. 2, б показывает, что для разбавленных систем ($\varphi_m \sim 1\%$) магнитное взаимодействие не влияет на расположение частиц, но магнитные межчастичные корреляции сохраняются [18, 19]. Это проявляется в большем, по сравнению с «ядерным», значении «магнитного» размера (рис. 5). Таким образом, следует осторожно ассоциировать «магнитный» размер из области Гинье с «магнитным» размером частицы.

Может наблюдаться и обратный эффект. Ионно-стабилизированные водные ФЖ (полидисперсные наночастицы маггемита, покрытые ионами различного вида в кислотной среде) характеризуются пренебрежимо малым магнитным взаимодействием [20]. Действительно, анализ магнитной составляющей рассеяния (рис. 6, а), полученной из экспериментов МУРН с поляризованными нейтронами (схема рис. 2, б), дает хорошее совпадение для «магнитного» радиуса частиц с результатом магнитометрии и для «магнитной» ПДР с расчетным значением из кристаллической структуры маггемита. Таким образом, из данных рассеяния поляризованных нейтронов можно заключить, что рассматриваемая ФЖ является чисто суперпарамагнитной системой. Вместе с тем анализ Гинье, проведенный в рамках апробации метода модифицированных базисных функций [21] для анализа МУРН на полидисперсных частицах с малой неоднородностью, указывает на существенное (до 3 нм) различие между наблюдаемыми «ядерным» и «магнитным» радиусами в разбавленной системе

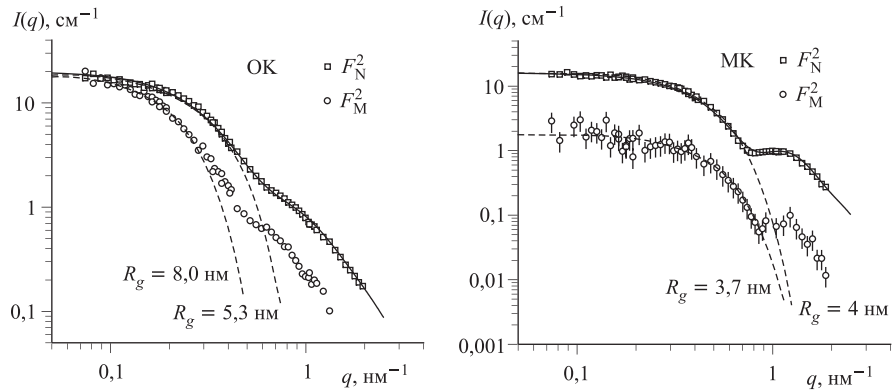


Рис. 5. Разделенные ядерные и магнитные компоненты нейтронного рассеяния (по данным рассеяния поляризованных нейтронов (GKSS)) на ФЖ с магнетитом, диспергированным в D-циклогексан и стабилизированным одиночным слоем олеиновой (ОК) или миристиновой (МК) кислоты ($\varphi_m \sim 1\%$) [18, 19]; сплошные линии — подгонка модели «сферическое ядро – оболочка» с учетом полидисперсности; штриховые линии — приближения Гинье с указанием наблюдаемых радиусов инерции

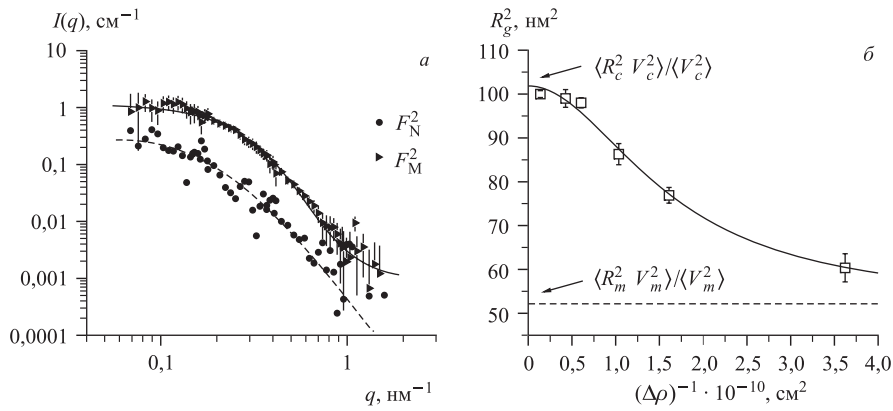


Рис. 6. Результаты эксперимента МУРН (GKSS) [20] на водной ФЖ с электростатической стабилизацией ($\varphi_m \sim 1\%$): а) разделенные ядерная и магнитная компоненты нейтронного рассеяния (по данным рассеяния поляризованных нейтронов); сплошная линия — подгонка модели «независимые однородные сферы» с функцией полидисперсности (3); результаты подгонки: $R_0 = 4,5$ нм; $S = 0,34$, $\rho_m = 0,8 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$; б) зависимость наблюдаемого квадратичного радиуса инерции от обратного контраста; отмечены характерные пределы для почти однородных частиц

с подавленным кулоновским взаимодействием (рис. 6, б). В нашей работе [20] предположено, что главной причиной такой разницы является сравнительно сильное остаточное взаимодействие Ван-дер-Ваальса из-за неравномерного распределения заряда по поверхности частиц. Это подтверждается и тем фактом, что модель сферических частиц, хорошо описывающая магнитную составляющую рассеяния, не работает для ядерной компоненты при анализе всего q -диапазона. Недавние теоретические расчеты показывают [22], что взаимодействие Ван-дер-Ваальса действительно определяет ряд критических эффектов в ионно-стабилизированных ФЖ.

Таким образом, эффекты взаимодействия проявляют себя существенно (до 10 % и выше) в отношении наблюдаемых в МУРН «ядерного» и «магнитного» размеров для разбавленных ФЖ. Дальнейшее понижение концентрации частиц (до $\varphi_m \sim 0,1\%$) с целью уменьшения межчастичного взаимодействия приводит к ограничениям на измерения кривых МУРН по диапазону q из-за малой статистики [23], и, таким образом, снижает информативность метода.

Влияние коллоидной агрегации. Наряду с коллоидной агрегацией из-за старения раствора для ФЖ могут быть существенны процессы агрегации в ходе приготовления. Во-первых, в приготовлении ФЖ используется магнитная декантация (осаждение с течением времени агломератов, возникающих во внешнем магнитном поле из-за плохо стабилизированных частиц). Во-вторых, несколько раз используются флокуляция (ацетон) и передиспергирование для очистки и конечного помещения частиц в требуемую жидкую среду. Некоторый процент возможных малых агрегатов (число агрегации порядка 10) будет также эффективно повышать наблюдаемый «атомный» размер в области Гинье. Влияние малой агрегации на область Гинье можно легко продемонстрировать для системы монодисперсных сфер, где некоторая доля частиц объединена в димеры (рис. 7). Можно оценить [24], как увеличиваются параметры Гинье с долей частиц в димерах (α):

$$I(0) = I_0(0)(1 + \alpha), \quad (6a)$$

$$R_g^2 = R_{g0}^2 \left(1 + \frac{10\alpha}{3(1 + \alpha)} \right), \quad (6b)$$

где $I_0(0)$, $R_{g0}(0)$ — параметры Гинье в отсутствие димеров ($\alpha = 0$). Как видно из расчета, при 10 % частиц в димерах ($\alpha = 0,1$) имеем приблизительно 10 %-е увеличение наблюдаемого размера частиц по результатам подгонки Гинье. Вместе с тем кривая рассеяния при больших значениях q практически не меняется и полностью соответствует рассеянию на отдельных частицах, т. е. размер отдельных частиц может быть надежно определен только из анализа полной кривой рассеяния! Таким образом, превышение «атомного» размера из приближения Гинье над «магнитным» размером в ФЖ может быть вызвано

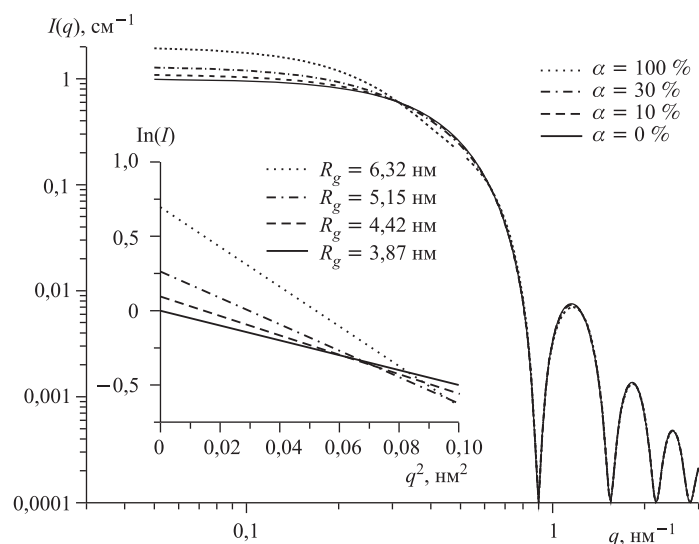


Рис. 7. Иллюстрация с помощью модельных расчетов влияния частичной димеризации (относительная доля частиц в димерах α) в растворе монодисперсных сфер ($R = 5$ нм) на кривые МУРН. На вкладке начальные участки кривых показаны в представлении Гинье с указанием наблюдаемых радиусов инерции

в той или иной степени случайной агрегацией. Отметим, что для растворов монодисперсных биологических макромолекул (например белков) различие в размере из приближения Гинье и из полного анализа кривой рассеяния можно использовать для оценки степени коллоидной агрегации [25]. Для такого типа растворов применение неравновесного воздействия (интенсивное перемешивание или ультразвук), которое разбивает агрегаты, позволяет снизить влияние коллоидной агрегации на время, достаточное для проведения эксперимента по рассеянию; т. е. в течение эксперимента мы можем считать систему равновесной с термодинамической точки зрения. Применение подобного воздействия на жидкие дисперсные системы, включая ФЖ, неоднозначно, так как наряду с разрушением агрегатов может иметь место десорбция ПАВ, что, наоборот, увеличивает агрегацию из-за возможного нарушения стабильности.

Учет полидисперсности частиц. Учет полидисперсности частиц в многокомпонентных суперпарамагнитных системах, таких как ФЖ, критичен при анализе рассеяния, включая параметры Гинье [21]. Покажем это, анализируя возможность использования монодисперсного приближения при обработке данных рассеяния на полидисперсных магнитных частицах. Для этого используем модель из рис. 3 с логнормальным распределением по радиусу магнитной частицы (3) и типичными значениями модели на практике (магне-

тит/олеиновая кислота/бензол). Для значения магнитной ПДР взята верхняя оценка соответствующей плотности магнетита из его кристаллической структуры при комнатной температуре. На рис. 8 расчетные кривые для разных параметров полидисперсности S показывают, что увеличение S от 0,0 до 0,3 качественно меняет вид кривых рассеяния как для Н-, так и для D-растворителя. На рис. 9 остаточная интенсивность в эффективных точках компенсации (где интенсивность принимает наименьшее значение) для монодисперсного случая ($S = 0,0$) определяется в малых q магнитным рассеянием, в то время как для $S = 0,3$ в этой области ядерное рассеяние сравнимо с магнитным рассеянием. Действительно, средняя ПДР частиц меняется с размером магнитной частицы. Следовательно, компенсация ядерного рассеяния невозможна, и в минимуме зависимости $I(0)$ от объемной доли дейтерированного растворителя наряду с магнитной составляющей рассеяния присутствует сравнимая с ней ядерная составляющая. Более того, из-за полидисперсности наблюдается существенный сдвиг точки минимума такой зависимости. На рис. 10 этот сдвиг отслеживается по сравнению зависимости точки минимума от параметра полидисперсности S с такой же зависимостью для монодисперсного случая, когда радиус частицы принят равным среднему значению (использована функция распределения по радиусу вида (3)). Видно, что для систем с большой полидисперсностью ($S > 0,1$) эффективная точка компенсации

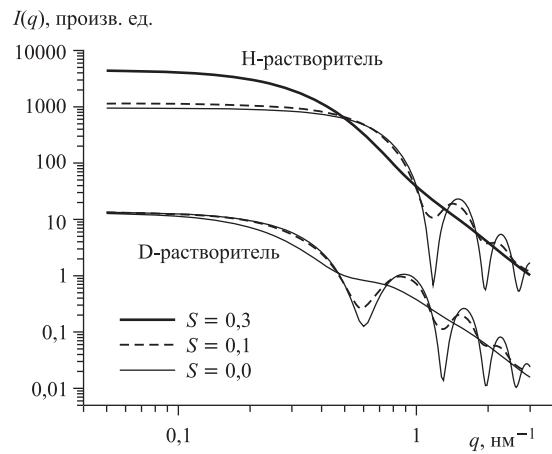


Рис. 8. Модельные кривые МУРН для систем не взаимодействующих магнитных наночастиц, представленных на рис. 3, с распределением по радиусу вида (3) при изменении параметра полидисперсности S в двух типах растворителя с различными ПДР. Параметры моделирования: $R_0 = 4$ нм, $h = 1,5$ нм, $\rho_0 = 6,98 \cdot 10^{10}$ см⁻², $\rho_1 = 0,077 \cdot 10^{10}$ см⁻², $\rho_m = 1,5 \cdot 10^{10}$ см⁻², $\rho_H = 1,18 \cdot 10^{10}$ см⁻², $\rho_D = 5,44 \cdot 10^{10}$ см⁻². Группы кривых «Н-растворитель» и «D-растворитель» разнесены по $I(q)$ для удобства восприятия

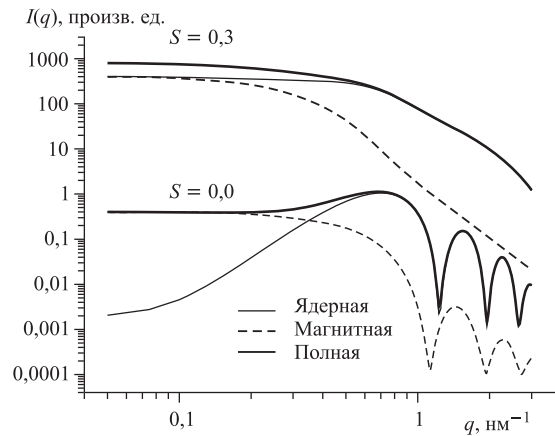


Рис. 9. Компоненты МУРН на магнитных наночастицах с параметрами из рис. 8 в эффективных точках компенсации при разных параметрах полидисперсности. Минимум в зависимости $I(0)$ от объемной доли D-растворителя имеет место при 36,4% для $S = 0,0$ и 57,9% для $S = 0,3$. Группы кривых $S = 0,0$ и $S = 0,3$ разнесены по $I(q)$ для удобства восприятия

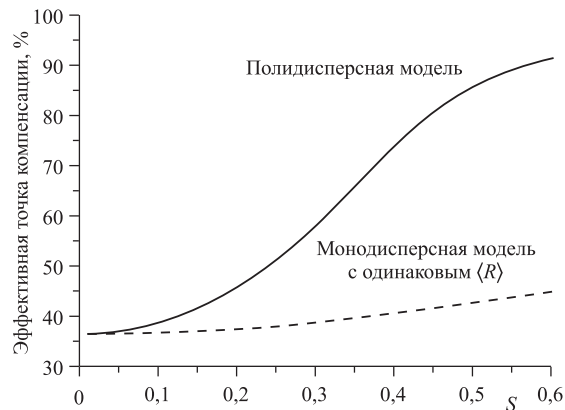


Рис. 10. Эффективная точка компенсации для полидисперсной модели (параметры из рис. 8) при изменении параметра полидисперсности S сравнивается с точкой компенсации соответствующей монодисперсной модели с одинаковым средним радиусом магнитных частиц

значительно больше (в 1,5 раза и более) из-за полидисперсности. Это объясняется тем, что в полидисперсном случае она определяется усреднением по V^2 [21]. Таким образом, нахождение эффективной точки компенсации для полидисперсной системы ($S > 0,1$) в монодисперсном приближении заведомо приводит к существенным ошибкам.

Приведенный выше расчет показывает, насколько может быть некорректной интерпретация рассеяния в неоднородных полидисперсных системах на основе лишь анализа Гинье. Учитывая тот факт, что кривые рассеяния отличаются качественным образом для монодисперсных и полидисперсных систем, для прояснения/подтверждения монодисперсности или полидисперсности системы следует проводить анализ всей кривой рассеяния.

В работах [14, 15] ФЖ рассмотрена как монодисперсная система. Из измерений и анализа только режима Гинье приведены оценки радиуса $R_0 = 4,7$ нм и толщины оболочки $h = 1,9$ нм частиц. Расчетная точка минимума $I(0)$ для данных параметров в рамках монодисперсной модели соответствует 32 % D-растворителя. Экспериментально же получен 61 %. Чтобы объяснить такую разницу, введен дополнительный параметр — объемная доля проникновения растворителя в оболочку ПАВ, который определен как 50%! Данный параметр, обычно используемый, чтобы описать сольватацию, является, по сути, поправочным параметром. Он учитывает тот факт, что поведение молекул растворителя около ПАВ и в объеме несколько различается, т. е. эффективно существует дополнительная небольшая оболочка, ПДР которой зависит от степени дейтерирования растворителя из-за обмена молекул. Проникновение растворителя на уровне 50 % означает, что толщина недоступной растворителю оболочки значительно уменьшена, чтобы удовлетворить значению наблюдаемой точки компенсации. При такой сольватации граница раздела оболочка–растворитель становится размытой, так как ПДР оболочки меняется с изменением ПДР растворителя. Фактически это означает, что в данном случае модель, приведенная на рис. 3 для ядерного рассеяния, неправомерна.

Вопрос по модели снимается, если рассмотреть рассеяние во всем диапазоне q , а не только в области Гинье (см. сравнение монодисперсной и полидисперсной моделей на рис. 8 как для H-, так и для D-растворителя). В работах [13, 18, 19, 26–37] для такого же типа ФЖ и аналогов в других растворителях показана полная работоспособность модели из рис. 3 при подгонке к кривым рассеяния в широком диапазоне q с использованием распределения (3) для частиц магнетита ($R_0 = 3–4$ нм и $S = 0,3–0,4$). Толщины оболочки ПАВ определены на уровне 1,4–1,9 нм, а возможная объемная доля проникновения растворителя в оболочку оценена как < 5 %. Пример использования полидисперсной модели для ФЖ, приготовленной по той же самой технологии, что и ФЖ в работах [14, 15], представлен на рис. 11. Результаты четко указывают на сильную полидисперсность системы. Важной особенностью применимости этой модели явился тот факт, что, несмотря на сложность с моделированием магнитного рассеяния (из-за наличия корреляций), его можно не учитывать при анализе кривых вдали от точки компенсации (H- и D-растворители), так как его влияние мало за исключением области Гинье.

Значение остаточной интенсивности в точке компенсации (или более точно в эффективной точке компенсации, которая отвечает минимуму $I(0)$)

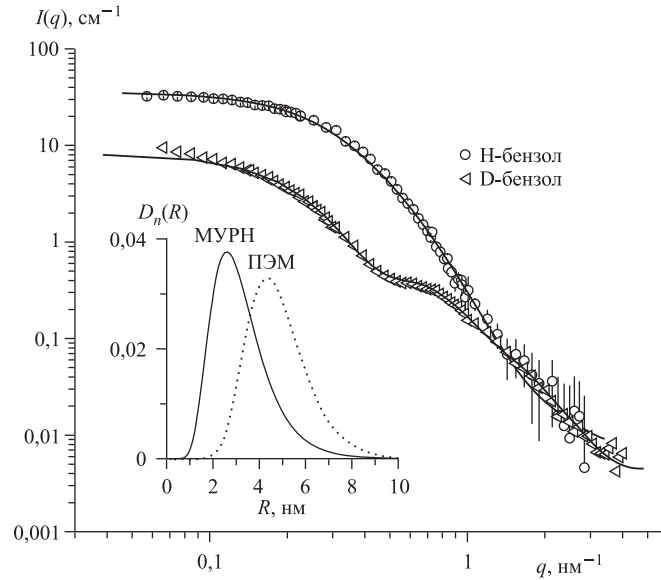


Рис. 11. Кривые МУРН для ФЖ магнетит/олеиновая кислота/бензол ($\varphi_m \sim 1\%$) в двух видах растворителей. Сплошные линии — подгонка полидисперсной модели: $R_0 = 3,0$ нм, $S = 0,38$, $h = 1,5$ нм, $\rho_1 \sim 0$ см $^{-2}$. На вкладке показана функция распределения по радиусу магнетита, полученная из кривой для Н-растворителя

как функции доли D-растворителя) также подтверждает вывод о полидисперсности исследуемой в [14, 15] ФЖ, где для объяснения этого значения использовалась магнитная ПДР магнетита в диапазоне $\rho_m = (2,75-3,07) \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$. Однако этот диапазон вызывает вопросы, так как находится в противоречии с многочисленными оценками этой величины: $\rho_m = (1,2-1,49) \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$ [33, 38–41]. Разброс в оценках из литературы связан с различным учетом температурного фактора и спин-орбитального взаимодействия, которое влияет на величину магнитной длины рассеяния (когерентной длины). Учитывая квадратичную зависимость рассеяния от ПДР, получаем, что вклад магнитного рассеяния в работах [14, 15] переоценен практически в 4 раза.

Таким образом, имеется явная несогласованность данных ядерного и магнитного рассеяния, которая снимается, если для объяснения остаточной интенсивности привлекается полидисперсность частиц. Поэтому полученная в [15] рекордная для данного типа ФЖ монодисперсность частиц, определенная из анализа области Гинье, вызывает сомнения. Монодисперсность системы должна быть доказана с использованием анализа полной кривой рассеяния!

4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУРН В КОМПЛЕКСНОМ СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Проиллюстрируем, как МУРН может эффективно использоваться в комплексных структурных исследованиях ФЖ на примере изучения явления селективности размера наномангнетита при стабилизации монокарбоновыми кислотами в неполярных органических растворителях.

Регулирование параметров частиц в ФЖ — важная задача для получения требуемых свойств этих систем на практике. Вместе с тем ее решение не должно нарушать коллоидную стабильность ФЖ, в особенности при больших концентрациях магнитных наночастиц. Экспериментально доказано, что для неполярных органических ФЖ наилучшим стабилизатором является [1] олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}COOH$), ненасыщенная монокарбоновая кислота с двойной связью, изгибающей молекулу по середине. Во время приготовления ФЖ молекулы кислоты адсорбируются на поверхности наномангнетита (хемосорбция), формируя таким образом стабилизирующий слой с эффективной толщиной и эластичностью, достаточными для обеспечения стерической (незарядовой) стабилизации. Объемная доля диспергированного в жидкую основу мангнетита при таком способе стабилизации может достигать 20% и более. Именно так синтезировалась ФЖ на основе бензола, рассмотренная в предыдущем разделе. В противоположность этому насыщенный линейный (без изгиба) аналог олеиновой кислоты, стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}COOH$), обнаруживает крайне низкую стабилизационную эффективность [1], несмотря на достаточную длину молекулы для выполнения энергетического условия стерической стабилизации. Причина данного различия, известного как парадокс стеариновой кислоты [42], неоднократно обсуждалась в литературе. Исследуя смачиваемость данных ПАВ, адсорбированных на слюдяной поверхности, Р.Тадмор и соавторы [42] предположили, что уменьшение межмолекулярного нематического притяжения в случае олеиновой кислоты способствует их сольватации, необходимой для «растворения» сложных частиц мангнетит–ПАВ в органических неполярных ФЖ. Однако недавно было обнаружено [35, 43], что короткие монокарбоновые кислоты, такие как лауриновая кислота ($C_{11}H_{23}COOH$) и миристиновая кислота ($C_{13}H_{27}COOH$), проявляют значительно лучшую стабилизационную эффективность и сравнимы по данному свойству с олеиновой кислотой. Несмотря на то, что эти кислоты пробовались раньше в синтезе и органических, и водных (в качестве первого слоя) ФЖ [44, 45], в работе [35] впервые были получены неагрегированные ФЖ в циклогексане с достаточно высокой концентрацией ($\varphi_m > 1\%$). Обнаружение этого свойства было несколько неожиданным с точки зрения физических основ данных систем, так как согласно общей концепции [1] меньшая толщина оболочки ПАВ должна понижать коллоидную стабильность ФЖ. Для прояснения данного вопроса в рамках одной схемы стабилизации [35, 43]

были синтезированы [36] ФЖ на основе декалина, стабилизированные как олеиновой кислотой (ОК), так и кислотами из ряда насыщенных кислот с длиной хвоста 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 (С16) и стеариновой (С18) кислот, возможно получение стабильных образцов при нормальных условиях и их концентрирование до $\varphi_m \sim 10\%$. Это, по существу, явилось некоторым рекордным достижением для данных ПАВ и поставило вопрос об уточнении физико-химических принципов стабилизации рассматриваемого класса ФЖ.

Целью представляемой работы являлся комплексный структурный анализ указанных ФЖ. МУРН использовалось дополнительно к ряду методов, включая рентгеновскую дифракцию, анализ статического намагничивания (магнитная гранулометрия), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР).

Изучаемые образцы ФЖ были произведены в CFATR (Тимишоара, Румыния) согласно процедуре, описанной в [35, 36, 46]. 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 бензол, декалин, циклогексан и их дейтерированные аналоги со стабилизацией ОК и указанных насыщенных кислот. Для всех систем было достигнуто достаточно высокое содержание магнетита на уровне $\varphi_m = 6\text{--}10\%$. Отметим, что используемые ПАВ обладают различной стабилизационной эффективностью. Для достижения обозначенной концентрации для всех кислот за исключением ОК процедура диспергирования в один и тот же раствор проводилась несколько (до 10) раз. Опять же в этом отношении можно выделить СК как наиболее худшую из кислот. Приблизительное соотношение между объемными долями ПАВ и магнетитом $\varphi_{\text{surf}} : \varphi_m$ было рассчитано из измерений плотности и составляло 1:1 для образца ОК и между 2:1 и 3:1 для образцов с насыщенными кислотами. Все исследуемые образцы характеризовались высокой стабильностью как во временном отношении (устойчивость по крайней мере в течение года), так и в отношении магнитного поля (до 1 Тл).

Средний «атомный» размер частиц в ФЖ был определен посредством *дифракции рентгеновских лучей* (синхротронного излучения), представленной на рис. 12. По ширине дифракционных пиков (после специальной коррекции на аппаратную функцию) определялся размер когерентной области, что в случае наночастиц и соответствует их среднему размеру. На рис. 12 четко видно уменьшение ширины дифракционного пика для образца с ОК в сравнении с другими кислотами, что свидетельствует о большем размере частиц в этом случае. Средние радиусы кристаллических наночастиц магнетита были определены [47] по формуле Дебая–Шеррера и представлены в таблице.

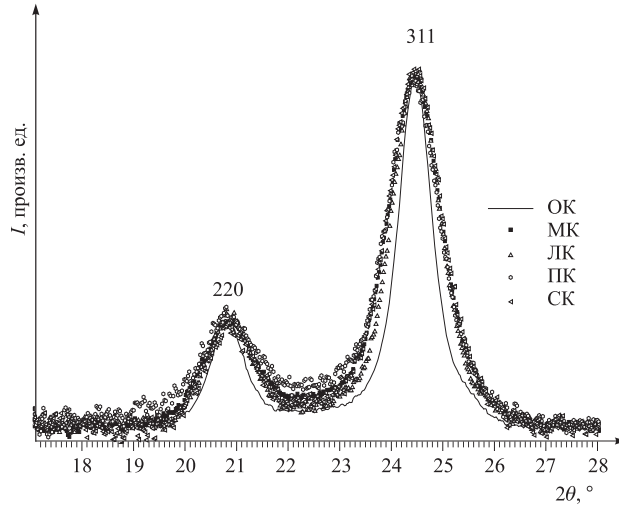


Рис. 12. Дифракционные спектры синхротронного излучения, $\lambda = 0,69 \text{ \AA}$ (станция СТМ, КЦСИиНТ), для 1% ФЖ на декалине, стабилизированных разными кислотами. Приведен диапазон с характерными пиками кристаллической структуры магнетита

Средний радиус частиц магнетита из рентгеновской дифракции (R_{diff}) и параметры функции логнормального распределения $D_n(R)$ из МУРН для дисперсного магнетита в ФЖ на основе декалина со стабилизацией различными монокарбоновыми кислотами. Толщина оболочки ПАВ из МУРН (h) сравнивается с длиной молекул используемых ПАВ. Отношение средних объемных фракций ПАВ (φ_{surf0}) и магнетита (φ_{m0}) рассчитано с учетом параметров функции $D_n(R)$ и толщины h

Образец	R_{diff} , нм	R_0 , нм	S	$\langle R \rangle$, нм	h , нм	l , нм	$\varphi_{\text{surf0}}/\varphi_{\text{m0}}$
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

Функции распределения по «магнитному» и «атомному» размерам наночастиц магнетита были найдены [36, 47] из анализа статического намагничивания, ПЭМ и МУРН. Полученные результаты подтвердили данные дифракции. Наряду с уменьшением среднего размера, дополнительно можно говорить и об уменьшении ширины распределения стабилизированного магнетита по радиусу. На данном этапе ничего нельзя сказать о структуре оболочки ПАВ вокруг наночастиц магнетита по причине того, что дифракция и магнитометрия не чувствительны к ее структуре, а ПЭМ и МУРН «не видят» оболочку из-за слабого контраста между оболочкой и растворителем. Эта задача может быть решена с помощью МУРН.

Для экспериментов МУРН исходные системы разбавлялись D-растворителем до $\varphi_m \sim 1\%$, что повышало контраст между оболочкой ПАВ и растворителем для нейтронного излучения и позволяло получить параметры оболочки ПАВ из моделирования кривых рассеяния (рис. 13). Обработка проводилась без учета магнитного рассеяния. Как было показано выше (см. рис. 5), несмотря на малую концентрацию частиц и отсутствие корреляций в их положении в растворе (структурный фактор ядерного рассеяния близок к единице), в магнитном рассеянии все еще проявляются корреляции между магнитными моментами частиц. Их влияние не дает возможности использовать выражение для магнитного формфактора (2) при моделировании кривых рассеяния. Наилучшая подгонка к экспериментальным кривым МУРН при больших значениях q наблюдается, когда магнитное рассеяние не учитывается вовсе. Систематические отклонения от моделей в начальных участках экспериментальных кривых (рис. 13) вызваны как раз влиянием магнитного рассеяния. Последующие эксперименты с поляризованными нейтронами на аналогах с D-растворителями показали полное совпадение данных, полученных из МУРН с неполяризованными нейтронами и из анализа ядерной составляющей рассеяния (см. рис. 5).

Кривые МУРН для систем на основе H-растворителя (нулевой контраст между оболочкой ПАВ и растворителем) показали полную идентичность с кривыми МУРР. Соответствующая функция $D_n(R)$ использовалась в моделировании кривых на рис. 13. Дополнительно определяемые важные параметры из подгонки — толщина h и ПДР оболочки ПАВ вокруг магнетита ρ_1 . Значения первой представлены в таблице. Для второго параметра имеем $\rho_1 \approx 0$.

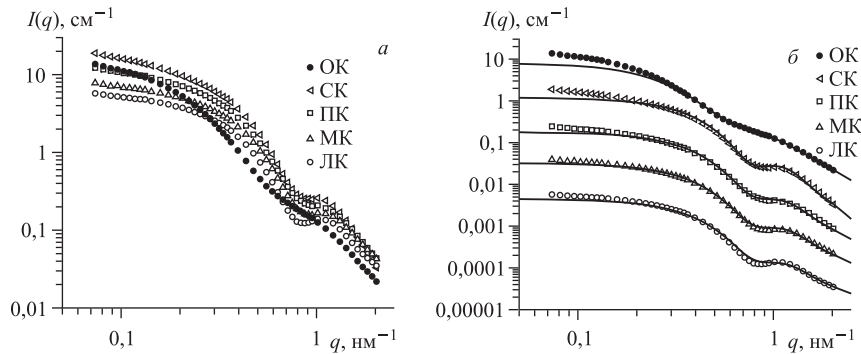


Рис. 13. Кривые МУРН (GKSS) для ФЖ с 90 %-м содержанием D-декалина: а) кривые приведены к одной концентрации магнетита $\varphi_m = 0,6\%$; б) подгонка экспериментальных кривых модели из рис. 3; магнитное рассеяние не учитывалось; для удобства восприятия кривые поделены на 10 (СК), 50 (ПК), 200 (МК) и 1000 (ЛК)

Из статистической точности экспериментальных данных следует, что доля растворителя, проникающего в оболочку (сольватация), не превышает 5 об. % для всех исследуемых образцов.

Как видно из таблицы, существенным отличием стабилизации насыщенными кислотами от стабилизации ОК является функция распределения магнетита по радиусам: в целом и средний размер, и ширина функции распределения по размерам значительно меньше. Для насыщенных кислот, несмотря на зависимость эффективности стабилизации ФЖ от их длины, соответствующие функции $D_n(R)$ очень близки. В то же время кривые МУРН на ФЖ в D-растворителе (рис. 13) четко указывают на модуляцию рассеяния от длины используемой кислоты, что отражает разную толщину оболочки ПАВ вокруг наночастиц магнетита. В таблице для насыщенных линейных кислот можно проследить явную корреляцию между полученными значениями h и длиной ПАВ l , значения которой рассчитаны по формуле Танфорда [48]. Оболочка же ненасыщенной ОК близка по толщине к оболочке более короткой МК, что можно объяснить изогнутой структурой ОК. Полученные параметры частиц во всех ФЖ находятся в хорошем согласии с измеренными ранее объемными отношениями между магнетитом и ПАВ в растворе. Действительно, отношения $\varphi_{\text{surf}}/\varphi_{\text{m}}$ сравнимы с таковыми для средних объемных долей ПАВ ($\varphi_{\text{surf}0}$) и магнетита ($\varphi_{\text{m}0}$) в частицах (см. таблицу), рассчитанных на основе параметров функций $D_n(R)$ и значений h . Это доказывает, что ПАВ в изучаемых растворах полностью адсорбировано на магнетите.

Обнаруженный эффект проявляется и в данных МУРН по вариации контраста, обработанных с учетом полидисперсности частиц [13, 49–51]. Из изменения интенсивности рассеяния в нулевой угол (рис. 14, *a*) для дисперсий магнетита в бензоле со стабилизацией ОК и МК определили эффективные точки компенсации, которые использовали для определения модифицированного контраста [21] при разном содержании D-бензола. Минимальная $I(0)$, или остаточная интенсивность, отличается для двух видов стабилизации. Смещение эффективной точки компенсации в сторону меньших значений для образца МК отражает уменьшение размера магнетита и соответствующее увеличение относительной доли ПАВ в составе частиц, что проиллюстрировано на рис. 14, *a*. Зависимость измеряемого квадратичного радиуса инерции от обратного модифицированного контраста, показанная на рис. 14, *b*, в точках пересечения с осью ординат дает усредненное значение радиуса инерции формы комплексных (магнетит плюс оболочка ПАВ) частиц. Видно заметное уменьшение этого параметра для образца МК в сравнении с образцом ОК. Полный анализ данных вариации контраста [13, 49–51] включает разложение рассеяния на модифицированные базисные функции [21] и сравнение по всему диапазону q базисной функции средней формы (магнетит плюс оболочка ПАВ) с рассеянием в H-растворителе (только магнетит). Из послед-

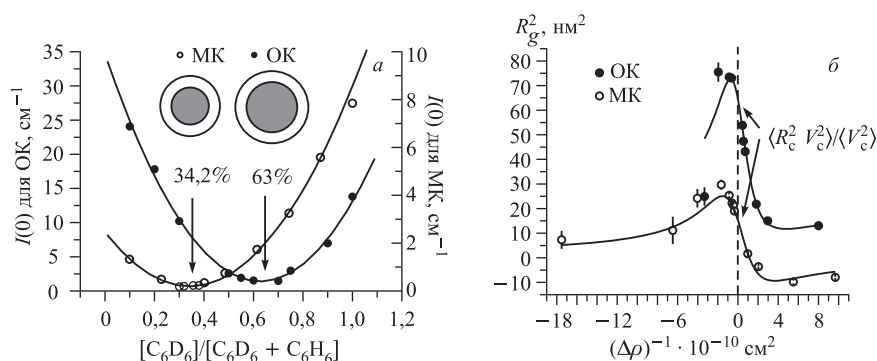


Рис. 14. Анализ экспериментально полученных параметров Гинье (GKSS) при вариации контраста для ФЖ с магнетитом в бензоле и стабилизацией различными кислотами [13]: а) интенсивность в нулевой угол как функция доли D-растворителя с иллюстрацией причины смещения эффективной точки компенсации; б) квадратичный радиус инерции как функция обратного модифицированного контраста

него сравнения получаем близкие толщины оболочек для систем ОК и МК около 1,4 нм в полном согласии с данными таблицы.

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 (кристаллической когерентной области), а не их возможной агрегации; 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 ФЖ с дейтерированной основой 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 отметить, что по ряду причин, которые до конца до сих пор не выяснены и активно обсуждаются в современных работах, количественные данные различных структурных методов могут значительно различаться. С учетом этого факта исследования проводились прежде всего с целью анализа относительных изменений в системах, приготовленных одинаковым способом! Именно анализ относительных изменений в результатах различных методов позволяет говорить об эффекте селективности размера стабилизированных частиц при замене ОК на насыщенные кислоты (см. таблицу). Схе-

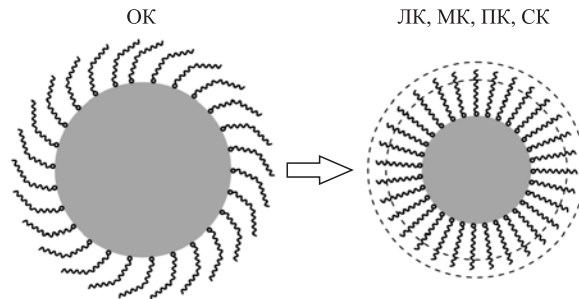


Рис. 15. Схематическая иллюстрация обнаруженного эффекта селективности размера в соответствии с данными, приведенными в таблице. Пунктирные линии на правом изображении обозначают границы возможной толщины оболочек ПАВ из рассмотренного ряда

матически данный эффект изображен на рис. 15. Он объясняет различия в вязкостных свойствах между ФЖ, стабилизированными ОК и насыщенными кислотами. Так, 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 магнитовязкостный эффект (относительное изменение вязкости в зависимости от прикладываемого поля) проявляется больше при стабилизации ОК (рис. 16) [52]. С одной стороны, меньший размер частиц дает большую поверхность взаимодействия частиц с растворителем, что повышает вязкость. С другой стороны, малые частицы взаимодействуют слабее, следовательно, рост анизотропной агрегации для концентрированных систем во внешнем магнитном поле, приводящий к изменению вязкости, значительно меньше.

Таким образом, заключаем, что замена ОК насыщенными кислотами в широко используемой процедуре синтеза ФЖ приводит к значительному изменению функции $D_n(R)$ диспергированного магнетита, а именно к уменьшению среднего радиуса и ширины распределения. Можно сказать, что происходит эффективная селективность в процессе стабилизации: насыщенные кислоты стабилизируют более мелкие частицы. Причину этого мы связываем с различными упругими свойствами оболочек в двух случаях. Действительно, в классических работах по стабилизации с ОК [1] предполагалось, что главным образом толщина оболочки ПАВ вокруг магнетита определяет стерическое отталкивание между частицами. В наших экспериментах с насыщенными кислотами видно, что конечная форма $D_n(R)$ слабо зависит от эффективной толщины оболочки h , т. е. различие между жидкостями со стабилизацией ОК и насыщенными кислотами должно быть рассмотрено с точки зрения различной организации кислот на поверхности магнетита. Тот факт,

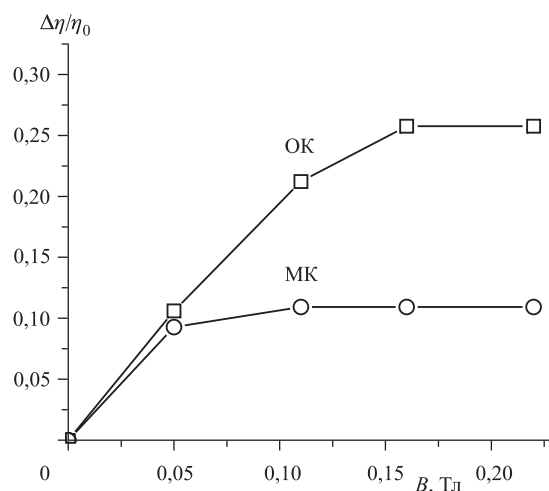


Рис. 16. Магнитовязкостный эффект (относительное изменение вязкости в магнитном поле) в концентрированных ФЖ ($\varphi_m \sim 10\%$) на основе углеводов со стабилизацией ОК и МК [52]

что $D_n(R)$ практически одинакова среди насыщенных кислот, указывает на близкие упругие свойства соответствующих оболочек.

Однако между насыщенными кислотами имеется сильное различие в эффективности стабилизации (доле стабилизированного магнетита после однократного диспергирования). Это означает, что сильное влияние на стабилизационный процесс оказывают дополнительные химические факторы. Таким фактором может быть образование мицелл из 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 [53], а это коррелирует с худшей эффективностью диспергирования с самой длинной СК. Другим фактором может служить наблюдаемая нами посредством МУРН [54] агрегация ПАВ в концентрированных растворах насыщенных кислот (органические растворители), образующаяся в результате перехода в жидкокристаллическую фазу для растворов сильноанизотропных молекул. Как было описано выше, концентрированные растворы кислот используются в процедуре приготовления. Образование в них агрегатов также может снижать концентрацию свободного ПАВ и приводить к неполному покрытию частиц магнетита стабилизирующими оболочками и, как следствие, снижению эффективности диспергирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение размерных характеристик методом МУРН в магнитных коллоидных системах требует учета ряда важных факторов, таких как эффекты взаимодействия, коллоидная агрегация и полидисперсность. Пренебрежение данными факторами и упрощение процедуры анализа рассеяния, а именно использование только анализа Гинье, в работах Б. Грабчева, М. Балашою и др. [14, 15] приводит к принципиально некорректной интерпретации. В частности, получены сомнительные оценки полидисперсности наночастиц и их магнитной плотности длины рассеяния, а также сольватации слоя ПАВ. Несомненно, постановка задачи в пионерских работах [14, 15] по использованию МУРН для определения разницы между «атомным» и «магнитным» размером в частицах ФЖ явилась важным шагом в развитии структурного анализа ФЖ, поскольку она инициировала дальнейшие работы [26–28, 30, 31] по данному вопросу. Однако предложенная в них методика не может претендовать на достаточную аккуратность и самосогласованность. Как следствие, вывод о существовании немагнитного слоя на поверхности наночастиц магнетита из данных МУРН, по сути, ошибочен. Мы не утверждаем, что слоя нет, но приведенный анализ экспериментальных данных ни в коей мере не доказывает его существование.

Как было показано выше, понятие размера в коллоидной системе является одновременно характеристикой «истинного» размера частиц и мерой устойчивости системы. Выделение информации об «истинном» размере в отношении атомной и магнитной структур может быть проведено только в рамках детального комплексного подхода на основе различных дополняющих методов и анализа относительных изменений различных (в том числе и размерных) характеристик системы. Наиболее достоверное определение размерных характеристик с использованием МУРН возможно только при анализе кривых рассеяния в широком интервале векторов рассеяния. Так, помощью комплексного подхода с использованием МУРН выше описан эффект селективности размера наномангнетита при стабилизации монокарбонатыми кислотами в неполярных органических ФЖ. Другие применения МУРН в комплексных исследованиях структуры ФЖ могут быть найдены в работах [11, 13, 37, 55, 56].

В заключение отметим, что точное и однозначное определение разницы между «атомным» и «магнитным» размерами отдельных наночастиц в магнитных коллоидных системах с помощью МУРН представляет собой довольно сложную и, возможно, нерешаемую задачу, так как обозначенные побочные факторы, меняющие «видимые» рассеянием размеры, нивелировать полностью в таких системах практически невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rosensweig R. E.* Ferrohydrodynamics. Cambridge: University Press, 1985.
2. *Шлюomis М. И.* // УФН. 1974. Т. 427. С. 112.
3. Ferrofluids. Magnetically Controllable Fluids and Their Applications / Ed. Odenbach S. Lecture Notes in Physics. Springer Verlag, 2002. V. 233–251. P. 594.
4. Proc. of the 10th Intern. Conference on Magnetic Fluids // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289.
5. *Mornet S. et al.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2161.
6. *Wuang S. C. et al.* // Adv. Func. Mater. 2006. V. 16. P. 1723.
7. *Duguet E. et al.* // Nanomedicine. 2006. V. 1. P. 157.
8. *Fortin J. P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 2628.
9. Proc. of the 6th Intern. Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 311.
10. Proc. of the 7th Intern. Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321.
11. *Avdeev M. V. et al.* // Langmuir. 2010. V. 26. P. 8503.
12. *Vekas L., Avdeev M. V., Bica D.* Magnetic Nanofluids: Synthesis and Structure. Ch. 25 // Nanoscience and Its Applications in Biomedicine / Ed. Shi D. Springer Verlag, 2009. P. 645.
13. *Авдеев М. В., Аксенов В. Л.* // УФН. 2010. Т. 180. С. 1009.
14. *Grabcev B. et al.* // Magnetohydrodynamics. 1994. V. 30. P. 156.
15. *Grabcev B. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 201. P. 140.
16. Modern Aspects of Small-Angle Scattering / Eds.: Stuhrmann H. B., Brumberger H. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995. P. 221.
17. *Свергун Д. И., Фейгин Л. А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
18. *Balasoiu M. et al.* // Romanian Rep. Phys. 2006. V. 58. P. 305.
19. *Авдеев М. В.* // УФН. 2007. Т. 177. С. 1139.
20. *Avdeev M. V. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 1009.
21. *Avdeev M. V.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 56.
22. *Cerda J. et al.* // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. 011501.
23. *Нагорный А. В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2010. № 12. С. 3.
24. *Авдеев М. В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2008. № 12. С. 5.
25. *Авдеев М. В.* Лабораторный практикум по нейтронным методам исследования конденсированных сред на реакторе ИБР-2. М: УНЦ ДО, 2002.
26. *Avdeev M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 252. P. 86.
27. *Aksenov V. et al.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 943.
28. *Аксенов В. Л. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2002. № 7. С. 11.
29. *Hoell A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 252. P. 92.
30. *Avdeev M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 270. P. 371.
31. *Balasoiu M. et al.* // Magnetohydrodynamics. 2004. V. 40. P. 359.
32. *Butter K. et al.* // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 847.

33. Avdeev M. V. et al. // J. Coll. Interface Sci. 2006. V. 295. P. 100.
34. Török Gy. et al. // Romanian Rep. Phys. 2006. V. 58. P. 293.
35. Avdeev M. V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 311. P. 6.
36. Avdeev M. V. et al. // J. Coll. Interface Sci. 2009. V. 334. P. 37.
37. Петренко В. И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2009. № 2. С. 92.
38. Moeser G. D. et al. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 5223.
39. Pop L. M., Odenbach S. // J. Phys. Cond. Matter. 2006. V. 18. S2785.
40. Klockenburg M. et al. // Phys. Rev. E. 2007. V. 75. 051408.
41. Krycka K. L. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. 207203.
42. Tadmor R. et al. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 9117.
43. Vékás L., Bica D., Marinica O. // Romanian Rep. Phys. 2006. V. 58. P. 257.
44. Shen L., Laibinis P. E., Hatton T. A. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 447.
45. Shen L. F. et al. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 288.
46. Bica D. // Romanian Rep. Phys. 1995. V. 47. P. 265.
47. Порохова А. В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2010. Т. 53, № 3/2. С. 176.
48. Tanford C. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3020.
49. Феоктистов А. В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2009. № 1. С. 3.
50. Feoktystov A. V. et al. // Solid State Phenom. 2009. V. 152–153. P. 186.
51. Feoktystov A. V. et al. // Ukr. J. Phys. 2009. V. 54, No. 3. P. 266.
52. Vekas L., Bica D., Avdeev M. V. // China Particuology. 2007. V. 5. P. 43.
53. Jounsson B. et al. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.
54. Petrenko V. I. et al. // Coll. Surf. A. 2009. V. 337. P. 91.
55. Avdeev M. V. et al. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 959.
56. Závřšová V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 1408.

Получено 1 марта 2011 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 23.05.2011.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,94. Уч.-изд. л. 2,37. Тираж 240 экз. Заказ № 57336

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/