

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи



ШУЛЕНИНА АЛЕКСАНДРА ВЛАДИМИРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТАБИЛИЗАЦИИ
СИСТЕМ БИОСОВМЕСТИМЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА
МЕТОДАМИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Авдеев Михаил Васильевич

Москва
2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. НАНОДИСПЕРСИИ МАГНЕТИТА ДЛЯ МЕДИКОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ: ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ.	
1.1. Нанодисперсии магнетита.....	12
1.1.1. Структура и синтез нанодисперсий магнетита. Классификация.....	13
1.1.2. Модификация поверхности магнитных наночастиц для целей биомедицинских приложений.....	28
1.1.3. Применение и перспективы использования частиц наномагнетита в биомедицинских приложениях.....	30
1.2. Методы структурного анализа.....	34
1.2.1. Рентгеноструктурный анализ.....	41
1.2.2. Малоугловое рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и синхротронного излучения.	43
1.2.3. Атомно-силовая микроскопия	46
Глава 2. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ.	
2.1. Исследования влияния стабилизатора на размер наночастиц магнетита в органических слабополярных растворителях.....	52
2.2. Исследование структуры биосовместимых магнитных наножидкостей.....	59
2.3. Распределение по размерам агрегатов наночастиц в водной магнитной наножидкости по данным атомно-силовой микроскопии.....	68
2.4. Выводы.....	76
Глава 3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПО ДАННЫМ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ	
3.1. МУРР на порошках композиционных магнитных наночастиц $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ с предполагаемой структурой «ядро-оболочка».....	79
3.2. Сравнение результатов МУРР-исследования наночастиц $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ с	

данными рентгеновской дифракции и МУРН.....	86
3.3. Малоугловое рентгеновское рассеяние в исследовании водных дисперсий наночастиц $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ и их отдельных компонентов.....	90
3.4. Выводы.....	97
Глава 4. АНАЛИЗ АГРЕГАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АНИЗОТРОПНОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ	
4.1. Характеризация агрегатного состояния полидисперсных МНЖ в магнитном поле по анизотропии двумерных картин малоуглового рассеяния.....	98
4.2. Определение структурных характеристик водных биосовместимых МНЖ с коллоидной неравновесной агрегацией по данным МУРН и рентгеновской дифракции.....	107
4.3. Анализ анизотропии двумерных картин МУРН на водных биосовместимых МНЖ с коллоидной неравновесной агрегацией в магнитном поле	117
4.4. Выводы.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	127
Список сокращений и условных обозначений.....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133
Список иллюстративного материала.....	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современные исследования в области физики конденсированного состояния затрагивают огромное количество фундаментальных и прикладных задач, связанных с изучением структуры функциональных систем, в состав которых входят наночастицы разных химических элементов. Неослабевающий интерес к таким материалам вызван необходимостью реализовать их разнообразные физико-химические свойства на практике, а также решить задачу поиска и создания новых материалов на основе наночастиц с уникальными свойствами [1]. Одним из приоритетных направлений развития в физике конденсированного состояния в настоящее время является исследования различного вида наночастиц и материалов на их основе для использования в биологии и медицине [2]. Так, активные исследования в последнее время наночастиц магнитных материалов обусловлены развитием их практических применений, где дополнительно регулирование свойств осуществляется с помощью внешних магнитных полей. Наиболее перспективные направления использования магнитных наночастиц связаны с терапией онкологических опухолей и включают в себя управляемую доставку лекарств, контрастирующие агенты в магнитной томографии, электромагнитную гипертермию, маркировку клеток и т.д.

Хорошо известно, что специфические свойства функциональных комплексов на основе наночастиц обусловлены развитой межфазными границей и избыточной, по сравнению с массивными материалами, поверхностной энергией. Изучение структуры наночастиц и их комплексов является одной из важнейших задач как с практической (например, регулирование структурных характеристик при синтезе), так и с фундаментальной (обнаружение и изучение новых физико-химических свойств) точек зрения. Основным структурным элементом системы с наночастицами является кристаллическое зерно (или кристаллит), которое ограничивает для рентгеновских лучей и нейтронов область когерентного рассеяния. Использование рентгеновских или нейтронных дифракционных методов позволяет извлекать структурную информацию, как о фазовом составе материала, так и о размере кристаллитов, распределении наночастиц по размерам в случае коллоидных систем или полимерных пленок, о толщине, количестве слоев и шероховатости поверхности в случае многослойных нанообъектов. Помимо дифракционных методов в настоящее время весьма распространенным инструментом для изучения рельефа поверхности в нанометровом масштабе становится, появившаяся сравнительно недавно [3, 4], - сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) (например, метод атомно-силовой микроскопии (АСМ)) благодаря своему высокому пространственному разрешению. СЗМ позволяет не только измерять характеристики рельефа поверхности с

атомарным разрешением, но и по атомам модифицировать ее, а стремительное развитие различных методов СЗМ [5, 6] (в настоящее время их существует более 30) делает доступной информацию не только о локальных механических характеристиках поверхности, но и электрических, магнитных и температурных. Поэтому сейчас СЗМ можно рассматривать как один из базовых инструментов для решения структурных задач в дополнение к дифракционным методам.

Эффективное использование отмеченных выше структурных методов для исследования функциональных материалов с наночастицами обеспечивает получение ряда важнейших характеристик, подтверждающих проявление так называемых размерных эффектов (различия между объемным материалом и наночастицами). Структурные размерные эффекты выражаются в виде изменения межатомных расстояний, перестройки кристаллической структуры вплоть до перехода в аморфное состояние, также при этом возможны изменения и фазового состава вещества. Кроме того, при физических размерных эффектах происходит резкое изменение электрофизических и магнитных свойств. Для любых наночастиц, в том числе и магнитных, фундаментальными характеристиками являются их стехиометрия и фазовое состояние. Наиболее отчетливо размерные эффекты таких систем раскрываются в магнитных свойствах. Например, у магнитных наноматериалов обнаружены такие необычные свойства, как – гигантское магнитосопротивление и аномально большой магнитокалорический эффект [7, 8]. При этом свойства однопольных наноматериалов могут значительно отличаться, поскольку не всегда удается контролировать такие структурные параметры как размер, форму, строение и состав наночастиц при синтезе. Варьируя структурными параметрами, можно в определенных рамках управлять и магнитными характеристиками. От числа и вида атомов, входящих в состав наночастиц, существенно зависят и другие физические характеристики, которые в последующем и определяют область применения полученных материалов с наночастицами.

Функциональные материалы на основе магнитных наночастиц широко используются в качестве магнитных сенсоров, в новых постоянных магнитах, в системах хранения и записи информации, в системах магнитного охлаждения, также часто присутствуют в биологических объектах. Сейчас большой интерес специалистов различного профиля проявляется к магнитным наножидкостям (МНЖ), основу которых составляют магнитные наночастицы [9, 10]. МНЖ – это магнитные коллоидные растворы, где частицы магнитного материала, представляющие однодоменные магнитные области, подвержены броуновскому движению и не оседающие, за счет малого размера частиц, в течение достаточно больших времен. Хотя первые МНЖ были созданы еще в середине 60-х годов прошлого века, до сих пор активно изучаются вопросы стабилизации магнитных частиц, связанные с вводом в жидкую основу различные поверхностно-активных веществ, которые образуют на поверхности наночастицы защитные

адсорбционные слои, предотвращающие агрегацию. Внимание к данной проблеме обусловлено практическими вопросами: какой ПАВ наиболее эффективно стабилизирует МНЖ; какой вид стабилизации – зарядовый или с использованием протяженных стабилизаторов наиболее результативен в тех или иных условиях? Наконец, в свете большого интереса к развивающимся и уже применяемым в клиниках биомедицинским приложениям с использованием МНЖ, главной задачей остается создание безопасных для человека биосовместимых МНЖ, которые обладали бы минимальной токсичностью, были бы химически устойчивы и легко выводилась бы из организма. Все обозначенные проблемы требуют детальных структурных исследований уже на первых этапах синтеза.

Для МНЖ на основе слабополярных органических растворителей до настоящего времени одним из лучших стабилизаторов наночастиц магнетита считалась олеиновая кислота, ненасыщенная монокарбоновая кислота с изломом в середине углеродного хвоста C_{18} из-за двойной связи. Несмотря на широкое использование данного ПАВ в синтезе МНЖ, нет полного понимания, какие структурные факторы с точки зрения эффективности стабилизации отличают эту кислоту от ее линейного аналога – насыщенной стеариновой кислоты, которая является крайне неэффективным стабилизатором МНЖ. Недавно было обнаружено [11], что более короткие насыщенные монокарбоновые кислоты (например, лауриновая, миристиновая и др. кислоты) обладают более высокой стабилизационной эффективностью, чем стеариновая кислота. Использование структурных методов (таких как рентгенодифракционный анализ, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и др.) для диагностики наночастиц в коллоидных растворах позволяет получить взаимодополняющий набор данных, необходимых для понимания и объяснения физико-химических явлений, происходящих в МНЖ, приготовленных по классической процедуре с использованием насыщенных монокарбоновых кислот и ненасыщенной олеиновой кислоты.

До сих пор синтез концентрированных (объемная доля магнитного материала $\varphi_m > 1\%$) водных МНЖ без агрегации наночастиц представляет собой сложную задачу [12]. Это связано с тем, что стандартные процедуры неэлектростатической (или стерической) стабилизации МНЖ в слабополярных (углеводороды, гексан, бензол, декалин) и полярных (спирты) органических средах встречают трудности для дисперсных сред на водной основе из-за сильного взаимодействия между растворителем и молекулами ПАВ. Стабилизация отдельных частиц возможна при адсорбции заряда на их поверхности (метод Массарта [13]), однако МНЖ в этом случае неустойчивы в физиологических условиях с нейтральной средой [14]. В последние годы наблюдается прогресс в развитии методов синтеза концентрированных водных МНЖ, объединяющих в той или иной степени стерическую и электростатическую стабилизации [15, 12, 14-17]. Однако получить полностью неагрегированные водные МНЖ не удастся. В этой

связи описание структуры агрегатов в различных условиях является важной задачей для понимания процессов, приводящих к нарушению агрегационной устойчивости в данном классе МНЖ. Для этого на практике используют различные методы анализа. Так, наличие агрегации в МНЖ проявляется в кривых статического намагничивания в виде отклонений от ланжевеновской зависимости, свойственной для суперпарамагнитных систем, но точное количественное описание агрегации при таком подходе затруднено [18]. Более надежно агрегация в МНЖ может быть зарегистрирована методами рассеяния различных излучений (свет, рентгеновские лучи, нейтроны) [19].

Теперь, если рассматривать порошки магнитных наночастиц, то здесь для увеличения их специфических магнитных свойств синтезируют композиционные частицы, состоящие из разнообразных материалов. Например, композиционные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ с предполагаемой структурой «ядро-оболочка» имеют преимущества по сравнению с простыми однокомпонентными частицами Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 и находят более широкий спектр приложений [20, 21]. Наряду с естественным объединением свойств «ядра» и «оболочки» из-за взаимодействия намагниченностей компонент появляются синергетические эффекты. Как и в случае с МНЖ, наилучшие результаты эффективного использования будут иметь композиционные магнитные наночастицы с контролируемым узким распределением по размерам, которые находятся при этом в неагрегированном состоянии.

В связи с вышесказанным, несомненно, актуальной задачей как для решения прикладных, так и фундаментальных задач является описание структуры функциональных материалов, содержащих наночастицы, в широком диапазоне размеров. Перспективными для этой цели видится использование методов рассеяния синхротронного излучения, позволяющие проводить диагностику немодифицированных систем, непосредственно используемых на практике. Среди различных магнитных материалов магнетит является наиболее используемым на сегодня в синтезе магнитных коллоидных систем для биомедицинских приложений, что обусловлено частичным решением проблемы устойчивости в водных средах. Большая чувствительность рентгеновских лучей к магнетиту обуславливает применение дифракции и малоуглового рассеяния для регистрации тонких эффектов структурной реорганизации наночастиц магнетита в смешанных системах в дополнение к другим методам (рассеяние нейтронов, атомно-силовая микроскопия и др.). Наряду с определением структуры отдельных наночастиц (прежде всего размерных характеристик) важным аспектом исследований является получение информации о степени агрегации данных частиц, что крайне необходимо для решения проблемы структурной стабилизации магнитных частиц в водных (в том числе физиологических) средах. Основной сложностью здесь является тот факт, что системы, непосредственно используемые на практике, являются сильно полидисперсными в отношении

распределений частиц по размерам. Также часто имеет место остаточная коллоидная агрегация частиц. Все это усложняет стандартный структурный анализ и требует развития специальных подходов. Структурная характеристика важна и при отслеживании изменения системы в процессах многостадийного синтеза. В частности, на первом этапе создания устойчивых магнитных жидкостей на водной основе часто берутся системы на органических растворителях. В этой связи, важным является сравнение структурной организации наночастиц магнетита в разных средах. Дальнейшие исследования в данном направлении позволят существенно улучшить полезные для практических применений характеристики такого рода систем.

Цель диссертационной работы состояла в проведении сравнительного структурного анализа коллоидных растворов и порошков наночастиц магнетита с различной стабилизацией для систем медико-биологического назначения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) исследование структуры, состава и распределения частиц по размерам наночастиц магнетита в органическом растворителе в зависимости от концентрации наночастиц и используемого стабилизатора методами рассеяния синхротронного излучения;
- 2) исследование структуры агрегатов кластеров магнитных наночастиц в водных дисперсиях магнитных жидкостей методами рассеяния синхротронного излучения и атомно-силовой микроскопии;
- 3) проведение структурного анализа порошков композиционных магнитных наночастиц и их агрегатов в сравнении с порошками наночастиц из отдельных их компонент;
- 4) выявление специфических особенностей различных структурных методов для получения взаимодополняющей информации.

Научная новизна работы определяется достижением следующих приоритетных результатов.

1. С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и сравнением с малоугловым рассеянием нейтронов (МУРН), а также на основе данных рентгеновской дифракции показано, что использование насыщенных кислот приводит к уменьшению среднего размера для магнетита в МНЖ и более узким функциям распределения частиц по размеру.
2. На базе метода жидкостной атомно-силовой микроскопии предложена и проведена методика анализа функции распределения агрегатов наночастиц магнетита по размерам в водных МНЖ.
3. Обнаружено, что испарение МНЖ в различных условиях для получения осадка при «сухом» АСМ-анализе приводит к сдвигу исследуемых функций распределения в

сторону больших размеров агрегатов. Причиной существенной модификации распределений служит дополнительная агрегация частиц при испарении МНЖ.

4. Продемонстрировано согласие полученных из данных МУРР распределений наночастиц магнетита по размерам в отношении произошедшей в МНЖ агрегации с данными жидкостной АСМ в присутствии и отсутствии внешнего магнитного поля.
5. Показано, что проведение АСМ-анализа водных МНЖ в жидких условиях с применением внешнего магнитного поля является наиболее «чистым» экспериментом при характеристике агрегатов в данных коллоидных системах.
6. Впервые установлено, что порошки магнитных частиц Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ представляют собой сильно агрегированные системы со структурой фрактального типа, наряду с которыми зафиксировано наличие полидисперсных одиночных частиц.
7. Предложен новый тип анализа анизотропии 2D картин малоуглового рассеяния на водных МНЖ со стабилизатором олеатом натрия, во внешнем магнитном поле. В результате были выявлены структурные упорядочения на разных масштабах, соответствующих внутренней организации агрегатов и образованию цепочек из агрегатов.

Практическая значимость работы.

Полученные данные о закономерностях процесса образования наночастиц магнетита разного размера в нанодисперсиях могут использоваться для разработки практических методов получения магнитных наножидкостей с узким распределением по размерам с различными физическими свойствами, как для биомедицинских, так и для технических приложений. В работе впервые предложена и реализована схема проведения жидкостной атомно-силовой микроскопии для водных растворов магнитной жидкости, что позволило охарактеризовать наиболее достоверно агрегатную составляющую функции распределения наночастиц магнетита по размерам, по сравнению с ранее использованными методами АСМ для высушенных растворов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Подтверждено, что использование насыщенных кислот в качестве стабилизаторов магнитных наножидкостей приводит к уменьшению среднего размера магнетита и более узким функциям распределения частиц по размеру.
2. На базе метода жидкостной атомно-силовой микроскопии предложена методика анализа функции распределения агрегатов наночастиц магнетита по размерам (размер свыше 10 нм) в водных МНЖ.

3. Показано, что испарение МНЖ в различных условиях для получения осадка при «сухом» АСМ-анализе приводит к сдвигу исследуемых функций распределения в сторону больших размеров агрегатов. Причиной существенной модификации распределений служит дополнительная агрегация частиц при испарении МНЖ.
4. Продемонстрировано согласие полученных из данных МУРР распределений наночастиц магнетита по размерам в отношении произошедшей в МНЖ агрегации с данными жидкостной АСМ в присутствии и отсутствии внешнего магнитного поля.
5. Показано, что проведение АСМ-анализа водных МНЖ в жидких условиях с применением внешнего магнитного поля является наиболее «чистым» экспериментом при характеристике агрегатов в данных коллоидных системах.
6. Из данных рентгеновской дифракции и МУРР установлено, что порошки магнитных частиц Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ представляют собой сильно агрегированные системы со структурой фрактального типа, наряду с которыми зафиксировано наличие полидисперсных одиночных частиц. Общий вид рентгенограмм (уширения пиков) указывает на предельно малую размерность частиц во всех образцах.
7. На основе анализа анизотропии 2D МУРР на водных магнитных наножидкостях, стабилизированных олеатом натрия, во внешних магнитных полях выявлены структурные упорядочения на разных масштабах, соответствующих внутренней организации агрегатов и образованию цепочек из агрегатов. Последние отвечают за появление анизотропии при их ориентировании в магнитном поле, которое, как и в случае органических магнитных наножидкостей, близко к поведению Ланжевена. Это объясняет эффект быстрого насыщения анизотропии при малом параметре диполь-дипольного взаимодействия.

Апробация результатов исследования.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих российских и международных школах, семинарах и конференциях: Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях (ММПСН-2009), Москва, май 2009г.; VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2009), Москва, ноябрь 2009г.; Workshop «Structural aspects of biocompatible ferroc colloids: stabilization, properties control and application», Гестахт, Германия, Январь 2010г.; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», Москва, апрель 2010г.; XIV Национальная конференция по росту кристаллов (НККР-2010), Москва, декабрь 2010г.; Workshop «Structural aspects of biocompatible

ferrocolloids: stabilization, properties control and application», Дубна, Август 2011г.; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011), Москва, Август 2011г.; VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (РЧЭ-НБИК 2011), Москва, ноябрь 2011г.; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017) Москва, июль 2017г.; Совещание пользователей Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований, Москва, ноябрь 2017г., IX Ежегодная Конференция Нанотехнологического общества России, г. Москва, 5 апреля 2018 г., XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2018», г. Москва, 9-13 апреля 2018г.

Публикации. Основное содержание работы и ее результатов отражено в 18 научных работах, из них 6 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ (часть публикаций имеет индекс WOS и Scopus), и 12 тезисов в сборниках трудов российских и международных конференций (см. список в заключении).

Личный вклад автора. Все включенные в диссертацию результаты были получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка задач исследований, определение методов их решения, интерпретация результатов, подготовка статей и докладов на конференциях производилась совместно с соавторами публикаций при непосредственном участии соискателя.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы с изложением экспериментальных методов исследования наночастиц (Глава 1), трех основных глав по данным проведенных структурных исследований с изложением выносимых на защиту оригинальных результатов (Главы 2-4), заключения (содержащего общие результаты и выводы) и списка библиографии (185 наименований). Работа изложена на 157 страницах, содержит 61 рисунок и 18 таблиц.

Глава 1. НАНОДИСПЕРСИИ МАГНЕТИТА ДЛЯ МЕДИКОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ: ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ.

Такой минерал как магнетит изучается давно, и его применение широко распространено в различных областях современной науки и техники. Относительно недавно началось использование частиц магнетита в нанобиотехнологиях. Это связано с такими основными факторами как: малая токсичность и приемлемые физико-химические характеристики частиц (например, магнитные в случае магнетита). Главной особенностью проявления уникальных характеристик и, как следствие, перспективного и обширного применения подобных материалов является нанометровый диапазон размера используемых частиц. Однако до сих пор актуальными остаются такие задачи, как: направленный синтез ультрадисперсных частиц с заданной морфологией и магнитными характеристиками; стабилизация магнитных наночастиц в растворе и обеспечение биосовместимости за счет создания защитной оболочки или за счет направленной модификации поверхности.

В данной главе проводится анализ современных методов синтеза наночастиц магнетита. Основываясь на различные качества нанодисперсий магнетита, приводится классификация магнитных жидкостей. Обзор включает описание характеристик некоторых стабилизаторов магнитных жидкостей, также рассматриваются основные примеры использования частиц наномагнетита для биомедицинских целей.

1.1. Нанодисперсии магнетита

Все известные наноматериалы, основные физические характеристики которых определяют содержащиеся в них нанообъекты, делятся на компактные материалы и нанодисперсии. К первым относятся так называемые «наноструктурированные» материалы. Повторяющимися элементами структуры таких материалов, изотропных по макросоставу, являются объекты нанометровых размеров контактирующие между собой. В отличие от наноматериалов, нанодисперсии представляют собой однородную среду диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело) с распределенными в ней и изолированными друг от друга наноразмерными включениями. Расстояния между нанообъектами в таких дисперсиях может изменяться в пределах от долей нанометра до десятков нанометров.

Поскольку нас интересуют магнитные частицы, то для них, как правило, уникальные магнитные свойства проявляются при размерах 2-30 нм (по порядку величины значение

совпадает с теоретически оцененными наименьшими размерами магнитного домена в большинстве магнитных материалов). В таблице 1.1 приведены данные зависимости магнитных свойств от размеров частиц.

Таблица 1.1. Зависимость изменения магнитных свойств ферромагнетика при уменьшении размеров от макроскопического до атомного [22].

Объект	Характерный размер	Специфические магнитные свойства
Макроскопический (объемный) образец	$\geq 1\text{мкм}$	Спонтанная намагниченность ниже температуры Кюри T_c . Возникновение ненулевого магнитного момента образца подавляется в результате образования доменной структуры.
Микроскопический образец	50-1000нм	Магнитные характеристики сильно зависят от предыстории образца, способа его приготовления и обработки.
Однодоменные магнитные частицы (малые магнитные частицы) в диамагнитной матрице	1-30 нм	Существование температуры (так называемой температуры блокировки $T_b < T_c$), ниже которой магнитный момент частицы сохраняет свою ориентацию в пространстве, а ансамбль частиц демонстрирует магнитный гистерезис. При температуре выше T_b частица переходит в суперпарамагнитное состояние. В области $T_b < T < T_c$ частица обладает спонтанной намагниченностью и ненулевым суммарным магнитным моментом, легко изменяющим ориентацию во внешнем поле.
Отдельный атом (ион)	$\sim 0.2\text{нм}$	«Обычные» парамагнитные свойства.

1.1.1. Структура и синтез нанодисперсий магнетита. Классификация.

Прежде чем перейти к рассмотрению и анализу различных процедур синтеза нанодисперсий магнетита, следует отметить, что в настоящее время сами по себе магнитные наночастицы представляют огромный интерес для исследователей широкого класса дисциплин,

включая: магнитные жидкости [23], катализ [24, 25], биотехнологии и биомедицину [26], магниторезонансную томографию [27, 28], хранение данных [29], восстановление окружающей среды [30, 31] и др.

Введем определение для данного рода материалов на основе магнитных наночастиц. Магнитная наножидкость (МНЖ) – это устойчивая коллоидная система однодоменных частиц, диспергированных в жидкую среду-носитель. МНЖ состоят из твердых суперпарамагнитных частиц размером от 2 до 30 нм, покрытых при этом молекулярным слоем диспергирующего вещества и взвешенных в жидкости-носителе (рисунок 1.1.). Взвешенность частиц поддерживается тепловым броуновским движением, в то время как молекулярные покрытия – стабилизаторы – предохраняют их от слипания друг с другом (т.е. случаются лишь упругие соударения частиц) и обеспечивают образование устойчивой коллоидной системы. Типичная МНЖ не прозрачна для видимого света и содержит $>10^{16}$ наночастиц на кубический сантиметр.

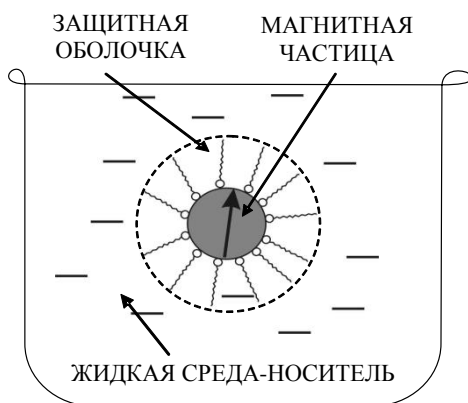


Рисунок 1.1. Схематическое изображение однодоменной магнитной частицы с оболочкой в МНЖ.

В настоящее время в литературе существуют несколько терминов, определяющие подобные системы, включая: «магнитная жидкость», «магнетореологическая жидкость», «феррожидкость», «магнитная наножидкость». Главное различие этих терминов обуславливается размерным диапазоном используемых магнитных частиц. Так, Р. Розенцвейг в [32] различает коллоидные магнитные жидкости и магнитные жидкости для приводов и тормозных устройств, разработанных в конце 1940-х годов. Такие жидкости являются суспензиями частиц микронного или большего размера, которые затвердевают в присутствии внешнего магнитного поля, в то время как коллоидные МНЖ (размер частиц от 2 до 15 нм) сохраняют текучесть даже в самых сильных магнитных полях. В настоящей работе будет использоваться термин «магнитная наножидкость» (МНЖ), или «нанодисперсия магнетита», поскольку в современном языке уже утвердился наиболее точно отражающий рассматриваемые

системы термин – «наножидкость», – как частный случай ультрадисперсных систем с жидкой дисперсной средой [33].

МНЖ является коллоидной суспензией однодоменных магнитных частиц с характерными размерами около 10 нм, диспергированных в жидкий носитель (полярный или слабополярный). МНЖ поддерживают свою текучесть даже в том случае, если они подвержены сильным магнитным полям ($\gg 10$ кГ). МНЖ оптически изотропны, но в присутствии внешнего магнитного поля могут вызывать двойное лучепреломление в тонких слоях [34]. Разница между современными МНЖ и классическими магнореологическими жидкостями (МРЖ) заключается в среднем размере частиц магнетита, который определяет дальнейшее использование системы. МРЖ формируются с помощью частиц микронного размера, которые диспергируются в масла. Они используются в демпфирующих и тормозных устройствах, муфтах и др. [35]. В МРЖ приложение магнитного поля вызывает гигантское увеличение вязкости такое, что в достаточно сильных полях они практически ведут себя как твердое тело.

До настоящего времени МЖ в природе не были найдены. Тем не менее, например, в [36] сообщается о том, что такая рыба, как форель, способна ориентироваться в пространстве благодаря клеткам, содержащим суспензии наночастиц магнетита, обнаруженные в ее носу. Изменение положения рыбы относительно магнитного поля Земли приводит к изменению направления намагниченности частиц в составе МНЖ, которое затем обрабатывается мозгом форели и дает ей информацию об ориентации. Проблема синтеза и использования жидких магнитных материалов рассматривалась, начиная с 30-х годов XX века. Первые магнитные жидкости были синтезированы практически одновременно в лабораториях СССР и США в 60-х годах XX века. На сегодняшний день МНЖ активно изучаются в большинстве стран мира, включая США, Японию, Францию, Германию, Великобританию, Россию, Нидерланды, Израиль, Бразилию и др. В качестве магнитных частиц в МНЖ традиционно используют следующие материалы: Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeNi, FeCo, SmCo_5 , MnZn, NiZn, $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.

Классификация МНЖ.

Уникальность таких систем, как МНЖ, заключается в объединении в одной среде свойств магнетизма и текучести, в результате чего они демонстрируют новые и полезные качества. Поскольку основой МНЖ является жидкость, содержащая взвешенные в ней магнитные наночастицы, покрытые ПАВ, то очевидно, что МНЖ можно классифицировать по двум составляющим: ПАВ, или способу стабилизации, и жидкой среде-носителю.

Классификация по жидкому носителю и ПАВ.

Жидкая среда-носитель может быть полярной или слабополярной, в которой, согласно используемому покрытию магнитных наночастиц, МНЖ классифицируют в две главные группы: поверхностно-покрытые (ПП) МНЖ, если покрытие осуществляется молекулами поверхностно-активных веществ, и ионные (И) МНЖ, если используется оболочка из заряженных ионов.

Поверхностно-покрытые МНЖ.

ПП МНЖ формируют магнитные наночастицы (обычно это наномагнетит Fe_3O_4), покрытые ПАВ (амфифильные молекулы, такие как олеиновая кислота или аэрозоль натрия дидецилгексил-сульфосуццинат) для предотвращения агрегации. Пространственное отталкивание между частицами действует как физический барьер, который удерживает нанокристаллические зерна в жидком носителе, стабилизируя коллоидный раствор. Если частицы диспергируются в слабополярную среду, такую как углеводороды или их смеси, то необходим один слой ПАВ, чтобы сформировать внешнюю лиофобную оболочку. Полярная голова ПАВ присоединяется к поверхности частиц, а углеводородная цепочка находится в контакте с жидким носителем. С другой стороны, если частицы диспергированы в полярную среду, например, воду, то необходим двойной слой ПАВ на частицах, чтобы сформировать гидрофильную оболочку вокруг них. Полярные головы молекул ПАВ могут быть катионными, анионными и неионными. На рисунке 1.2. схематически представлены частицы в МНЖ на основе масла (рисунок 1.2(а)) и водной МНЖ (рисунок 1.2(б)). ППМНЖ широко используются в технологических устройствах и коммерчески доступны [37, 38].

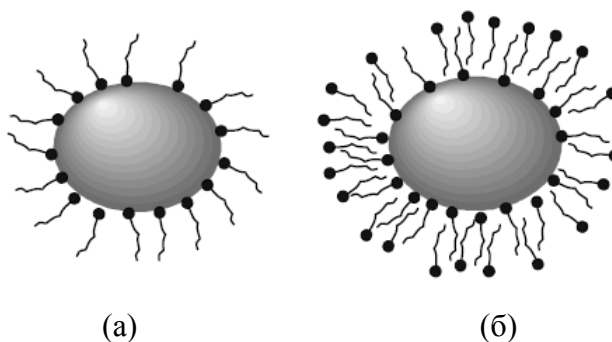


Рисунок 1.2. Схематическое изображение ПП МНЖ: (а) однослойное покрытие ПАВ, (б) двухслойное покрытие ПАВ.

Ионные феррожидкости

В ионных МНЖ (ИМНЖ) коллоидная устойчивость системы обеспечивается посредством электрических зарядов, адсорбирующихся на поверхности наночастиц. Магнитные

частицы (например, магнетит, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и различные ферриты типа $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$) получают методом химического осаждения, а знак заряда на поверхности наночастиц зависит от кислотности среды: в кислотных ИМНЖ ($\text{pH} < 7$) частицы заряжены положительно, а в щелочных ИМНЖ ($\text{pH} \text{ фактор} > 7$) – отрицательно. Поверхностная зарядовая плотность на частицах обычно составляет $\sim 10 \text{ мкК/см}^2$ и является функцией pH фактора раствора [39]. На рисунке 1.3 схематически показаны случаи кислотной ИМНЖ (рисунок 1.3(а)) и щелочной ИМНЖ (рисунок 1.3(б)).

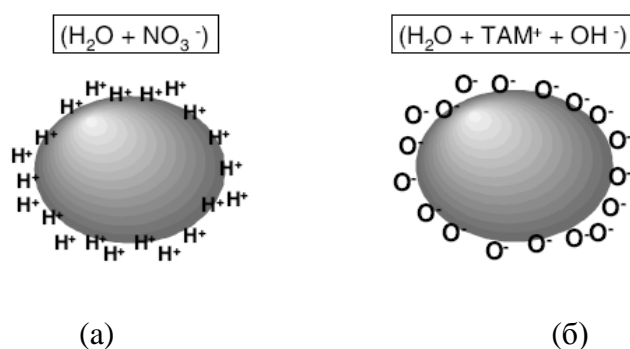


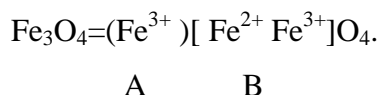
Рисунок 1.3. Схематическое изображение частиц с адсорбированными на их поверхности заряженными ионами в ИМНЖ в различных средах: (а) кислотная среда, (б) щелочная среда.

Стабильность МНЖ зависит от теплового вклада и от баланса взаимодействия между силами притяжения (ван-дер-Ваальсовы силы и диполь-дипольное магнитное взаимодействие) и силами отталкивания (пространственные и электростатические). В ИМНЖ коллоидную стабильность определяется преимущественно дальнедействующим электростатическим взаимодействием между заряженными частицами, в то время как в ППМНЖ пространственные силы отталкивания преимущественно близкодействующие. Выбор стабилизатора и среды-носителя зависит от области применения МНЖ.

Структура магнетита

Магнетит (от греч. *magnetis* — магнит) – минерал магнитный железняк – представляет собой закись-окись железа Fe_3O_4 и принадлежит к семейству ферритов со структурой минерала шпинели. Основные детали структуры были установлены еще в 1915 г. с помощью рентгеновской дифракции [40]. Атомная структура магнетита представляет собой удвоенную гранецентрированную кубическую решетку шпинели (пространственная группа $Fd3m$, постоянная решетки $a=0.8396 \text{ нм}$). Она создается большими по размерам анионами кислорода O^{2-} , в междоузлиях (позициях) которых размещаются меньшие по размерам катионы Fe^{3+} и Fe^{2+}

(на 32 атома кислорода содержится 24 атома железа, размещаемые в 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических междуузлиях). При этом они могут быть окружены четырьмя анионами O^{2-} (тетраэдрические или А-позиции) и шестью анионами O^{2-} (октаэдрические или В-позиции). Поскольку магнетит обладает кристаллической структурой, так называемой обращенной шпинели, то его формула может быть представлена в виде:



Элементарная ячейка магнетита содержит 8 таких молекул. Согласно данной структуре (рисунок 1.4.) в В-позициях (квадратные скобки) размещается в два раза больше катионов железа, чем в А-позициях (круглые скобки), при этом, что очень существенно, половина катионов железа в В-позициях имеют валентности $2+$ [Fe^{2+}] и другая половина – валентность $3+$ [Fe^{3+}]. В А-позициях размещаются только катионы (Fe^{3+}) [41]. Сильное антиферромагнитное (АФ) сверхобменное взаимодействие между ионами А и В, вынуждает ионы в А позиции выстраиваться параллельно. Ферромагнитное (ФМ) дважды обменное взаимодействие между Fe^{2+} и Fe^{3+} дает возможность электронам перескакивать между В позициями [42]. Магнитные моменты ионов железа, находящиеся в А и В –позициях, направлены навстречу друг другу и вдоль оси [111]. Антипараллельность моментов объясняется обменными взаимодействиями $3d$ -электронов ионов железа, обусловленными перекрытиями их волновых функций с волновыми функциями $2p$ - электронов ионов кислорода.

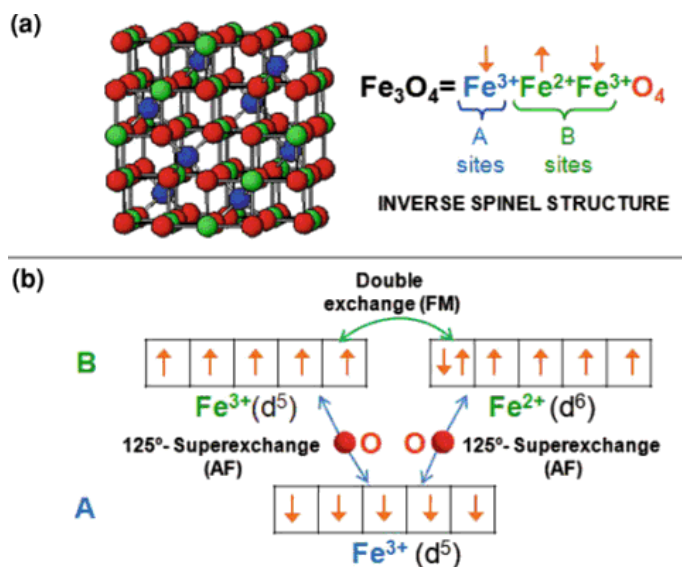


Рисунок 1.4. (а) Обращенная структура шпинели, состоящая из ГЦК решетки кислорода, с октаэдрическими (В) и тетраэдрическими (А) позициями, заполненными катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . (б) Схема обменных взаимодействий, присутствующих в магнетите.

Магнетит отличается от большинства других окислов железа тем, что в молекуле Fe_3O_4 присутствуют один двух- и два трёхвалентных иона железа. Ионы трехвалентного железа занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции. На рисунке 1.5(а) представлена структура, состоящая из октаэдрических и смешанных тетраэдрических/октаэдрических слоев, уложенных вдоль направления [111]. Рисунок 1.5(б) демонстрирует последовательность Fe- и O- слоев. Часть данной структуры с тремя октаэдрами и двумя тетраэдрами изображена на рисунке 1.5(с). Магнетит часто бывает нестехиометричен, а подрешетка Fe III является катиондефицитной. В стехиометричном магнетите соотношение между двухвалентным и трёхвалентным железом $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.5$ (или $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=2$) [31, 43]. Ионы железа обоих типов могут быть замещены ионами иных двухвалентных металлов, например, Mg, Ni, Co, Mn, Cu и другими. Замена катионов сопровождается изменениями длины ребра элементарной ячейки. Встраивание таких «гостевых» ионов в структуру возможно из-за гибкости кислородного каркаса, который может «растягиваться» или «сжиматься» в зависимости от размера замещающего катиона.

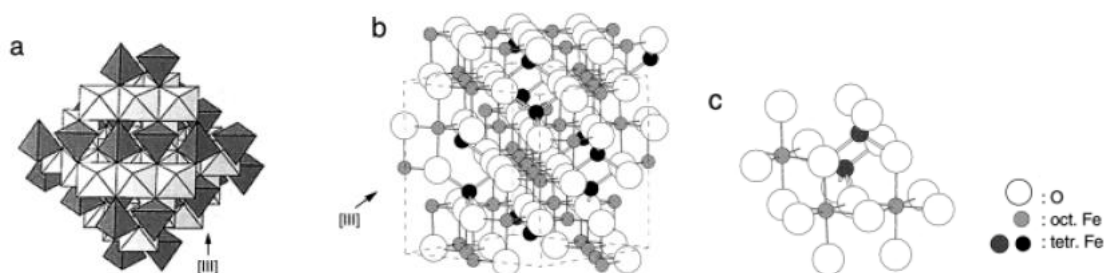


Рисунок 1.5. Структура магнетита Fe_3O_4 . (а) сочленение полиэдров (тетраэдров и октаэдров) в Fe_3O_4 , (б) – шаровая модель изображения элементарной ячейки Fe_3O_4 ; (с) расположение октаэдров и тетраэдров в структуре шпинели [44].

В 1948 году Луи Неель установил, что магнетит является не ферромагнетиком, а некомпенсированным антиферромагнетиком, то есть ферримагнетиком [45]. Все магнитные моменты ионов, занимающих тетраэдрические позиции, ориентированы ферромагнитно. Октаэдрические ионы ориентированы так же, но по отношению друг к другу данные решётки ориентированы антиферромагнитно. Наблюдаемые ферримагнитные свойства обуславливаются тем, что октаэдрических ионов в решётке магнетита в два раза больше тетраэдрических.

Магнитный спиновый момент m_s катиона Fe^{3+} ($3d^5$) равен $5\mu_B$ (μ_B - магнетон Бора), а катиона Fe^{2+} ($3d^6$) - $4\mu_B$ (по числу некомпенсированных электронов в $3d$ -электронной оболочке этих катионов). Спиновые моменты m_s катионов железа упорядочиваются под влиянием обменного взаимодействия между электронами $3d$ -оболочки соседних катионов, в механизме этого квантового электростатического взаимодействия важную роль играют направления

спинов электронов. Обменное взаимодействие приводит к периодическому изменению на противоположное направлений спиновых моментов m_s катионов в кристалле.

Большее число магнитных катионов находится в В-позициях и они образуют подрешетку с намагниченностью $(M_s)_B$. Меньшее число таких катионов размещается в А-позициях и они образуют подрешетку с намагниченностью $(M_s)_A$. Катионы А и В образуют две магнитные подрешетки с антипараллельно ориентированными спонтанными намагниченностями (рисунок 1.6). Нейтронографические исследования, описанные в [46, 47-51], подтвердили такую ферримагнитную структуру, которая называется неелевской. Результирующая (ферримагнитная) намагниченность магнетита:

$$M_s = (M_s)_B - (M_s)_A = 9\mu_B - 5\mu_B = 4\mu_B.$$

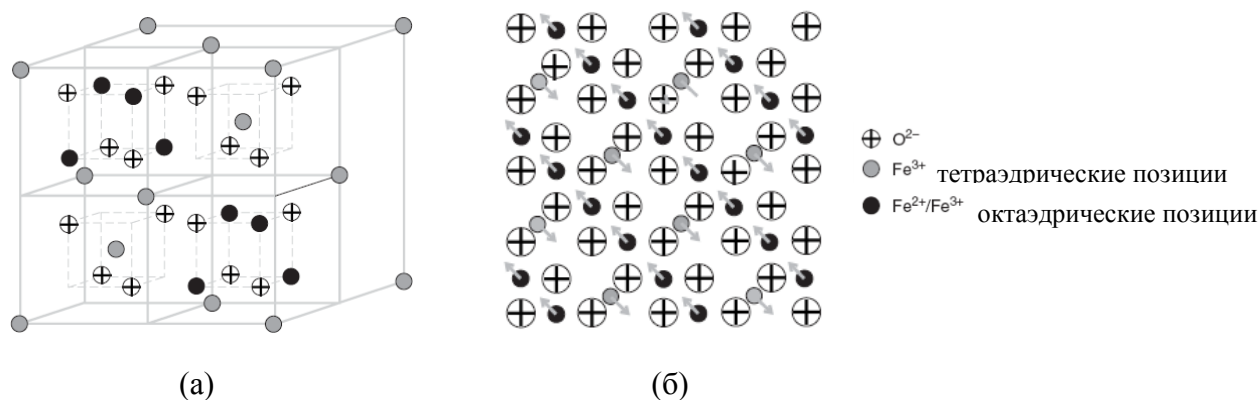


Рисунок 1.6. Обратная структура шпинели для магнетита [48]. (а) Показана лицевая сторона элементарной ячейки. (б) Ферримагнитная организация в магнетите, иллюстрация плоскости (111)

При температуре Кюри $T_c = 850$ К ферримагнитное упорядочение магнетита разрушается тепловым движением и осуществляется фазовый переход типа магнитный порядок-беспорядок. Важно отметить, что в магнетите, в отличие от других ферритов-шпинелей, существует большая концентрация так называемых «перескоковых» электронов (число их равно числу катионов Fe²⁺ в В-позициях), которые вносят существенный вклад в формирование его магнитных свойств в области низких температур. Они возникают между парами катионов Fe³⁺ и Fe²⁺, находящихся в октаэдрических позициях. «Перескоковые» электроны обуславливают электропроводность магнетита и участвуют в формировании его магнитных свойств (наряду с катионами Fe²⁺ и Fe³⁺). «Перескоковый» электрон – один из 3d-электронов катиона Fe²⁺ при небольшой энергии теплового возбуждения – отрывается от последнего и движется к катиону Fe³⁺, превращая его в Fe²⁺ (рисунок 1.4). Затем электрон отрывается от катиона Fe²⁺ и движется в обратном направлении и т.д. Полупроводниковые свойства определяются перемещением

«перескоковых» электронов (низкая подвижность которых определяет их аномальный характер в магнетите) при приложении к образцу магнетита разности электрических потенциалов.

Как отмечалось выше, по своим свойствам магнетит, так же как и некоторые другие магнитные частицы, интересен для биомедицинских применений. Для этого должны быть выполнены основные требования к частицам: нанометровый размер (меньше размера клетки) и управляемость внешним магнитным полем (например, суперпарамагнетизм). Френкель и Дорфман в [49] были первыми, кто показал, что частицы ниже критического размера будут состоять из одного магнитного домена, проявляя при этом необычные магнитные свойства. Расчетный пороговый размер однодоменных частиц некоторых магнитных материалов приведен в таблице 1.2. Радиус однодоменной частицы для магнетита составляет ~ 60 нм [50]. При переходе от мультидоменной к однодоменной структуре происходит значительное увеличение коэрцитивной силы (H_c), при этом не обязательно должна сохраняться однородная намагниченность по всему объему частицы, главное – это отсутствие доменных стенок. Тем не менее, даже довольно крупная однодоменная частица может обладать физическими свойствами массивного материала, как сообщается в [51, 52]. Следовательно, уникальные свойства наночастиц выявляются при размерах, значительно меньших «предела однодоменности». Считается, что, когда отношение числа поверхностных атомов к общему числу атомов в частице приближается к 0.5 [53], тогда и происходят значимые изменения основных физических характеристик.

Таблица 1.2. Критический диаметр одномерной сферической частицы с аксиальной магнитной анизотропией (по данным работы [50]).

Материал	Диаметр, нм
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	166
Fe_3O_4	128
Co	70
Fe	14
Ni	55

На рисунке 1.7. представлена качественная зависимость коэрцитивной силы H_c от диаметра частицы. Коэрцитивная сила H_c , характеризующая напряженность магнитного поля, сильно зависит от размера частиц. Вплоть до критического размера $d_{кр}$ она возрастает с уменьшением d . При этом максимум коэрцитивной силы (из-за возрастающей роли тепловых флуктуаций) наблюдается, когда частица достигает некоторого критического размера $d_{кр}$, соответствующего однодоменному состоянию. Дальнейшее уменьшение размера говорит о том,

что при $d < d_{кр}$ нужно приложить меньшую силу H_c , чтобы повернуть все магнитные моменты атомов.

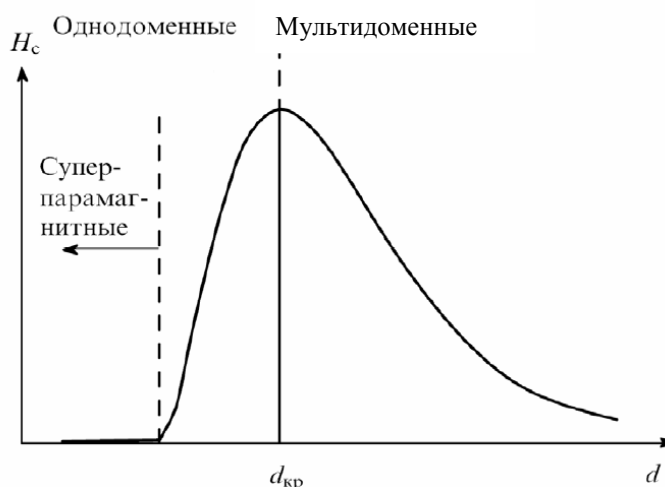


Рисунок 1.7. Качественная зависимость коэрцитивной силы H_c от диаметра частицы.

В работе [54] рассматривается поведение кривой намагниченности от величины приложенного магнитного поля H для разных размеров магнитных частиц, которые были введены в кровеносные сосуды. Характерная сигмоидальная форма кривой возникает в результате зависимости восприимчивости не только от температуры, но также и от H . У ферромагнетиков часто можно увидеть гистерезис, который является необратимым в процессе намагничивания (рисунок 1.8(a)). Это связано как с закреплением магнитных доменных стенок на включениях или границах зерен внутри материала, так и с внутренними эффектами, такими как магнитная анизотропия кристаллической решетки. Все это приводит к открытой кривой $M(H)$, называемой петлей гистерезиса. Форма этих петель частично определяется размером частиц. В крупных частицах (размером порядка микрона и более) существует мультидоменное основное состояние, которое приводит к узкой петле гистерезиса, так как требуется относительно малая энергия поля, чтобы вызвать движение доменных стенок. В более мелких частицах, существует однодоменное основное состояние, что приводит к широкой петле гистерезиса. При еще меньших размерах (порядка десятков нанометров или меньше) можно увидеть проявление суперпарамагнетизма, когда магнитный момент частицы как целого может свободно колебаться в ответ на тепловую энергию, в то время как отдельные атомные моменты сохраняют свое упорядоченное состояние по отношению друг к другу. Это приводит к безгистерезисной, но все же сигмоидальной кривой $M(H)$, изображенной на рисунке 1.8 (б).

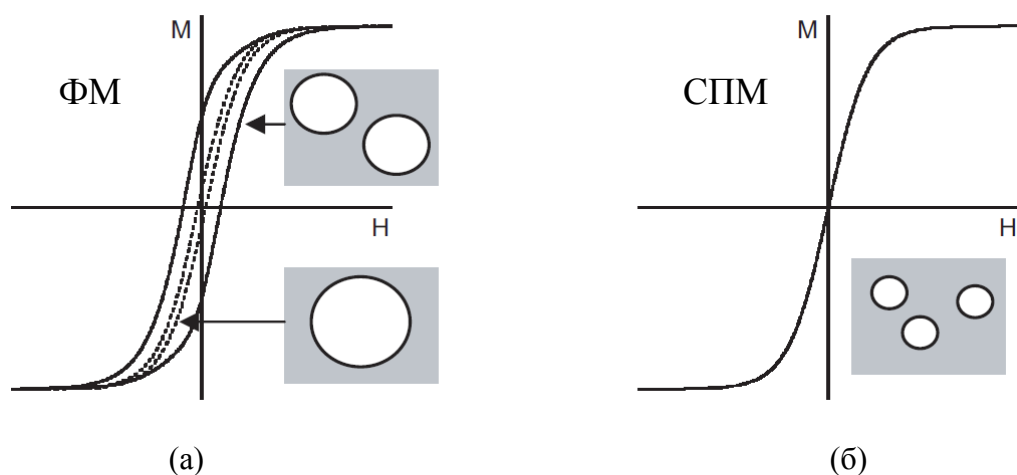


Рисунок 1.8. Кривая зависимости намагниченности от величины внешнего магнитного поля.

Формула для характерного времени тепловых флуктуаций магнитного момента однодоменной частицы с одноосной анизотропией была получена Неелем [55] при условии $\Delta E/k_B T \geq 1$:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$$

Предэкспоненциальный множитель τ_0 зависит от многих параметров: температуры, гиромагнитного отношения, намагниченности насыщения, констант анизотропии, величины энергетического барьера и др. [56, 57]. Однако для простоты τ_0 часто считают постоянной величиной, лежащей в диапазоне $10^{-9} - 10^{-13}$ с [50].

Уменьшение размера магнитных материалов по сравнению с их объемными аналогами демонстрирует интересные преимущества, которые делают их более подходящими для использования в диагностических и терапевтических методах. Магнитные параметры, такие как коэрцитивность наночастицы могут быть точно настроены при уменьшении их размера. Поэтому биомедицинская эффективность образца из магнетита может быть оптимизирована для практических требований. Более того, как отмечалось выше, дальнейшее сокращение размера ниже определенного значения радиуса, так называемого суперпарамагнитного радиуса, индуцирует магнитный переход в частицах, где ферромагнитные (ФМ) наночастицы становятся суперпарамагнитными (СПМ), и, когда внешнее магнитное поле будет снято, остаточной намагниченности не будет. Это свойство приводит к значительным преимуществам, особенно в *in vivo* экспериментах: отсутствие коэрцитивности, или, другими словами, нулевой магнитный момент наночастиц после завершения диагностических измерений или терапии позволит предотвратить потенциальную агрегацию частиц, которая могла бы легко приводить к образованию закупорки кровеносных сосудов. Суперпарамагнетизм является свойством, строго

связанным с наноструктурированными магнитными материалами и необходимым при доставке лекарственных препаратов.

Другим основным требованием к магнитным наночастицам является способность к биологическому разложению или выведению неизменного магнитного ядра. Так, суперпарамагнитные наночастицы считаются поддающимися биологическому разложению, поскольку железо перерабатывается или повторно используется клетками с помощью обычных биохимических механизмов метаболизма железа. Те частицы, которые нельзя подвергать биологическому разложению, нуждаются в специальном покрытии для того, чтобы избежать воздействия (и возможного выщелачивания) магнитного ядра и облегчить целостное выделение через почки так, чтобы время жизни вещества в крови определялось скоростью фильтрации.

Синтез нанодисперсий магнетита

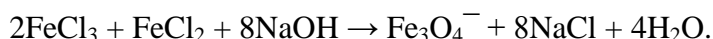
Технологический процесс получения нанодисперсий магнетита или МНЖ можно разделить на две основные стадии. Первая – получение магнитных частиц коллоидных размеров (например, сверхтонкое измельчение вещества, обладающего магнитными свойствами), вторая - стабилизация в жидкой основе (то есть на полученные частицы наносят слой поверхностно-активного вещества (ПАВ), предотвращая образование агрегатов, и диспергируют стабилизированные частицы в жидкую основу). Основная особенность такого процесса состоит в том, что обе эти стадии могут быть совмещены во времени: образование адсорбционных слоев на поверхности магнитных частиц должно происходить в момент их появления. В процессе получения МНЖ немаловажным является контроль формы и размера магнитных частиц (разброс по размерам должен быть около 5-10%). Известно несколько методик получения магнитных наночастиц; в соответствии с ними классифицируются и способы приготовления магнитных наножидкостей. Традиционно требования к методике синтеза МНЖ – это относительная простота процедуры, воспроизводимость результатов и дешевизна.

Существуют два основных метода приготовления МНЖ – метод уменьшения размера частиц и метод химического осаждения, т.е. получение мелких частиц из крупных и конденсация непосредственно в растворе.

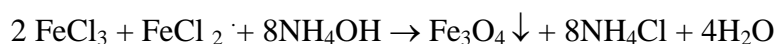
Метод конденсации

В основе конденсационных методов лежит соединение отдельных молекул или ионов растворенного вещества в кластеры коллоидных размеров. Условия, при которых происходит объединение отдельных молекул в частицы, существенно влияют на конечный размер образующихся частиц. В 1938 г. В.С. Элмор [58] предложил один из вариантов метода

конденсации – химическая конденсация (со-осаждение) высокодисперсного магнетита. В основе метода лежит реакция:

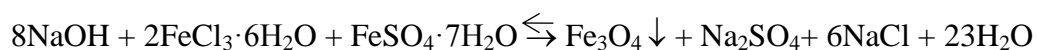


При 70°C смешивали растворы $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10% массовой концентрации каждый); затем, при постоянном перемешивании к ним добавляли 10% раствор гидроксида натрия в избытке. Ограничение роста частиц с целью получения высокодисперсного осадка достигается интенсивным перемешиванием растворов (соотношение растворов солей $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$). Замена гидроксида натрия (NaOH) на гидроксид аммония (NH_4OH , 25%-ный) позволяет создать более мягкие условия соосаждения солей – проводить реакцию при 25 – 40°C, – что способствует образованию в ходе реакции осадка $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:



Хлорид аммония, образующийся в процессе реакции, удаляют из осадка многократной промывкой дистиллированной водой, что, в результате, предохраняет частицы магнетита от коагуляции и обеспечивает в дальнейшем взаимодействие молекул стабилизатора с частицами магнетита. Характерной особенностью процесса является требование полуторного избытка основания (по объёму или концентрации) – только в этом случае происходит полное осаждение образующихся частиц магнетита. Следовательно, суть метода соосаждения – получение мелких частиц нанометрового (коллоидного) размера с помощью быстрой нейтрализации солей двух- и трёхвалентного железа (постоянное перемешивание) избытком концентрированного раствора щелочи. В ходе реакции образуются частицы с размерами 2-20 нм (намагниченность насыщения – 400 кА/м). В результате хорошей адсорбционной способности частиц, их переводят в жидкую основу методом пептизации, для чего на поверхности наночастиц создают слой ПАВ, который разделяет частицы и способствует их взвешиванию в добавляемой к осадку основе.

На рисунке 1.9. представлена схема метода химического осаждения для приготовления МНЖ, предложенная одним из первых в СССР в 1973г. Е.Е. Бибицом [59]:



В разработанном методе осадок коллоидных частиц магнетита переводится в жидкую основу с помощью метода пептизации, т.е. происходит процесс перехода коллоидного осадка в коллоидный раствор под действием ПАВ. Затем стабилизированные частицы переводятся в органическую среду. Вода из осадка удаляется промывкой ацетоном. Полученную пасту-концентрат разбавляют слабополярной средой и получают высоко устойчивую магнитоуправляемую МНЖ. Чтобы отделить частицы крупных фракций используют

центрифугирование (~1 час при 6000 об/мин). В итоге, полученная МНЖ на основе керосина имеет средний радиус частиц магнетита ~8 нм и намагниченность насыщения ~30 кА/м.

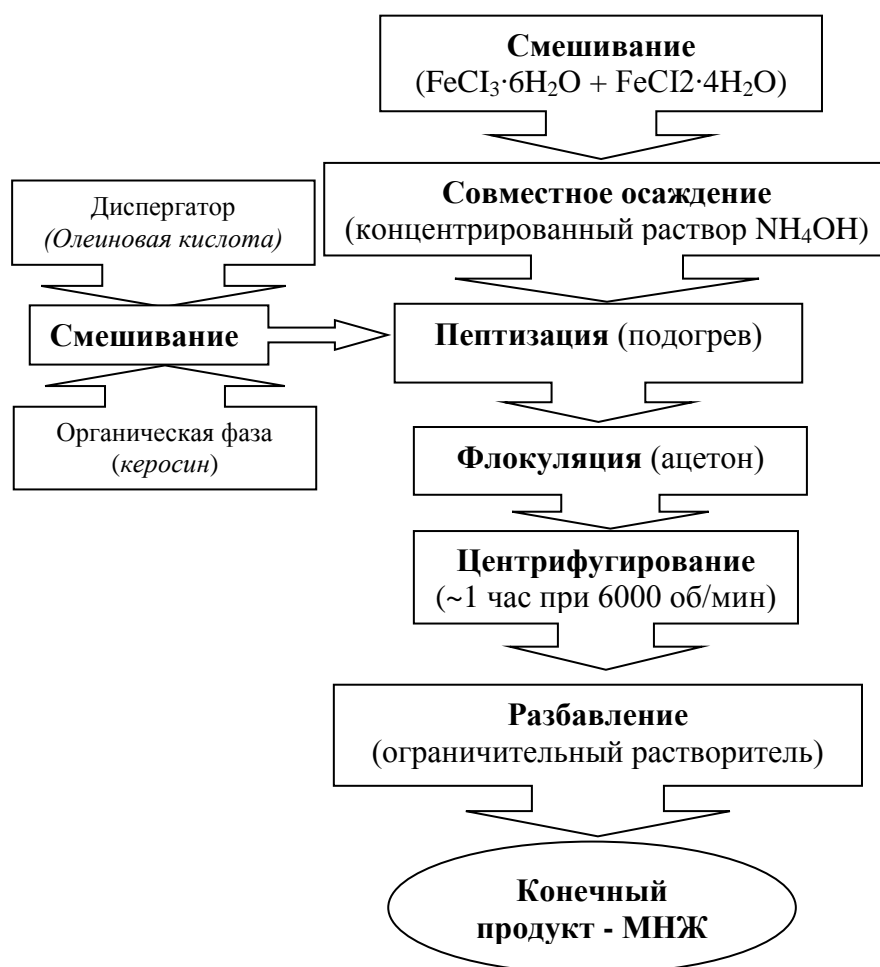


Рисунок 1.9. Схема технологического процесса синтеза МНЖ на основе метода химического осаждения.

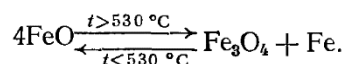
Химическое осаждение – наиболее используемый в настоящее время метод для приготовления магнитных наночастиц. Существует множество методик, позволяющих добиться получения частиц с определенными параметрами [60] в зависимости от поставленных экспериментальных задач. Общим в них на первом этапе является смешение FeCl_2 , FeCl_3 и воды. Процесс соосаждения проводится в присутствии гидроксида аммония. На втором этапе используется техники получения высокодисперсных систем такие, как пептизация, магнитное обогащение, фильтрация и разбавление.

Метод диспергирования

Для того чтобы добиться уменьшения магнитных частиц от микронного до нанометрового размера эффективным оказался простой процесс перемалывания, который впервые предложил использовать Пейпелл в 1965г [60]. Им была получена жидкость, отвечающая всем условиям, предъявляемым к магнитным жидкостям, т. е. обладающая высокой способностью к намагничиванию, сохраняющейся в течение длительного времени при полном отсутствии слипания и седиментации коллоидных частиц, средний размер которых в конечном продукте – 10 нм.

Розенцвейг, Нестор и Тимминз в [61] выработали представление о мономолекулярном слое, принципах выбора диспергатора, методе измерения окончательного размера частиц, модели для коэффициента вязкости и указали факторы, определяющие максимальную концентрацию твердого материала в растворе. Розенцвейг и Кайзер в [62] далее развили описанный процесс на случай диспергирования магнитных частиц в другие типы растворителей, включая воду, углеводороды, ароматические соединения и эфиры. В дальнейшем оптимизация физико-химических условий получения концентрированных коллоидных растворов позволила увеличить намагниченность насыщения жидкостей на порядок (от 0.8 кА/м до 80 кА/м).

Еще одним развитием метода явилась предложенная С. Халафалой и Г. Реймесом [63] замена магнетита антиферромагнитным вюститом ($Fe_{1-x}O$), продолжительность измельчения которого оказалась на порядок меньше. Затем при температуре $530^{\circ}C$ высокодисперсный вюстит переходит в магнетит и железо согласно реакции:



Отсутствие магнитной агломерации при дроблении антиферромагнитного материала вюстита ускоряет процесс получения частиц коллоидного размера, однако полученная этим способом дисперсная фаза характеризуется большим разбросом частиц по размерам. Главными недостатками рассматриваемого метода является низкая производительность и загрязнение МНЖ продуктами истирания шаров при работе мельницы.

Достижимый в случае метода диспергирования эффект состоит в том, что поверхность ультрамикроскопических частиц в гораздо меньшей степени подвержена окислению и загрязнению примесями, чем поверхность аналогичных частиц, получаемых методом конденсации.

Метод Массарта (электростатическая стабилизация магнетита)

Группой французских исследователей под руководством Р. Массарта в 1981 году был

предложен способ приготовления МНЖ на водной основе без использования стабилизирующего вещества [64]. Водная смесь треххлористого и двуххлористого железа добавляется к раствору аммиака, в результате выпадает желатиноподобный осадок магнетита, который механически отделяется от раствора и далее обрабатывается двумя способами: 1) МНЖ на основе щелочи в области высоких значений рН (9.0 – 12.0) приготавливается пептизацией осадка водной гидроокисью тетраметиламмония; 2) кислая МНЖ в области низких значений рН (1.0 – 5.0) получается перемешиванием осадка с водным раствором хлорной кислоты (HClO_4) с последующим центрифугированием. Пептизация магнетита производится простым добавлением воды. Ионная стабилизация высокодисперсных частиц магнетита может реализовываться за счет электростатического отталкивания отрицательных зарядов коллоидов в щелочном растворе (адсорбция ионов OH^-) и положительных зарядов коллоидов в кислой среде (адсорбция ионов H_3O^+). МНЖ с показателем рН в интервале от 5 до 9 коагулируют из-за недостаточного поверхностного заряда, поэтому в этом диапазоне рН затруднительно создать устойчивые водные МЖ без поверхностно-активных веществ. Также сообщается, что средний размер частиц, полученный таким способом, составляет ~12 нм.

В результате рассмотренных методик синтеза нанодисперсий магнетита чаще всего используют химические методы, нежели механические: они наиболее быстрые (по времени приготовления), необходимое время исчисляется минутами или часами вместо недель и месяцев, а также они существенно дешевле. Однако эти методы ограничены числом соединений, которые можно использовать в стабилизации растворов.

1.1.2. Модификация поверхности магнитных наночастиц для целей биомедицинских приложений

С целью предотвращения агрегации частицы в МНЖ покрываются стабилизирующим молекулярным слоем, который является существенным компонентом МНЖ. Традиционно выбор стабилизатора лежит между поверхностно-активными веществами (ПАВ), полимерами или ионами, которые адсорбируются на поверхность магнитных наночастиц либо во время, либо после процесса синтеза. В случае использования полимеров выбор осуществляется между природными (такими как декстран, желатин, хитозан и др.) и синтетическими (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт и т.д.). Различные ПАВ (олеат натрия, додециламин, и др.) также часто используются для увеличения дисперсности в водной среде. В таблице 1.3 представлен список материалов, которые могут быть использованы для стабилизации наночастиц в качестве оболочек наряду с их биомедицинским использованием [65-70].

Таблица 1.3. Различные модификаторы-стабилизаторы (полимеры/молекулы) и их биологические свойства.

Полимеры/молекулы	Преимущества
Полиэтиленгликоль $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	Нековалентная иммобилизация PEG на поверхности улучшает биосовместимость, увеличивает время циркуляции в крови и эффективность поглощения клеткой наночастицы.
Декстран $(C_6H_{10}O_5)_n$	Стабилизация коллоидного раствора, увеличение времени циркуляции в кровяном русле.
Поливинилпирролидон $(C_6H_9NO)_n$	Увеличение времени циркуляции в крови и стабилизации коллоидного раствора.
Жирные кислоты	Коллоидная стабильность, концевые функциональные карбоксильные группы.
Поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$	Предотвращает коагуляцию частиц, порождая монодисперсные частицы.
Полиакриловая кислота $[-CH_2CR(COOH)-]_n$	Увеличивает стабильность и биосовместимость частиц и способствует биоадгезии.
Полипептиды	Клеточные мишени.
Поли (D,L - лактид)	Биосовместимый, низкая цитотоксичность.
Цитозан $C_4H_5N_3O$	Природный катионный линейный полимер, широко используется как невирусная генная система доставки.
Желатин	Используется как гелеобразующий агент, гидрофильный эмульсификатор, биосовместимый природный полимер.

Прикрепление специфических антител к частицам повышает чувствительность конкретные типов клеток к таким частицам. Чтобы сделать частицы специфичными к клетке-мишени, различные биологические молекулы (такие как антитела, белки и т.д.) могут быть связаны с поверхностью полимерных оболочек магнитных наночастиц посредством амидной или эфирной связи. Возможности белковых покрытий, обеспечивающих направленную доставку к клетке-мишени, довольно многочисленны. Некоторые из них приведены в таблице 1.4. [26].

Таблица 1.4. Некоторые белки/целевые лиганды, используемые для модификации магнитных наночастиц в различных биомедицинских применениях.

Белки/лиганды	Функциональная активность
Трансферрин	Гликопротеид (функция переноса ионов Fe(III) в организме обычно в места синтеза гемоглобина), связывание с клетками через собственные рецепторы на их мембране, противораковый агент.
Лактоферрин	Железосодержащий белок, структурно похож с трансферритом, обладает противобактериальным и противовирусным действием
Инсулин	Регулирует уровень глюкозы в крови, маленький протеин.
Церулоплазмин	Медьсодержащий белок плазмы крови, играет важную роль в гомеостазе железа, оказывает антиоксидантное действие.
Альбумин	Белковая фракция человеческой крови, поддерживает осмотическое давление в циркулирующей крови, связывается с большим количеством липофильных соединений, включая стероиды.
TAT - белок	Мембрано-проникающие белки, повышающие внутриклеточную доставку.
Фолиевая кислота	Мишень для раковых клеток, слабо иммуногенная, необходима для роста и развития клеток, ,

Таким образом, природа поверхностных покрытий и их последующее пространственное расположение на магнитных наночастицах влияет не только на общий размер частиц, но и играет значительную роль в биокинетике и биораспределении наночастиц в организме. Управление этими процессами за счет регулирования структуры наночастиц позволяет добиться их преимущественного воздействия на необходимую область (например, злокачественную опухоль), сводя к минимуму повреждение здоровых тканей. Успешное развитие этой области будет способствовать росту биомедицинской промышленности, а также улучшению качества жизни населения.

1.1.3. Применение и перспективы использования частиц наномagnetита в биомедицинских приложениях

Магнитные наночастицы обладают достаточно большим потенциалом для применений в биомедицинских приложениях. Во-первых, они характеризуются регулируемым размером (от нескольких нанометров до сотни нанометров), что ставит их в диапазон, который меньше или

сопоставим с размерами клетки (10-100 мкм), вируса (20-450 нм), белка (5-50 нм), гена (2 нм в ширину и 10-100 нм в длину). Это означает, что они могут "приблизиться" к биологическому объекту, представляющему интерес в медицинской процедуре. Поскольку наночастицы магнетита могут быть покрыты биологическими молекулами (с целью осуществления их взаимодействия с или соединения с биологическим объектом), тем самым они обеспечивают контролируемую возможность маркировки клеток или адресной доставки. Во-вторых, наночастицы обладают магнитными свойствами, а это значит, что ими можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. Так называемое «действие на расстоянии», в сочетании с внутренней проницаемостью магнитных полей в тканях человека, открывает множество приложений, связанных с транспортировкой и/или иммобилизацией магнитных наночастиц (магнитная маркировка) в биологических средах.

Большинство применений магнитных наночастиц в составе МНЖ основано на следующих свойствах:

- 1) МНЖ собирается и удерживается в областях с наибольшим магнитным потоком;
- 2) МНЖ поглощает энергию переменного электромагнитного поля в удобных частотах и нагревается;
- 3) Физические свойства МНЖ можно изменять с помощью приложения магнитного поля.

Совокупность этих свойств МНЖ в сочетании с текучестью позволяют на практике широко использовать МНЖ не только в технических устройствах, но и в биомедицинских целях (рисунок 1.10), например, в магнитно-резонансной томографии (МРТ), контролируемой доставке лекарств, маркировке клеток, магнитной гипертермии и др. [54, 71-76]. При этом биологическое действие наночастиц зависит от многочисленных факторов, наиболее существенными из которых являются: размер, форма, структура, композитный состав, концентрация, растворимость, способ введения, способность к биологическому разложению, характер проникновения и локализации в клетках- и органах-мишенях.



Рисунок 1.10. Биомедицинские применения магнитных наночастиц в составе МНЖ.

Среди всех биомедицинских применений МНЖ можно выделить следующие перспективные направления: магнитная доставка лекарств, гипертермия, увеличение контраста для магнитно-резонансной томографии.

Магнитная доставка лекарств

Идея данного использования МНЖ состоит в следующем: лекарственный препарат, совмещенный с МНЖ вводится в раковую опухоль, и выдерживается там, в течение определенного времени (порядка часа) с помощью сфокусированного магнитного поля. Все это время препарат интенсивно воздействует на злокачественную опухоль, при этом требуется существенно меньшее количество данного препарата, чем в случае, когда лекарственное вещество распределено по всему телу. Когда же магнитное поле отключается, препарат диспергируется в тело, и, поскольку его общее количество очень мало, то практически не остается никаких побочных эффектов его воздействия на здоровые клетки организма. Широкий спектр возможностей использования описанного метода и детальная классификация лечения в данном направлении представлены в работе [77]. В более поздней работе Алексиу и соавторов [78] сообщается об успехе в лечении 26 опухолей кроликов без каких-либо побочных эффектов в результате применения магнитной жидкости, связанной с Митоксантроном.

Гипертермия

Свойство МНЖ поглощать электромагнитную энергию при частоте, отличающейся от частоты поглощения у воды, позволяет нагревать ограниченный участок ткани с раковой опухолью, куда была введена МНЖ, не нагревая при этом окружающие части тела. Магнитные наночастицы убивают раковые клетки за счет локального разогрева поврежденной области в переменном магнитном поле. Некоторое число экспериментов по нагреву раковых опухолей у крыс и кроликов с помощью данной методики было освещено в работе [79]. В 2004 году был совершен важный шаг в этом направлении: люди с раковыми опухолями были успешно вылечены магнитожидкостной гипертермией. Работа под названием «Магнитожидкостная гипертермия: новые терапевтические возможности в лечении глиобластомы» была представлена на «55 Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Neurochirurgie e.V. (DGNC)» в Кёльне. Экспериментальное лечение 15 пациентов показало очень хорошие результаты, в том числе и то, что само лечение хорошо переносится пациентами, в результате чего стало ясно, что магнитожидкостная гипертермия представляет собой важный метод в борьбе против рака.

Увеличение контраста в магнитно-резонансной томографии

Магнитно-резонансная томография является одним из ведущих неинвазивных диагностических методов, используемых в медицине [72, 80]. Многие режимы проведения МРТ требуют контрастного усиления специальными веществами. До настоящего времени в МРТ-диагностике используются контрастные вещества, содержащие тяжелый парамагнитный металл, в частности гадолиний, который накапливается в областях с повышенным кровоснабжением (например, злокачественных опухолях). Выбор гадолиния обусловлен его высокими парамагнитными свойствами, которые изменяют свойства тканей и повышают контрастность изображения. Данные вещества усиливают интенсивность сигнала в режиме визуализации T_1 (время релаксации, за которое спины протонов возвращаются к равновесному состоянию) в местах своего накопления за счет укорочения времени спин-решеточной релаксации.

Использование контрастных веществ на основе суперпарамагнитных наночастиц оксида железа оказалось более эффективным для различия здоровых и патологических тканей в МРТ. Способность изменять время релаксации протонов биологических тканей является одним из наиболее важных свойств любого контраста. Наночастицы оксидов железа являются контрастными агентами типа T_2 , т.к. за счет собственной намагниченности во внешнем магнитном поле создают его локальную неоднородность, тем самым уменьшая время T_2 -релаксации (время, за которое спины протонов сдвигаются по фазе под действием соседних протонов). Магнитные наночастицы в составе биосовместимых МНЖ являются перспективным материалом для разработки МРТ-контрастных веществ в диагностике опухолевых тканей. Использование предварительного покрытия наночастиц различными биохимическими веществами предохраняет наночастицы от быстрого выведения из организма за счет реакции иммунитета и позволяет существенно уменьшить количество вводимых наночастиц в организм. Все это в целом позволяет добиться лучшей визуализации различных органов и тканей и таким образом увеличить точность и эффективность медицинской диагностики. К настоящему времени имеется значительное количество работ, где метод МРТ с использованием МНЖ для усиления контраста продемонстрировал хорошие результаты [26, 54, 80-84]. Новейшие разработки в области МРТ позволили получать *in vivo* изображения с разрешением почти на уровне микронов [85].

Следует отметить, что в литературе представлено большое количество самых разнообразных аспектов создания препаратов биомедицинского назначения на основе магнитных наножидкостей. Тем не менее, остается мало исследованным или неадекватно решенным целый набор проблем, которые создают ощутимые препятствия на пути практического применения. Во-первых, существующий набор методов синтеза магнитных

наночастиц явно недостаточен для получения всех необходимых вариантов того или иного сочетания характеристик наночастиц, которые требуются на практике. Во-вторых, слабо исследованы аспекты агрегатной структуры магнитных наночастиц. В-третьих, требуется создание недорогих и эффективных молекул – модификаторов, которые бы выполняли комплексные функции по стабилизации наночастиц в растворе, их защите от биологической среды и, напротив, обеспечения биосовместимости таких модифицированных наночастиц. Исследование процессов коагуляции частиц МЖ в различных условиях могло бы помочь при создании устойчивых магнитных коллоидов целевого назначения. Они бы представили большой интерес для специалистов в физике, химии, технике, биологии и медицине. Все это делает особенно актуальным выполнение экспериментальных задач, поставленных в настоящей работе.

1.2. Методы структурного анализа

На сегодняшний день в структурных исследованиях вещества активно применяются методы с использованием рентгеновских лучей (рентгенодифракционный и рентгенофлуоресцентный анализы) и нейтронов (дифракция, рефлектометрия). В последние два десятилетия стали стремительно развиваться методы атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Рентгеновское излучение предлагает уникальные возможности неразрушающего определения широкого набора функционально значимых свойств материалов современных высоких технологий, начиная с химического состава и кристаллографической структуры заканчивая деталями тонкого электронного строения. Рентгеновские методы диагностики многообразны и универсальны, поскольку могут эффективно использоваться для решения различных задач: от промышленного и экологического контроля до фундаментальных проблем физики твердого тела и дизайна материалов с заданными свойствами. Рентгеновские методы можно разделить на несколько крупных групп: дифракционные, спектральные методы и методы прямой визуализации. Каждая группа, в свою очередь, включает множество параллельно развивающихся направлений и модификаций определенных методик.

В данном разделе будут приведены детали структурных методов исследования вещества, используемые в работе. Они включают в себя: рентгеноструктурный анализ (РСА), малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) и атомно-силовую микроскопию (АСМ). Взаимодополняемость используемых методов определяет важную роль комплексного подхода при решении структурных задач, так как в рамках только одного метода невозможно получить достоверную информацию о структуре исследуемых материалов.

В наших исследованиях рентгеновские дифракционные картины и кривые малоуглового рассеяния были измерены с использованием источника синхротронного излучения («КИСИ-Курчатов», НИЦ «Курчатовский институт») на специализированной станции для комплексного анализа структуры некристаллических и нанокристаллических функциональных материалов «Структурное материаловедение (СТМ)» [86, 87], на станции исследования структуры слабоупорядоченных объектов «ДИКСИ» [88], а также на станции рентгеноструктурного анализа «РСА». Источником синхротронного излучения (СИ) для станций «СТМ» и «ДИКСИ» на каналах 1.3а и 1.3б накопительного кольца «Сибирь-2» служит поворотный магнит с полем 1.7 Тл. Энергия электронов в накопителе 2.5 ГэВ, средний ток около 80 мА. Такие значения магнитного тока и энергии электронов определяют спектр (СИ) с критической энергией излучения 7.3 кэВ, спектральным потоком $5 \cdot 10^{12}$ фот с^{-1} мрад^{-1} вблизи максимума спектра и $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$, расходимость пучка ~ 0.33 мрад (FWHM) при 7.3 кэВ. Схема экспериментальной установки «СТМ» приведена на рисунке 1.11.

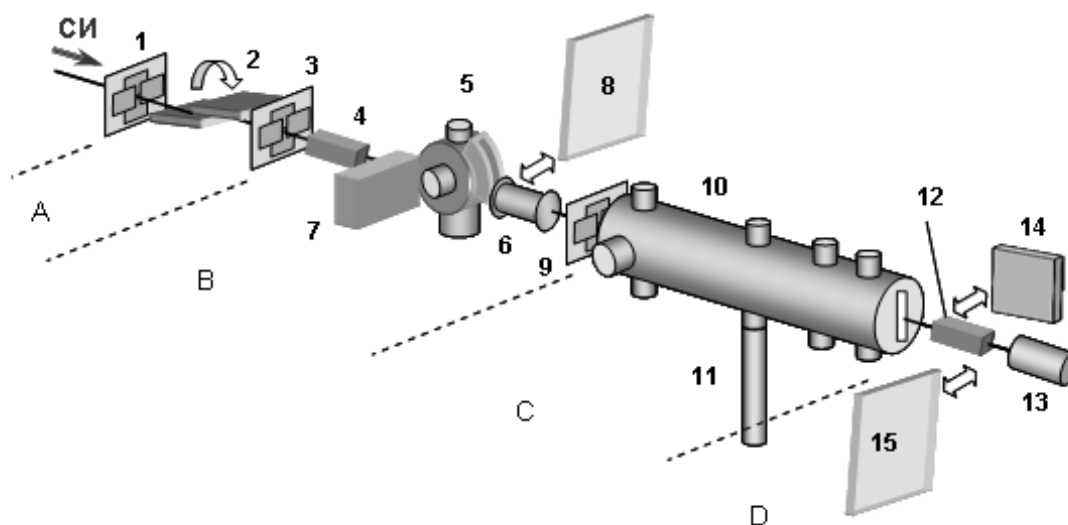


Рисунок 1.11. Принципиальная схема станции «СТМ». Установка условно разделена на четыре зоны: А) Блок формирования пучка; В) блок камеры образца и XAFS-измерений; С) блок малоуглового рассеяния; D) блок детекторов. 1, 3, 9 – моторизованные коллиматоры; 2 – монохроматор -”бабочка”; 4 – мониторирующая ионизационная камера (воздух); 5 – камера образца (газовая среда + температура); 6 – детектирующая ионизационная камера (Xe + Ar); 7 – детектор флуоресценции (ДЭЛГ или ФЭУ); 8, 15 – Imaging Plate; 10 – вакуумная камера малоуглового рассеяния; 11 – шлюз ввода образцов; 12 – ионизационная камера контроля поглощения; 13 – видеокамера контроля пучка и положения образца; 14 – линейный координатный детектор.

После прохождения через монитор положения пучка СИ попадает на блок формирования пучка, который состоит из: первичного коллиматора (определяет максимальный размер пучка), монохроматора с вырезом типа «бабочка» со сменными кристаллами Si (111) и Si (220) и коллимационной системы, в которой размер пучка формируется свинцовыми щелевыми диафрагмами, перемещаемыми с помощью шаговых двигателей. Размер пучка задается в пределах от 10×3 мм (H×V) до $\sim 10 \times 10$ мкм с дискретностью 4.25 мкм, что позволяет подбирать оптимальный размер для измерения образцов нерегулярной формы и осуществлять сканирование площади образца пучком для пространственно-неоднородных образцов. Коллиматор, расположенный непосредственно после монохроматора, определяет используемый размер рентгеновского пучка.

При измерениях малоуглового рентгеновского рассеяния используется дополнительный коллиматор для устранения паразитного рассеяния от оптических элементов и улучшения фоновых условий в малоугловой области. Он располагается непосредственно перед входом в камеру малоуглового рассеяния. Размер коллиматора определяется из условия, чтобы его кромки не касались прямого пучка и не вызывали дополнительного рассеяния. На практике вторичный коллиматор расширяется на ~ 100 мкм больше, чем первичный.

Для проведения малоуглового эксперимента на станции используется вакуумируемая камера малоуглового рассеяния, которая обеспечивает отсутствие паразитного рассеяния на воздухе. Длина камеры составляет 2.5 м, что позволяет реализовать большое расстояние образец–детектор, предоставляя тем самым доступ к предельно малым углам рассеяния. Вакуумируемая камера оснащена системой портов ввода для установки исследуемых образцов на разных расстояниях от детектора, что делает возможным проводить измерение кривых рассеяния в разных угловых диапазонах: от сотых долей градуса до десятков градусов в зависимости от характера решаемой задачи.

Для ввода образцов в камеру рассеяния без нарушения вакуума используется манипулятор с вакуумным шлюзом и кассетой, позволяющей оперативно менять до 10 образцов. Вакуумные условия в камере рассеяния достигаются путем откачки винтовым насосом Varian SH-110. Предельная глубина вакуума 10^{-1} Па при откачке с атмосферного давления достигается за 15-20 минут. Входные и выходные фланцы камеры рассеяния закрыты герметичными окнами из бериллиевой фольги толщиной 200 мкм. Выходное окно имеет прямоугольную форму размером 15×270 мм. Для измерения двумерных картин МУРР оно может быть заменено на круглое окно диаметром 250 мм из каптоновой пленки толщиной 150 мкм. Для отсека паразитного фона, возникающего при рассеянии рентгеновского пучка на оптических элементах, в камеру рассеяния дополнительно вводятся два свинцовых экрана.

Первый располагается непосредственно перед образцом и поглощает паразитное рассеяние в верхней (измерительной) части камеры малоуглового рассеяния. Вторым экраном, расположенный непосредственно перед выходным окном, служит стопором прямого пучка. Коллимационная схема представлена на рисунке 1.12.

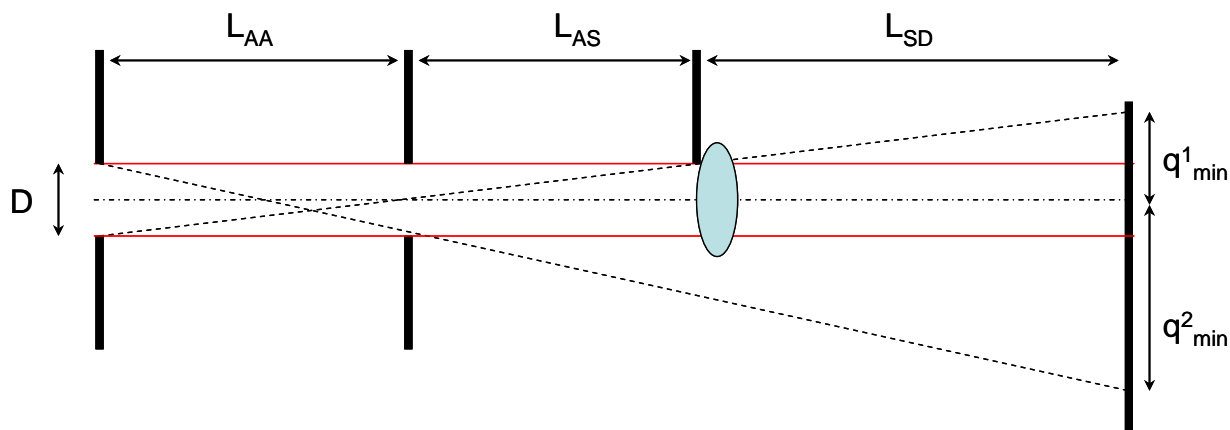


Рисунок 1.12. Коллимационная схема измерения малоуглового рассеяния на станции «СТМ».

Параметры используемой коллимационной схемы приведены в таблице 1.5; диапазон углов для различных конфигураций камеры малоуглового рассеяния можно выбирать в пределах от 0.011704° ($q_{min}=0.00621 \text{ нм}^{-1}$, $E=6 \text{ кэВ}$) до 45° ($q_{max}=179 \text{ нм}^{-1}$, $E=25 \text{ кэВ}$) по 2θ .

Таблица 1.5. Параметры коллимационной схемы.

Параметр	Значение, мм			
L_{AA}	1200			
L_{AS}	30	1430	1930	2310
L_{SD}	2400	1000	500	120
D	0.2÷1 мм			

При работе с жидкими образцами для расположения их в вакууме используются кварцевые тонкостенные капилляры диаметром $1\div 1.5$ мм, запаиваемые воском. Использование таких капилляров обеспечивает отсутствие дополнительных рассеивающих окон между образцом и детектором.

Станция «ДИКСИ» («Дифракционное Кино на Спхротронном Источнике») Курчатовского комплекса синхротронного излучения предназначена для исследования структуры различных типов слабоупорядоченных объектов «soft matter» в статике и динамике в области малых и больших углов SAXS/WAXS. Оптическая схема экспериментальной станции

«ДИКСИ» представлена на рисунке 1.13. Синхротронное излучение из поворотного магнита монохроматизируется кристаллом германия, вырезанного по плоскости (111), установленного под углом 14.5° по отношению к падающему пучку. Из всего спектра поворотного магнита на станции используется фиксированная длина волны, 1.625 \AA , которая близка к критической длине волны «Сибири-2». Монокристалл германия Ge (111) имеет привод, который способен изгибать кристалл по поцилиндрической поверхности, тем самым, фокусируя пучок в горизонтальной плоскости. Монохроматический пучок в вертикальной плоскости фокусируется с помощью рентгеновских зеркал полного внешнего отражения, изготовленных из плавленого кварца. Фокусирующее рентгеновское зеркало позволяет устранить высшие гармоники монохроматора. Для ограничения пучка СИ до нужных размеров в вертикальной и горизонтальной плоскостях используется трехщелевая схема коллимации. Размер пучка составляет порядка $500 \times 300 \text{ мкм}$ с фокусировкой на детекторе. Щели перед образцом, позволяют убрать паразитное рассеяние, создаваемое первыми щелями. Подробное устройство и характеристики экспериментальной установки описаны в [88–90].

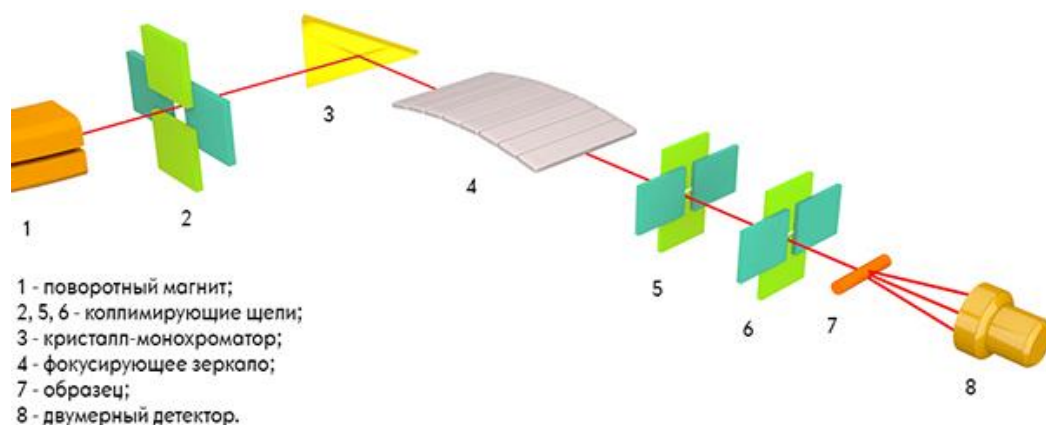


Рисунок 1.13. Оптическая схема станции «ДИКСИ».

Узел образца обеспечивает позиционирование и измерения как жидких, так и твердых материалов в специальных держателях с возможностью вариации температуры на образце в диапазоне до 100°C . Основные параметры станции и режимы работы приведены в таблице 1.6.

В данной работе для получения экспериментальной малоугловой картины рассеяния в диапазоне векторов рассеяния $q = 0.06 - 4 \text{ нм}^{-1}$ двумерных детектор (либо MAR-CCD 165 либо Pilatus3 1M DECTRIS) располагался за образцом на двух разных расстояниях: 500 мм (среднеугловая мода) и 2400 мм (малоугловая мода). Наличие двумерного детектора в эксперименте обеспечило регистрацию анизотропии в картинах рассеяния МУРР. Также в настоящей работе для измерений во внешнем магнитном поле использовалась специально сконструированная магнитная ячейка, в которой тонкостенные стеклянные капилляры (диаметр $\sim 0.7-1,5 \text{ мм}$), заполненные МНЖ, располагаются в зазоре между ферромагнитными

сердечниками с двумя электромагнитными катушками, создающими поле. Величина зазора составляет приблизительно 2 мм.

Таблица. 1.6. Параметры станции «ДИКСИ».

Источник излучения	
Поле в поворотном магните, Тл	1.7
Радиус поворота электронов, м	4.76
Вертикальный размер источника, мм	0.14
Монохроматор Ge (111)	
Размер кристалла	70*20*1 мм ³
Фиксированная длина волны, Å	1.62
Ширина спектрального интервала, $\Delta\lambda/\lambda$	10 ⁻³
Фокусирующая система (плавленый кварц)	
Радиус изгиба кристалла-монохроматора, м	1.5
Радиус изгиба зеркала, м	30
Угол скольжения	0-2 ⁰
Детектор Pilatus3 1M DECTRIS	
Разрешение, пикселей	981*1043
Размер пикселя, мкм	172
Размер пластины детектора, мм	17,3*18,1
Угловое разрешение, рад	10 ⁻⁴ для базы 2400 мм (0,025нм ⁻¹ /172 мкм) 10 ⁻³ для базы 500 мм (0,14нм ⁻¹ /172 мкм)

Источником СИ для станции «РСА» на канале 2.6 накопительного кольца «Сибирь-2» служит поворотный магнит. Энергия электронов в накопителе 2.5 ГэВ, средний ток около 100мА. Станция «РСА» предназначена для исследования атомной и реальной структуры методами моно- и поликристалла при помощи 2 Θ -сканирующего двумерного детектора. Общая схема экспериментальной установки «РСА» приведена на рисунке 1.14. Двумерный детектор может последовательно перемещаться в вертикальной плоскости для покрытия большего диапазона углов. Измерения методом порошковой рентгеновской дифракции (XRPD) проводятся в геометрии Дебая – Шеррера (на просвет) при двух вариантах расположения образца: на криопетле и в капилляре (в случае жидких образцов). Использование в эксперименте двухкристального монохроматора с сагиттальным изгибом позволяет выбирать

длину волны от 0.309 до 2,479 Å (энергетический диапазон 5-40 кэВ, $\Delta E/E = 2 \cdot 10^{-3}$), при этом сфокусированное на образце пятно СИ (поток 10^{11} - 10^{12} фотон/мм²) может достигать размера 400 мкм. В процессе измерения есть возможность вращать образец вокруг горизонтальной оси, чтобы провести усреднение дифрактограмм по ориентациям образца. Также имеется возможность охлаждать образец до температуры 95 К с помощью криостриммера Oxford CryoJet.

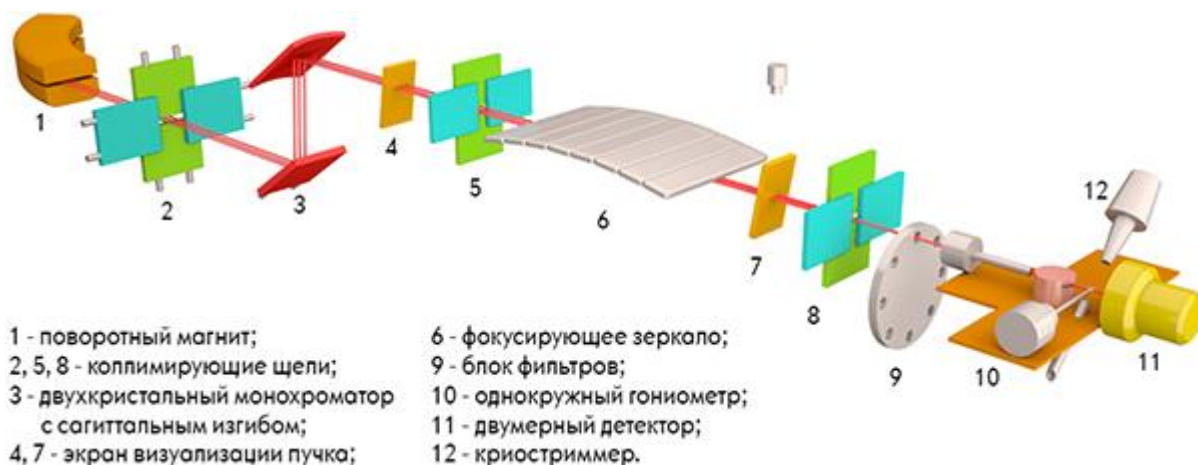


Рисунок 1.14. Оптическая схема станции «РСА» на канале 2.6 [kcsni.nrcki.ru].

Используемая на станции экспериментальная методика порошковой дифракции с двумерным 2θ – сканирующим детектором (CCD Princeton Instruments) позволяет сократить время съемки на порядки величин сохраняя при этом качественную пространственную регистрацию дифракционной картины. Благодаря чему исключаются ошибки, связанные с конусностью (axial divergence), которая приводит к возникновению асимметрии линий при углах дифракции, отличных от 90° , а также к искажению интенсивностей. Также снижается влияние размеров зерен и их преимущественной ориентации на качество получаемых данных. Более подробное описание схемы станции «РСА» и оборудования, которое в разное время использовалось установке, можно найти в работах и [91, 92].

Рассмотрим теперь основные рентгеновские методы, реализуемые на рассмотренных станциях и используемые в настоящей работе.

1.2.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) – один из основных дифракционных методов современных исследований структуры вещества, с помощью которого можно определить его атомную структуру (параметры элементарной ячейки, пространственную симметрию, координаты и типы атомов, а также параметры их тепловых колебаний). В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решётке. Набором экспериментальных данных РСА служат угловые координаты и интенсивности рефлексов. Для получения дифракционной картины рентгеновский пучок под фиксированным углом направляют на образец, который вращают в большом диапазоне углов. В результате каждый обнаруженный максимум на кривой зависимости интенсивности рассеяния от угла рассеяния 2θ соответствует когерентному отражению, от ряда плоскостей кристалла, для которых выполняется условие Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где d – расстояние между отражающими плоскостями, θ – угол между пучком и плоскостью отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения, а $n=1,2,3,\dots$ - целое число, обычно имеющее значение 1. Рентгеновское излучение рассеивается электронами атомов, поэтому по массиву экспериментальных данных можно реконструировать функцию распределения электронной плотности $\rho(r)$ в элементарной ячейке. Главным преимуществом РСА является возможность определения структуры исследуемого вещества без каких-либо предварительных сведений о его элементарном составе и строении.

Использование синхротронного излучения в РСА снимает многие ограничения этого метода [93], связанные с таким источником рентгеновских лучей как рентгеновская трубка. Благодаря высокой интенсивности пучка СИ и возможности его дополнительной фокусировки рентгеновской оптикой, удается получать массивы рефлексов удовлетворительного качества для слабоотражающих кристаллов и монокристаллов малых размеров. За счет параллельности пучка СИ и увеличения расстояния образец-детектор повышается угловое разрешение в прецизионных дифракционных экспериментах [94].

В современных синхротронных центрах различают классическую и энергодисперсионную рентгенографию. В классическом случае используют фиксированную длину волны, при этом за счет высокой степени коллимации и монохроматичности пучка СИ существенно улучшается разрешение слабых рефлексов, а сами рефлексы становятся более узкими, чем на рентгенограммах, полученных с помощью лабораторных дифрактометров. В

энергодисперсионной рентгеновской дифракции интенсивность рассеянного излучения измеряют при постоянном угле рассеяния, варьируя длину волны падающего СИ. Обычно данная схема осуществляется только на источниках СИ для структурных исследований в экстремальных условиях. Также следует отметить, что использование СИ позволяет за более короткое время (вплоть до миллисекунд) набирать большие массивы данных, что значительно упрощает решение таких задач как качественная идентификация кристаллических фаз в смесях и уточнение атомной структуры поликристаллических веществ методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда – уточнение координат атомов в ячейке за счет подгонки экспериментального профиля интенсивности $I(2\theta)$ рассчитанным). Надежность анализа по методу Ритвельда можно существенно повысить, если уточнять структурную модель по нескольким независимым массивам данных, например, по результатам синхротронных измерений на разных длинах волн.

По ширине дифракционных рефлексов можно оценить размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей [95], соответствующие средним размерам кристаллитов (наночастиц). Для этого обычно используют формулу Селякова- Шеррера [96, 97]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где K – поправочный коэффициент для учета формы зерна ($K \sim 0.94$ для сферических частиц), λ – длина волны излучения (например, 0.154 нм), θ – угол Брэгга для дифракционного пика, β – наблюдаемая ширина на половине высоты пика (в радианах), которая включает в себя также связанные с экспериментальной установкой дополнительные источники уширения. Учет последних происходит за счет измерения полуширины пика стандартного монокристалла, например, Si . Следует отметить, что шерреровский размер D определяет среднюю по образцу длину столбца элементарных ячеек вдоль выбранного кристаллографического направления (hkl), при этом считается что кристаллическая решетка не деформирована и не содержит дефектов. В действительности же в реальных системах всегда присутствует хоть незначительная, но доля дефектов в структуре поликристаллических наноматериалов, таким образом можно заключить, что формула Селякова-Шеррера дает нам оценку «снизу» на размер ОКР.

Другим рентгеновским методом, с помощью которого также можно определить размер и предполагаемую форму наночастиц, является метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

1.2.2. Малоугловое рассеяния рентгеновских лучей и синхротронного излучения

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) является универсальным дифракционным методом исследования надатомной структуры вещества. В основе метода лежит явление когерентного (без изменения фазы и длины волны) рассеяния рентгеновских лучей на неоднородностях образца (частицах, агрегатах, пустотах) с размерами в диапазоне $1-10^3$ нм. Непосредственно в эксперименте измеряют кривую спада интенсивности рассеянного излучения I от угла рассеяния в области углов – от нескольких угловых минут до нескольких градусов, - т.е. в интервале изменения модуля вектора рассеяния $0.01 < q \leq 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ [98] ($|q| = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda}$, где 2θ - угол рассеяния, λ – длина волны падающего излучения). Чем больше размер рассеивающего объекта, тем в меньшем угловом интервале сосредоточено рассеянное излучение. Следовательно, рассеяние на малые углы несет информацию о крупных по отношению к длине волны излучения рассеивающих объектах. Если в образце присутствует ансамбль неупорядоченных неоднородностей, когерентное рассеяние происходит на каждой отдельной неоднородности и содержит информацию о форме и размерах этой неоднородности. Усреднение по ансамблю приводит к тому, что малоугловое рассеяние сохраняет полную информацию (о форме и размерах) только в случае монодисперсных систем (разориентированных наборах идентичных или почти идентичных частиц). Для полидисперсных систем возможно получение информации о размерах частиц только в предположении о схожести формы частиц. В результате, проанализировав картину МУРР от полидисперсного объекта, можно получить информацию о среднем размере частиц (областей неоднородности), а также оценить распределение таких частиц по размерам и форме с разрешением 1-2 нм (рисунок 1.15) [94].

Метод МУРР важен не только для определения морфологии частиц субмикронных размеров, таких как наночастиц в коллоидных системах, полимеры, макромолекулы в растворах и др. [99, 100], но и для анализа структурных изменений в ответ на изменение внешних условий (температуры, pH, света и т.д.).

Реализация метода МУРР с использованием СИ заметно упрощается по сравнению с лабораторными приборами. Это связано, прежде всего, с преимуществами СИ перед излучением рентгеновских трубок [101], а именно: высокой интенсивностью, малым размером и малой угловой расходимостью пучка. Как следствие, экспериментальные данные можно анализировать без предварительной деконволюции, что, во-первых, позволяет избежать искажения кривых, а, во-вторых, в некоторой степени облегчает обработку данных. Периодическое прерывание пучка СИ во времени, возникающее из-за пакетной структуры

электронов, вращающихся в накопителе, также оказываются полезным для кинетических МУР экспериментов с высоким временным разрешением [101].



Рисунок 1.15. Общий вид кривой МУРР на неоднородном объекте (на рисунке $Q=q$ – вектор рассеяния) [94]. R_1 – радиус агрегатов, R_2 – радиус частиц, составляющих фрактальный агрегат, R_g – радиус инерции агрегата, D – фрактальная размерность.

Обработка экспериментальных кривых МУРР в настоящей работе проводилась с помощью ряда программных продуктов, которых к настоящему времени имеется достаточное количество. Для анализа распределений по размерам структурных неоднородностей в исследуемых образцах использовалась диалоговая программа GNOM [102], входящая в программный пакет ATSAS [103]. В этом случае объемные функции распределения по размерам $D_V(R)$ находятся в программе GNOM путем решения интегрального уравнения вида:

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_V(R) \cdot v^2(R) \cdot i_0(qR) dR$$

предполагая сферичность рассеивающих объектов. Здесь q – модуль вектора переданного импульса, $I(q)$ – интенсивность малоуглового рассеяния, R – радиус сферы, R_{\min} и R_{\max} – минимальный и максимальный размеры, $i_0(q,R) = \{[\sin(qR) - qR \cos(qR)] / qR^3\}^2$ и $v(R) = (4\pi/3)R^3$ соответственно форм-фактор сферы и ее объем. При вычислении $D_V(R)$ значение R_{\min} выбирается равным нулю, а величина R_{\max} подбирается индивидуально для каждого конкретного случая до достижения наилучшей подгонки. Решение данного уравнения получается методом косвенного Фурье-преобразования с использованием метода регуляризации по Тихонову [104], поэтому к недостаткам этой программы можно отнести тот факт, что результирующая функция, описывающая распределение частиц по размерам, есть комбинация синусоидальных функций. В результате этого на получаемое решение нельзя наложить физических ограничений, например, на количество отдельных фракций наночастиц.

Кроме того, для описания получаемой функции в терминах среднего значения и ширины распределения частиц по размерам нужно применять дополнительные программные продукты.

Для преодоления описанных трудностей и получения количественных характеристик распределения частиц по размерам можно использовать альтернативные программные продукты – SAXSFit [105], MIXTURE и POLYMIX [106]. Все эти программы используют параметрически заданные распределения частиц по размерам, что позволяет оценивать точность определения параметров распределения из матрицы устойчивости нелинейного метода наименьших квадратов.

Программа SAXSFit наиболее проста и имеет интуитивно понятный графический интерфейс, позволяя при этом подгонять кривую МУРР с помощью максимум двух фракций шаровых частиц, задаваемых логнормальным распределением, распределением Шульца или Гаусса. Возможен также учет взаимодействия частиц между собой в модели твердых шаров в приближении локальной монодисперсности. К недостаткам программы следует отнести низкую скорость обработки данных, связанную с использованием виртуальной java-машины.

Программы MIXTURE и POLYMIX производят подгонку кривой в предположении, что исследуемый образец представляет собой смесь различных фракций частиц, причем фактор частиц может отличаться от шарового. Кроме частиц сферической формы могут использоваться сферы с заданной толщиной оболочки, цилиндры, эллипсоиды вращения и гантелеобразные частицы. Согласно алгоритму программы [107], распределение по размерам вычисляется в виде суперпозиции нескольких (в наших исследованиях двух или трех) интенсивностей рассеяния от систем частиц, для каждой их интенсивностей искомыми параметрами являются среднее значение размера и полуширина распределения частиц, а также относительная доля V_k в общей сумме:

$$I(q) = \sum_{k=1}^K V_k I_{k0}(q)$$

где $K = 2$ (или 3) – число распределений (компонент) в сумме, а интенсивность от k -го компонента. Определить объемные доли и другие параметры, обуславливающие структурные характеристики компонент, можно, разложив экспериментальную кривую рассеяния на парциальные функции:

$$J_{k0}(q) = I_{k0}(q) \cdot S_k(q),$$

где $S_k(q)$ - структурный фактор, описывающий интерференционные эффекты для k -ой компоненты. Сделать это можно с помощью нелинейной минимизации функционала наименьших квадратов:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{c \cdot I(q_j) - I_{\text{exp}}(q_j)}{\sigma(q_j)} \right\}^2, \quad (1.1)$$

где N - число экспериментальных точек и $\sigma(q)$ - стандартное отклонение, описывающее амплитуду случайной составляющей экспериментальной ошибки. Использование масштабирующего множителя

$$c = \frac{\sum_{j=1}^N I(q_j) I_{\text{exp}}(q_j) / \sigma^2(q_j)}{\sum_{j=1}^N [I(q_j) / \sigma(q_j)]^2}$$

позволяет проводить поиск решения в относительных единицах интенсивности рассеяния.

Программа MIXTURE проводит минимизацию функции (1.1) с помощью многовариантного оптимизационного программного пакета OPTIS [108], в то время как в программе POLYMIX реализуется алгоритм NL2SOL [109]. Для определения распределения по размерам рассеивающих объектов доступны функции Гаусса и Шульца.

1.2.3. Атомно-силовая микроскопия

Одним из видов сканирующей зондовой микроскопии, который основан на Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии зонда с поверхностью образца, является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Принцип действия АСМ микроскопа основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. На малых расстояниях между двумя атомами действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Оценить силу взаимодействия зонда с поверхностью позволяет степенная функция – потенциал Леннарда-Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}, \quad (1.2)$$

где r – это расстояние между атомами, r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 – значение энергии в минимуме. В выражении (1.2) первый член отвечает за дальнодействующее притяжение, второй – за отталкивание на малых расстояниях.

В сканирующем АСМ исследуется поверхность образца скользящим над нею острием иглы, закрепленным на упругой консоли – кантилере [110, 111]. Регистрируя изгибы упругой консоли зондового датчика, фиксируется АСМ изображение рельефа поверхности (рисунок 1.16). В оптическую схему АСМ входит: полупроводниковый лазер, кантилевер со светоотражающим покрытием, позиционно – чувствительные фотоприемники (четырёхсекционные полупроводниковые фотодиоды). Излучение лазера фокусируется на

консоли зонда так, чтобы отраженный луч попадал в центр фотоприемников. Когда зонд опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный от светоотражающего покрытия кантилевера луч лазера отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором, а сила, с которой игла притягивается к близлежащим атомам – пьезодатчиком (рисунок 1.16(a)). Данные фотодетектора и пьезодатчика используются в системе обратной связи, которая может обеспечивать, например, постоянную величину силу взаимодействия между зондом и поверхностью образца.

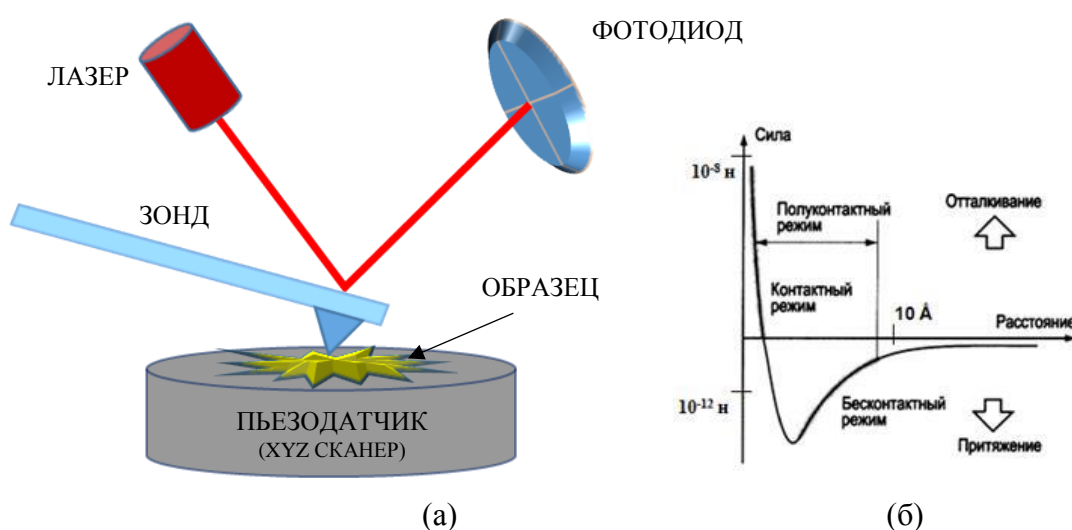


Рисунок 1.16. Основные узлы атомно-силового АСМ (а) [111]. (б) – качественная зависимость силы Ван-дер-Ваальса от межатомного расстояния.

Силу взаимодействия зонда с поверхностью F можно оценить следующим образом:

$$F = k \Delta Z,$$

где k – жесткость кантилевера; ΔZ – величина, характеризующая его изгиб. Нужно отметить, что при сканировании на воздухе на поверхности образца образуется тонкий слой воды, в результате чего на зонд действует дополнительная сила притяжения – капиллярная сила.

В зависимости от расстояния между зондовым датчиком и образцом АСМ микроскоп обладает следующими режимами работы: контактный режим (*contact mode*); полуконтактный режим или прерывисто-контактный (*tapping mode*); бесконтактный режим (*non-contact mode*).

При работе в контактном режиме остриё зонда находится в постоянном соприкосновении с поверхностью образца, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравновешиваются силой упругости консоли. При подводке иглы к поверхности образца в контакте кантилевер изгибается, одновременно на 4-х секционном фотодиоде фиксируется смещение лазерного луча. Этот сигнал (величина

разностного тока с различных секций фотодиода), пропорциональный силе взаимодействия между зондом и поверхностью, используется для организации обратной связи. Система обратной связи, изменяя вертикальное положение сканера, поддерживает постоянный изгиб консоли, так что при сканировании снимается профиль постоянной силы, который с большой точностью совпадает с рельефом поверхности образца. При сканировании образца в режиме постоянного изгиба консоли $\Delta Z = const$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на Z-электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$.

К недостаткам контактных АСМ методик можно отнести прямое механическое взаимодействие зонда с поверхностью. В результате чего происходит частичное разрушение поверхности образцов, а также возможна поломка зонда. В случае если исследуются материалы, обладающие малой механической жесткостью (например, биологические объекты), то применение контактного режима становится малоинформативным. Для «мягких» образцов уже применяются колебательные АСМ методики, основанные на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с изучаемой поверхностью. Данные методики позволяют существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования.

При работе в полуконтактном режиме дополнительным пьезоманипулятором возбуждаются вынужденные колебания кантилевера на его резонансной частоте с амплитудой порядка 10 – 100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца, что соответствует области отталкивания на графике зависимости силы от расстояния, изображенного рисунок 1.16(б). Размах колебаний ограничивается соударениями с образцом. Сигнал обратной связи поддерживает на заданном уровне амплитуду колебаний кантилевера. Поскольку амплитуда колебаний кантилевера зависит от среднего (по периоду) значения расстояния зонд-образец, то фиксация ее на заданном уровне в процессе сканирования позволяет прописать профиль поверхности. При сканировании образца регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера, которые зависят от степени взаимодействия поверхности и зонда в нижней точке колебаний кантилевера. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в данном режиме состоит из Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила, действующая на кантилевер со стороны поверхности. Поскольку в нижней точке колебаний зонд механически взаимодействует с поверхностью, то на изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера в этом режиме существенное влияние оказывает локальная жесткость поверхности образцов. Следует отметить, что повреждение образца в полуконтактном режиме менее вероятно, чем в контактном, поскольку в процессе перехода к каждой последующей

точке сканирования устраняются боковые (латеральные) силы (трение или протягивание) между образцом и острием.

В бесконтактном режиме (режиме притяжения) кантилевер с помощью пьезокристалла колеблется над изучаемой поверхностью с амплитудой ~ 2 нм, превышающей расстояние между зондом и поверхностью. По изменению амплитуды или сдвигу резонансной частоты колебаний в ходе сканирования поверхности определяется сила притяжения и формируется изображение поверхности. Качество результатов, получаемых в данном режиме работы АСМ, в большей мере зависит от использования качественной измерительной консоли и сканирующей иглы. Чтобы в процессе своих осцилляций кантилевер случайно не коснулся поверхности образца, измерительная консоль для бесконтактной работы АСМ должна быть значительно жестче, чем кантилевер для контактного режима. Так же для бесконтактного режима важно работать с острой иглой: при работе в бесконтактном режиме наклон кривой Ван-дер-Ваальсовых сил пологий (рисунок 1.16(б)), поэтому с поверхностью образца будет взаимодействовать большее количество атомов острия.

Следует также отметить, что помимо непосредственного исследования топографии поверхности, методом АСМ можно регистрировать силы трения и адгезионные силы, определять магнитную и электронную структуру поверхности (использование специальных кантилеверов), строить распределения поверхностного потенциала и электрической емкости и т.д. Также в настоящее время можно проводить измерения в жидкости, что открывает возможности для исследования биологических объектов.

Для проведения измерений в жидкости в настоящей работе на атомно-силовом микроскопе Интегра Аура производства фирмы НТ-МДТ (Зеленоград, Россия) используется универсальная измерительная головка, которая комплектуется юстировочным столиком модели AU028NTF с открытой жидкостной ячейкой (рисунок 1.17). В таблице 1.7. перечислены основные характеристики измерительной головки.

Методы измерений возможные для реализации в данной жидкостной ячейке: контактная АСМ; полуконтактная АСМ; латерально-силовая микроскопия; отображение адгезионных сил; метод модуляции силы; метод отображения фазы; АСМ литография. На рисунке 1.18 изображена схема установки образца.



Рисунок 1.17. Универсальная измерительная головка с юстировочным столиком модели AU028NTF с открытой жидкостной ячейкой, (а) – общий вид, (б) - комплект частей юстировочного столика 1 – юстировочный столик; 2 – открытая жидкостная ячейка; 3 – подложки; 4 – ключ.

Таблица 1.7. Технические характеристики измерительной головки.

Параметр	Значение
Максимальный размер образца	14.5×14.5×2.5 мм
Максимальный объем жидкости	1 мл
Габариты юстировочного столика	70×38.5×27.5 мм
Габариты ячейки	∅32×8.5 мм
Длина соединительных кабелей	170 мм
Материал	титан
Вес юстировочного столика	72 г
Вес ячейки	11 г
Внутренний диаметр ячейки	21 мм
Глубина ячейки	3.5 мм

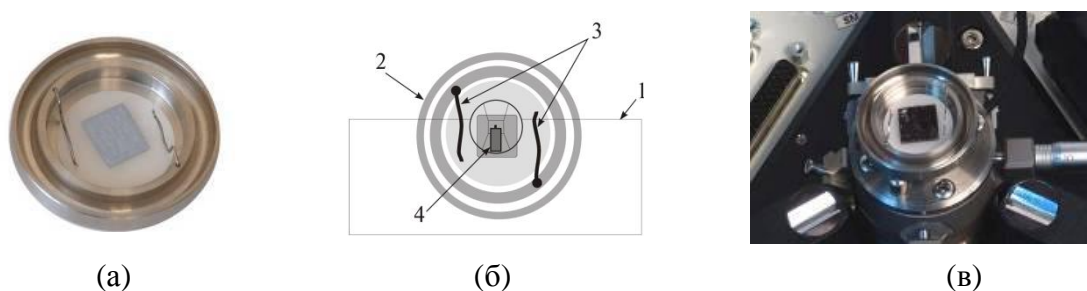


Рисунок 1.18. Установка образца. (а) - подложка с образцом установлена в ячейку, (б) - взаимное расположение юстировочного столика и прижимов 1 – юстировочный столик, 2 – ячейка, 3 – клипсы, 4 – зондовый датчик; (в) - ячейка установлена на предметный столик.

Перед проведением измерений в жидкости (дистиллированная вода) была проведена обязательная калибровка сканера 5×5 мкм. В качестве калибровочной решетки использовалась решетка TGZ3 компании «НТ-МДТ». На рисунках 1.19 и 1.20 показаны изображения решетки и ее параметры до и в процессе калибровки соответственно. Период решетки ~ 2.4 мкм (по паспорту 3.0 ± 0.5 мкм), высота ступеньки ~ 533 нм (по паспорту 535 ± 3 нм). После проведения эксперимента, полученное АСМ изображение исследуемой поверхности подвергается математической обработке с помощью программного обеспечения, непосредственно поставляемого с атомно-силовым микроскопом.

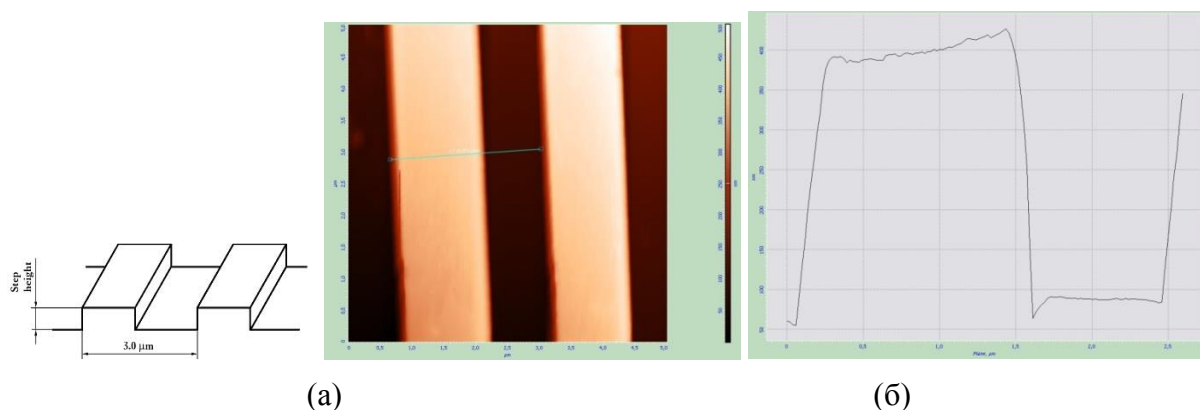


Рисунок 1.19. Изображение калибровочной решетки TGZ3 в жидкости до калибровки.



Рисунок 1.20. Изображение калибровочной решетки TGZ3 в жидкости в процессе калибровки. Период решетки 2.4 мкм, высота ступеньки 533 нм.

Описанные выше методы исследования вещества полностью соответствуют целям структурных исследований систем биосовместимых наночастиц магнетита. Использование целого набора структурных методов позволит получить взаимодополняющую информацию о наночастицах и наиболее полно ответить на вопросы, поставленные в настоящей работе.

Глава 2. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ.

В данной главе методами рентгеновской синхротронной дифракции (РД), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовались принципиально разные МНЖ: коллоидные растворы наночастиц магнетита на основе слабополярных и сильнополярных растворителей. Так, изучается влияние вида поверхностно-активного вещества, используемого для стабилизации коллоидных растворов, на конечные параметры функции распределения наночастиц по размерам в МНЖ, синтезируемых посредством диспергирования наномагнетита (размер 2–20 нм) в слабополярный органический растворитель декалин. В качестве стабилизаторов рассмотрен ряд насыщенных монокарбоновых кислот разной длины (лауриновая, миристиновая, пальмитиновая и стеариновая кислоты), которые сравниваются с классическим и самым распространенным стабилизатором – ненасыщенной олеиновой кислотой. Далее, определение структурных характеристик водных МНЖ проводится с целью получения стабильных дисперсных неагрегирующих наночастиц магнетита. Рассматриваемые МНЖ планируется использовать в качестве контрастных агентов в магниторезонансной томографии и носителей лекарственных препаратов в различных биомедицинских приложениях. Для предотвращения агрегации наночастицы в полярных МНЖ были покрыты полиакриловой кислотой (ПАК) и лимонной (ЛК). Дополнительно для получения информации об агрегационном состоянии данного класса жидкостей представлены результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии. Измерения проводились как в высушенном состоянии, так и в жидкой фазе. Полученные данные сравниваются с результатами измерений методом МУРР.

2.1. Исследование влияния стабилизатора на размер наночастиц магнетита в органических слабополярных растворителях

Хорошо известно [10], что одним из лучших стабилизаторов наночастиц магнетита в МНЖ на основе слабополярных органических растворителей является олеиновая кислота (ОК), ненасыщенная монокарбоновая кислота с изломом в середине углеродного хвоста C_{18} из-за двойной связи (так называемая ω -9 ненасыщенная кислота). Несмотря на широкое использование данного ПАВ в синтезе МНЖ, нет полного понимания, какие структурные факторы с точки зрения эффективности стабилизации отличают эту кислоту от ее линейного

аналога – насыщенной стеариновой кислоты (СК), которая показывает существенно худшие стабилизационные свойства в отношении МНЖ [10, 112]. Недавно было обнаружено [11], что более короткие (в сравнении со стеариновой кислотой) насыщенные монокарбоновые кислоты обладают более высокой стабилизационной эффективностью, чем СК. В ходе последующей работы, представленной ниже было проведено сравнение структурных параметров МНЖ, приготовленных по классической процедуре с использованием разных типов монокарбоновых кислот: ненасыщенной ОК и ряда насыщенных кислот. Как результат, на основе данных синхротронной рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния определена функция распределения стабилизируемых наночастиц магнетита.

Исследуемые системы

Магнитные наночастицы получали реакцией конденсации при смешивании водных растворов солей двух и трехвалентного железа в щелочных условиях (NH_4OH) при температуре $T = 80^\circ \text{C}$. Сразу после начала реакции в систему добавляли ПАВ, которое хемосорбировалось на поверхности магнетита. Следующие шаги по приготовлению включали в себя промывку дистиллированной водой, флокуляцию ацетоном и редиспергирование в углеводородный носитель для удаления из системы остатков солей и свободных неадсорбированных молекул ПАВ. На последней стадии магнитные частицы, покрытые слоем ПАВ, извлекались путем повторной флокуляции ацетоном и дисперсировались в конечный растворитель (декалин). Концентрация частиц в МНЖ на основе декалина зависела от используемого ПАВ, в качестве которого использовались монокарбоновые кислоты: ненасыщенная олеиновая кислота (ОК) с длиной углеродной цепи C_{18} , и насыщенные лауриновая (ЛК), миристиновая (МК), пальмитиновая (ПК) и стеариновая (СК) с длиной хвоста, C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , соответственно (рисунок 2.1(а)). Схематическое представление о структуре исследуемых МНЖ показано на рисунке 2.1(б). Объемная доля магнетита во всех МНЖ составляла $\sim 1\%$. Все полученные жидкости показали отличную устойчивость во времени и сохранили свойства относительно воздействия внешнего магнитного поля в течение года после приготовления.

Характеризация МНЖ

Рентгеновские дифрактограммы и кривые рентгеновского малоуглового рассеяния были измерены с использованием синхротронного излучения на специализированной станции «СТМ» в НБИКС-центре Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [86].

Дифракционные измерения были выполнены в режиме пропускания (в геометрии Дебая–Шеррера) с использованием двумерного детектора типа фоточувствительной пластины с

запоминающим слоем FujiFilm Imaging Plate. Считывание и оцифровка изображения производились с помощью автономного сканера BAS-5000. Дифракционные измерения проводились при длине волны падающего рентгеновского излучения $\lambda = 0.69072 \text{ \AA}$ ($E = 17.950 \text{ кэВ}$), размер пучка $200 \times 200 \text{ мкм}$, расстояние образец-детектор 150 мм , время экспозиции 30 мин , пространственный шаг при считывании пластины 100 мкм . Для калибровки длины волны использовалось положение К-края поглощения циркония (табличное значение $E_0 = 17.998 \text{ кэВ}$), уточнение расстояния образец-детектор производилось по дифрактограмме стандарта – корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Экспериментальные двумерные дифрактограммы интегрировались с помощью программы Fit2D с учетом геометрических искажений типа отклонения плоскости пластины от строгой перпендикулярности рентгеновскому пучку [113]. Полнопрофильный анализ методом Ритвельда проводился в программе GSAS [114]. Параметры аппаратной функции дифрактометра были уточнены по экспериментальной дифрактограмме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

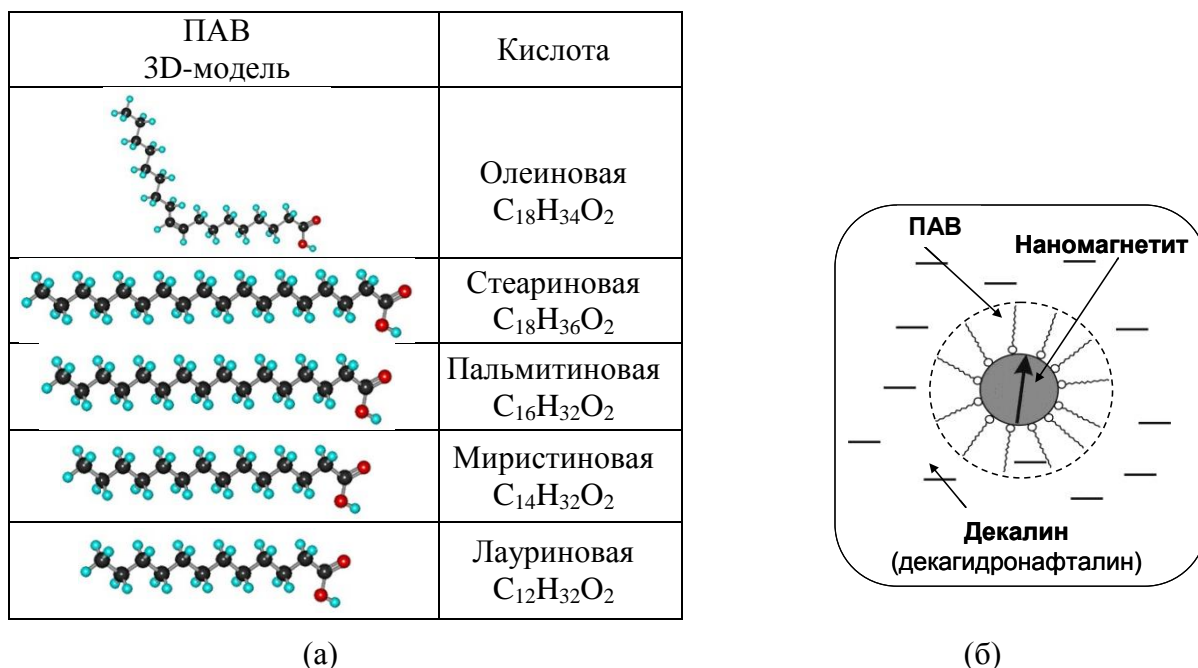


Рисунок 2.1. Схематическое изображение структуры ПАВ (а) и исследуемой МНЖ (б).

Измерение кривых малоуглового рассеяния были выполнены в режиме пропускания с использованием одномерного газового детектора «ЛКДО» (разработчик ОАО «Элион», Санкт-Петербург) [115]. Длина волны составляла $\lambda = 1.036 \text{ \AA}$ ($E = 12.000 \text{ кэВ}$), расстояние образец-детектор 1000 мм , время экспозиции 30 мин . Для калибровки угловой шкалы использовалось дифференциальное сечение малоуглового рассеяния на стандарте (бегенат серебра), представляющее собой серию эквидистантных пиков с максимальным межплоскостным расстоянием $d_{001} = 58.38 \text{ \AA}^{-1}$. Измерения проводилось в вакууме; МНЖ помещались в

кварцевые капилляры, которые запаивались. Для обработки полученных экспериментальных данных использовался программный пакет GNOM [102].

Результаты

Рентгенодифракционные результаты представлены на рисунке 2.2. В дифрактограммах, измеренных для МНЖ в тонкостенных стеклянных капиллярах, легко идентифицируются вклады рассеяния на растворителе (декалине) и магнетите. Сопоставление экспериментальных дифрактограмм от чистого декалина и одной из МНЖ представлено на рисунке 2.2(а). Видно, что так как МНЖ представляет собой разбавленный коллоидный раствор (концентрация около 1%), то большой вклад дает широкий пик растворителя, который на больших углах присутствует в виде фона с выраженными осцилляциями. Рефлексы, относящиеся к магнетиту Fe_3O_4 (карточка базы данных JCPDS-19-0629), лежат в области больших углов. Выбрав для примера два самых интенсивных рефлекса (220) и (311) (рисунок 2.2(б)), можно заметить, что для МНЖ, стабилизированных насыщенными кислотами (МК, ЛК, ПК, СК) ширины пиков практически совпадают. Для ненасыщенной ОК пики заметно уже, что свидетельствует о большем размере когерентной области рассеяния. Этот предварительный вывод был подтвержден с помощью уточнения по методу Ритвельда.

Процесс определения среднего размера ядра магнетита в МНЖ с помощью полнопрофильного Ритвельдовского анализа дифрактограмм состоял из двух этапов (рисунок 2.2(в)). Сначала определялись параметры гауссовского уширения профиля пиков для кристаллического стандарта - корунда $\alpha-Al_2O_3$ (определяемые аппаратной функцией). Потом при фиксированных параметрах гауссовского уширения ширины пиков для МНЖ варьировались параметры лоренцевского уширения из-за малого размера и микронапряжений. Размер области когерентного рассеяния рассчитывался из полученных в результате уточнения

параметров для компонент лоренцевского уширения по формуле:
$$\gamma = \frac{X}{\cos \Theta} + Y \tan \Theta$$
, где X – параметр, определяющий размер наномангнетита, Y – параметр, отвечающий за микронапряжения. Практически для всех дифрактограмм $Y=0$. Конечные результаты процесса уточнения размеров наномангнетита представлены в таблице 2.1.

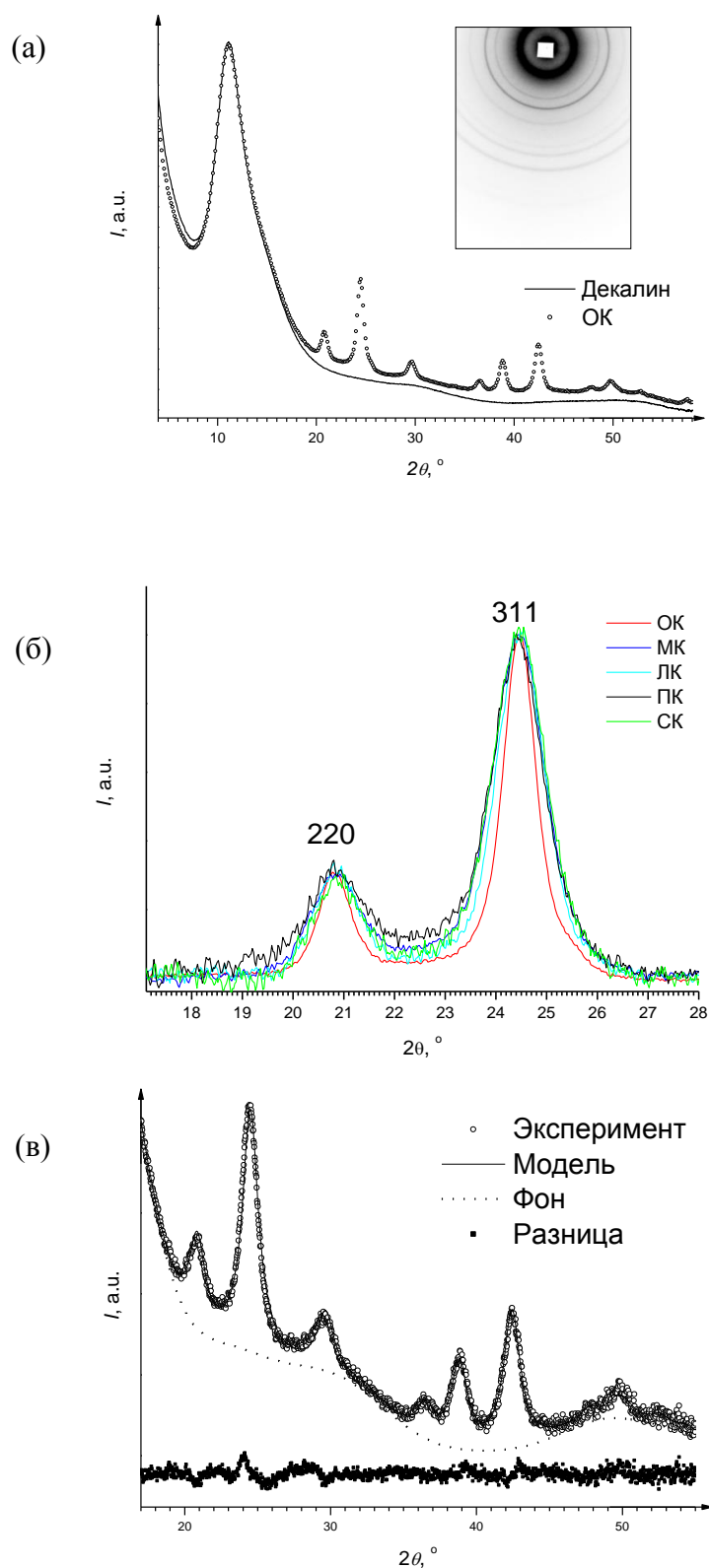


Рисунок 2.2. Сопоставление экспериментальных дифрактограмм от декалина и ОК (на врезке исходная двумерная дифрактограмма) (а), сопоставление дифрактограмм магнитных жидкостей с разной стабилизацией в интервале двух самых интенсивных рефлексов (220) и (311) магнетита (б) и пример уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы для образца СК(в).

Результаты рентгеновского малоуглового рассеяния представлены на рисунке 2.3(а) в двойном логарифмическом масштабе. Ход кривых во всех случаях имеет «классический» вид с выраженными областями асимптотического поведения Гинье (в области предельно малых векторов рассеяния) и Порода (в области больших углов рассеяния). Кривые для трех МНЖ с насыщенными карбоновыми кислотами ЛК, ПК и СК практически совпадают, в то время как для МНЖ с ненасыщенной олеиновой кислотой наблюдаются существенные отличия от других кривых. Для образца МК дополнительно наблюдаются некоторые особенности в области малых углов, что может быть следствием агрегации частиц наномagnetита из-за разгерметизации капилляра и частичного испарения растворителя.

Размер рассеивающих частиц наномagnetита был определен методом косвенного Фурье-преобразования экспериментальных кривых рассеяния в программе GNOM в приближении полимодального распределения жестких сфер (врезка к рисунку 2.3(а)). Для магнитных наножидкостей, стабилизированных насыщенными карбоновыми кислотами, наблюдается достаточно узкое симметричное распределение с максимумом для d около 6 нм. В случае ОК полученное распределение частиц по размерам значительно шире, что свидетельствует о присутствии в системе более крупных частиц. Параметры полученных распределений приведены в таблице 2.1.

Интересно сопоставить обсужденные выше результаты рентгеновского малоуглового рассеяния с данными нейтронного малоуглового рассеяния и магнитометрии, опубликованными ранее [11, 116]. Как известно, контраст в рентгеновском малоугловом рассеянии создается различиями в средней электронной плотности материала, т.е. центрами рассеяния являются тяжелые частицы magnetита в легкой органической матрице. В случае рассеяния неполяризованных нейтронов (без использования дейтерированного растворителя) наиболее сильными рассеивателями являются атомы водорода, содержащиеся в молекулах стабилизирующих карбоновых кислот и растворителя, а magnetит, наоборот, является слабым рассеивателем. Сопоставление кривых, приведенных на рисунках 2.3(а) и 2.3(б), выявляет очевидное сходство между синхротронными и нейтронными данными, как в отношении исходных экспериментальных кривых, так и в отношении восстановленных из них размерных распределений (показаны на врезках). Следует отметить, что при моделировании данных нейтронного малоуглового рассеяния постулировалось логнормальное распределение частиц по размерам. Магнитные наножидкости с олеиновой кислотой в качестве стабилизатора характеризуются более крупными, в среднем, частицами с более широким распределением по размерам (Табл. 2.1).

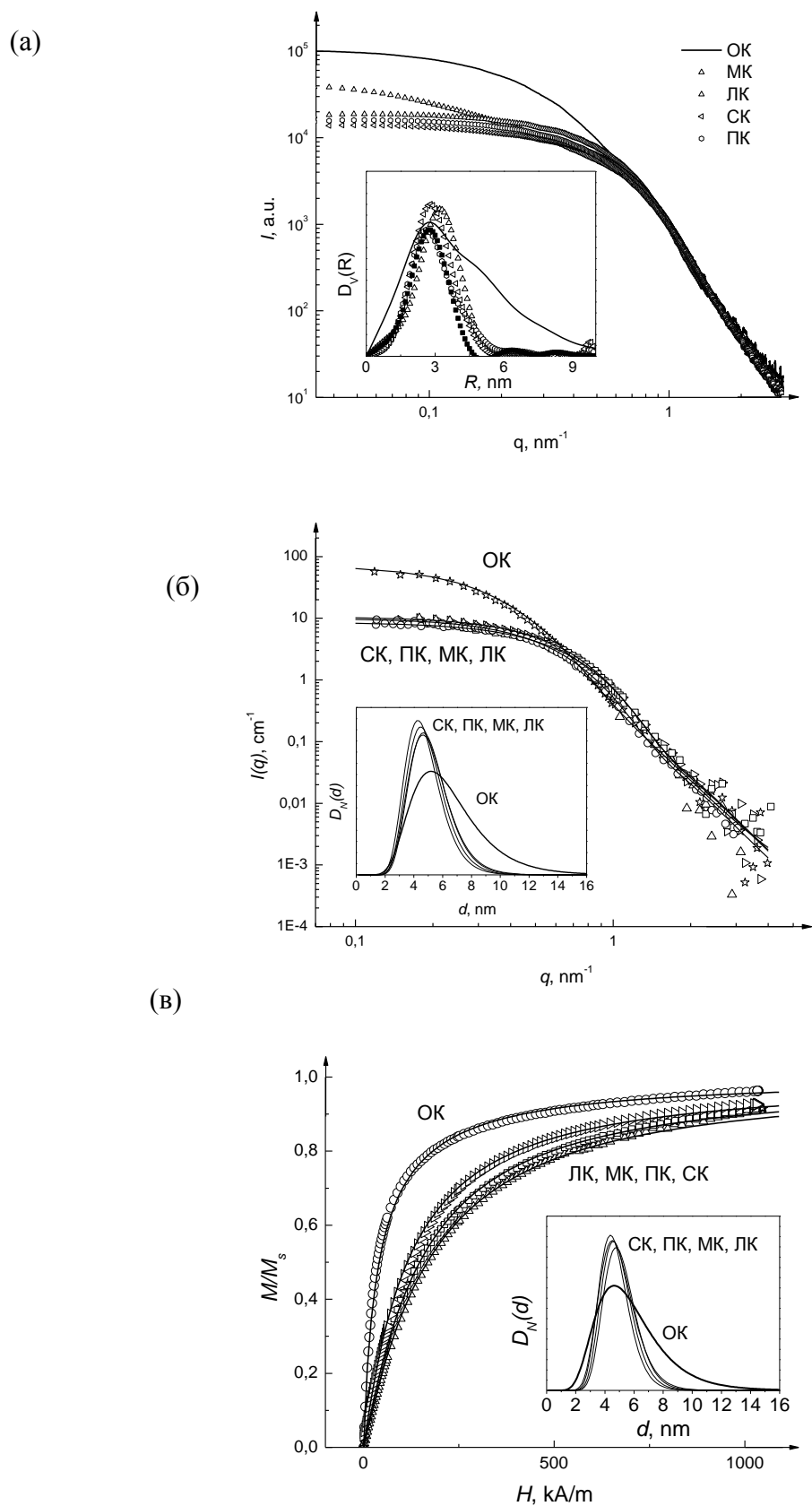


Рисунок 2.3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (а) и нейтронов (б), а также кривые статической намагниченности (в) для магнитных жидкостей с разной стабилизацией. На врезке – полученные распределения по размерам.

Анализ кривых намагничивания позволяет получить эффективный магнитный радиус, т.е. размер области, внутри которой магнитные моменты всех атомов строго коллинеарны. На рисунке 2.3(в) представлены экспериментальные кривые намагничивания МНЖ, стабилизированных различными монокарбоновыми кислотами в декалине и распределения частиц наномангнетита по размерам в логнормальном приближении [11, 116]. Как и в случае рентгеновского и нейтронного малоуглового рассеяния, распределение частиц магнетита, стабилизированных олеиновой кислотой, характеризуется существенно большей шириной (таблица 2.1).

Таблица 2.1: Оценка размеров ядра из магнетита (в нм) в МЖ согласно различным методам. Ошибка определенной величины в последнем указанном знаке.

Образец	Дифракция	МУРР	МУРН	Магнитометрия
ОК	8.6	9.34	7.31	5.80
СК	4.5	5.72	5.30	5.16
ПК	5.1	5.54	5.16	4.92
МК	5.0	5.48	5.51	4.92
ЛК	5.7	6.34	5.22	4.72

2.2. Исследование структуры биосовместимых магнитных наножидкостей

Исследования биосовместимых водных МНЖ проводились с целью анализа различий в их агрегационном поведении. Для этих целей применялись методы рассеяния синхротронного излучения (СИ) – рентгеновская дифракция (РД) и малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР). Для структурных исследований были выбраны биосовместимые водные МНЖ, в которых частицы наномангнетита покрывались полиакриловой (ПАК) и лимонной (ЛК) кислотами. Аналоги исследуемых МНЖ применяются в магниторезонансной томографии в качестве СПИО-контрастирующих агентов (СПИО – superparamagnetic iron oxide, суперпарамагнитный оксид железа) [117, 118].

Исследуемые наносистемы

Исследуемые МНЖ были синтезированы в Университете Сегеда, Венгрия по стандартной методике. Наночастицы магнетита Fe_3O_4 (размер ~ 10 нм) диспергировались в воду (концентрация магнетита 100 мг/мл, $\varphi_m = 1.9$ %). Для стабилизации наночастиц использовались полиакриловая кислота $(C_3H_4O_2)_n$ с молекулярной массой 2000 а.е.м., концентрация 1 мМ на 1 г магнетита (Образец №1 – МНЖ_ПАК) и лимонная кислота $C_6H_8O_7$,

молекулярная масса 192.1 а.е.м., концентрация 0.3 мМ на 1 г магнетита (Образец №2 – МНЖ_ЛК). Дополнительно анализировали МНЖ, полученную разбавлением МНЖ_ПАК дистиллированной водой в 100 раз ($\varphi_m = 0.019 \%$) (Образец №3 – рМНЖ_ПАК). Все биосовместимые МНЖ показали очень высокую стабильность во времени в течение года после приготовления. Детальное исследование химических свойств подобного класса МНЖ можно найти в работах [14, 16]. Также динамическое светорассеяние (ДСР) для МНЖ в нейтральной среде (используемой в настоящих экспериментах) показало наличие в системе агрегатов с гидродинамическим радиусом около 25 нм [14].

Характеризация МНЖ

Структурные исследования с использованием синхротронного излучения проводились на специализированной станции «СТМ» Курчатовского источника синхротронного излучения в НБИКС-центре НИЦ «Курчатовский институт» [86] (см. главу 1). И дифракционные, и малоугловые измерения проводились в вакууме; МНЖ помещались в тонкостенные стеклянные капилляры (диаметр 1 мм, толщина стенок 0,01 мм), которые запаивались и устанавливались на синхротронный пучок.

Дифракционные измерения выполнены в режиме пропускания (геометрия Дебая–Шеррера) с использованием изогнутого координатного детектора «ИКДО» при длине волны падающего рентгеновского излучения $\lambda=0.82654 \text{ \AA}$ ($E=15.000 \text{ кэВ}$). Размер пучка – 0.5 мм×2 мм, расстояние образец-детектор – 180 мм, время экспозиции – 10 мин. Параметры аппаратной функции дифрактометра уточнялись по экспериментальной дифрактограмме $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ – карточка JCPDS-36-1496 (куб. $I2_13$, $a \sim 10.2516$).

Кривые малоуглового рассеяния получены в режиме пропускания с использованием одномерного газового детектора «ЛКДО». Длина волны составляла $\lambda=1.036 \text{ \AA}$ ($E = 12.000 \text{ кэВ}$), расстояние образец-детектор 1000 мм, время экспозиции 30 мин. Для калибровки угловой шкалы использовалось дифференциальное сечение рассеяния на стандарте (бегенат серебра), содержащее серию эквидистантных пиков с максимальным межплоскостным расстоянием $d_{001} = 58.38 \text{ \AA}^{-1}$. Функцию распределения по размерам определяли с помощью программ GNOM [102] и MIXTURE [106] из дифференциального сечения рассеяния в относительных единицах как функции модуля вектора рассеяния. Выбор этих программ обусловлен разными методами обработки данных для оценки достоверности решения. Программа GNOM определяет размер рассеивающих частиц методом косвенного Фурье-преобразования экспериментальных кривых рассеяния в приближении полимодального распределения жестких сфер без математических ограничений на характер восстанавливаемого распределения, в то время как программа MIXTURE основана на прямом моделировании

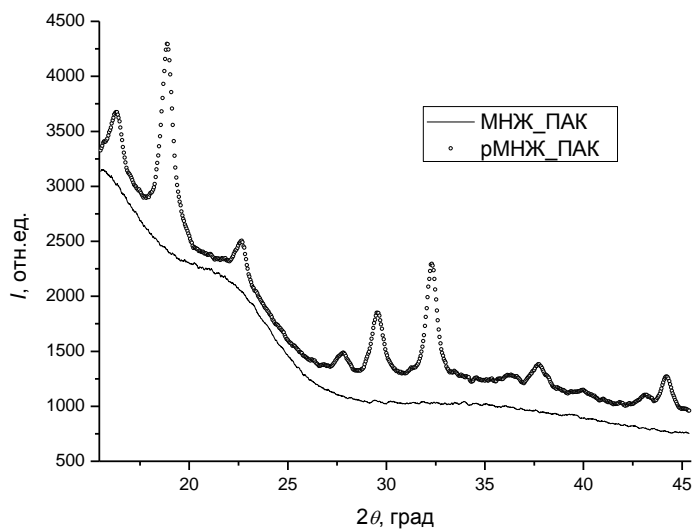
кривой малоуглового рассеяния и позволяет уточнять параметры постулируемого распределения от первоначального приближения, задаваемого пользователем.

Результаты

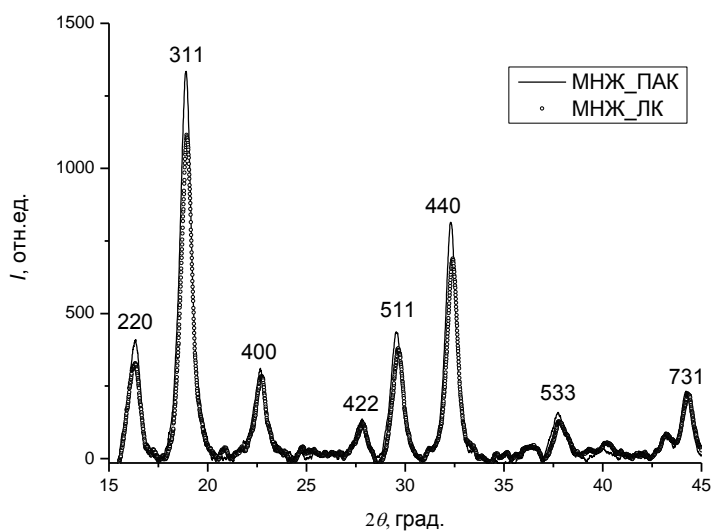
На рисунке 2.4(а) представлены экспериментальные дифрактограммы, полученные для образца МНЖ_ПАК двух концентраций, различающихся в 100 раз. Видно, что дифракционная кривая для разбавленного образца рМНЖ_ПАК имеет вид спадающей кривой с широкими слабовыраженными осцилляциями и не содержит вклада узких дифракционных пиков, характерных для фазы магнетита, то есть концентрация магнетита в данном образце ($\varphi_m = 0.019\%$) находится ниже порога обнаружения метода, а основной вклад в картину рассеяния вносит растворитель и стенки капилляра. По этой причине мы использовали данную кривую в качестве фоновой для построения разностных кривых с целью выделения парциального вклада рассеяния на наночастицах магнетита для двух концентрированных МНЖ. Для сравнения на рисунке 2.4(а) также приведена кривая рассеяния на концентрированном образце МНЖ_ПАК ($\varphi_m = 1.9\%$), для которой дифракционные пики магнетита проявляются очень четко. Разностные кривые рассеяния после вычитания фоновой кривой приведены на рисунке 2.4.(б). Положения дифракционных пиков для двух МНЖ с разными стабилизаторами совпадают между собой в пределах экспериментальной погрешности. Расчет области когерентного рассеяния производился для наиболее сильных дифракционных пиков МНЖ (рисунок 2.4.(б)) по формуле Селякова-Шеррера: $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$, где λ – длина волны в нанометрах, $\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{stand}}^2}$, полуширина рефлекса в шкале 2θ в радианах. В таблице 2.2 приведены результаты определенных размеров и их среднее значение – 9.59 и 9.54 нм для МНЖ_ПАК и МНЖ_ЛК, соответственно. В координатах $\beta \cos\theta - \sin\theta$ (метод Вильямсона-Холла [119]) зависимость полуширины рефлекса от угла рассеяния имеет практически нулевой наклон, что говорит о пренебрежимо малом вкладе микронапряжений в уширение дифракционных рефлексов (рисунок 2.5). В то же время разброс в полуширинах рефлексов достаточно велик, что может указывать на специфическую дефектность нанокристаллической структуры магнетита в исследованных МНЖ.

Интересно сравнить полученные оценки размера кристаллитов с распределением наночастиц магнетита по размерам, восстановленным из данных МУРР. На рисунке 2.6. представлены кривые рассеяния от исследованных образцов МНЖ наряду с результатами обработки, проведенной по двум различным алгоритмам. Высокий контраст между магнетитом и растворителем (в сравнении с контрастом между стабилизационными оболочками из водородсодержащих компонентов и растворителем) позволяет говорить о том, что

регистрируемые кривые рассеяния преимущественно дают информацию о распределении размеров дисперсного магнетита в данных МНЖ. На врезках приведены соответствующие полученные функции распределения. Следует отметить, что ход кривой рассеяния для образца рМНЖ_ПАК полностью аналогичен двум концентрированным образцам. Это означает, что в сравнении с методом РД, чувствительность метода МУРР существенно выше.

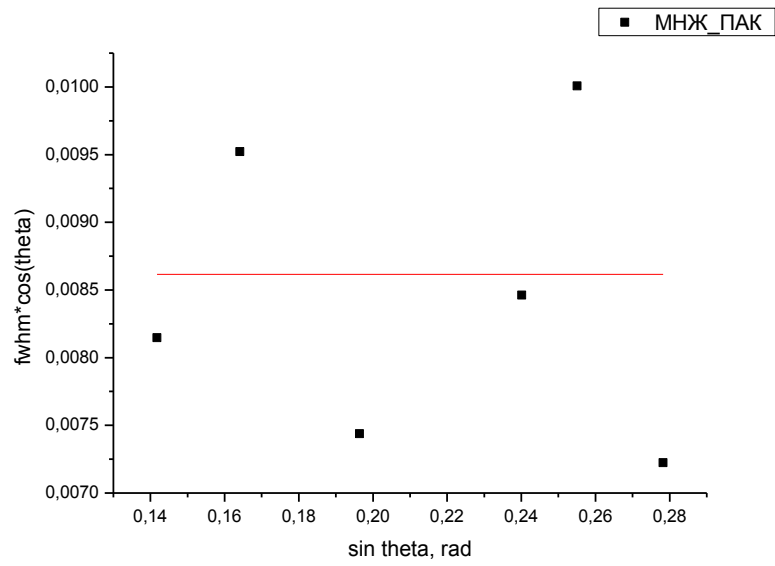


(а)

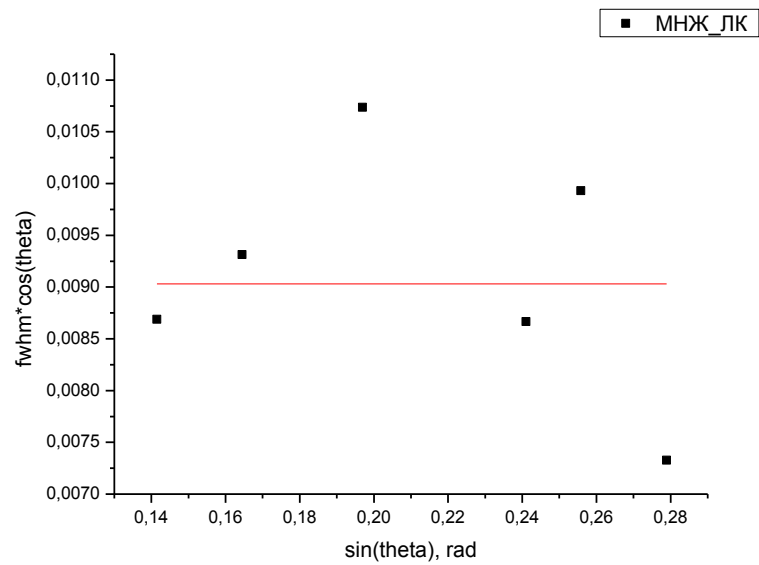


(б)

Рисунок 2.4. Дифрактограммы от водных МНЖ. (а) – сопоставление дифрактограмм от концентрированной и разбавленной МНЖ_ПАК; (б) – сравнение дифрактограмм от МНЖ с разными стабилизаторами.



(a)



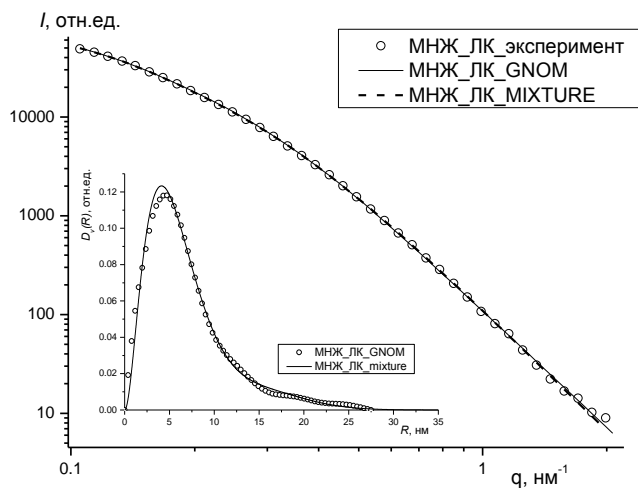
(б)

Рисунок 2.5. Зависимость полуширины рефлекса от угла рассеяния для MNJ_ПАК (a) и MNJ_ЛК (б).

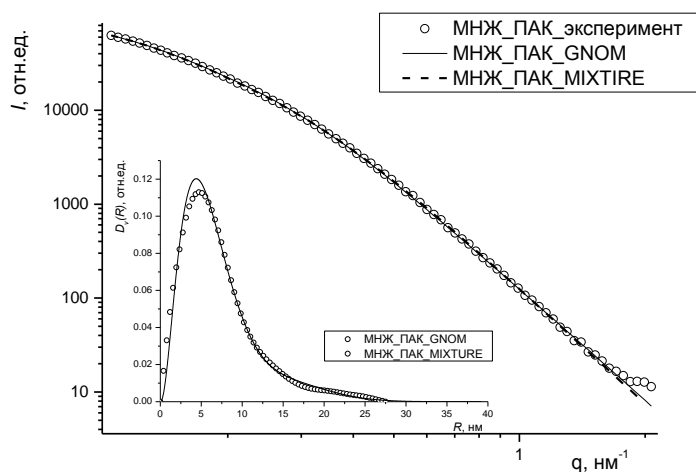
Таблица 2.2. Результаты определения области когерентного рассеяния для водных МНЖ. В скобках указаны погрешности в последних значимых цифрах.

№ пика	2θ , град (таблич.)	hkl	D, нм, МНЖ_ПАК	D, нм, МНЖ_ЛК
1	16.01 (30%)	220	8.99(3)	7.96(3)
2	18.78 (100%)	311	8.76(8)	9.03(4)
3	22.71 (20%)	400	9.93(7)	8.05(6)
4	27.89 (10%)	422	10.03(5)	9.15(5)
5	29.64 (30%)	511	8.28(8)	9.04(4)
6	32.33 (40%)	440	11.24(8)	11.58(3)
7	37.65 (10%)	533	7.49(1)	7.65(4)
8	43.22 (4%)	642	9.88(2)	12.29(9)
9	44.43 (12%)	731	11.65(3)	11.09(2)
D_{сред.}, нм			9.59	9.54

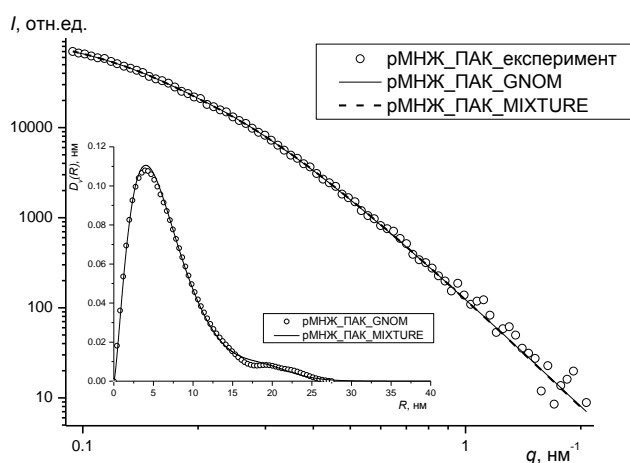
Полученные функции распределения по размерам из программ GNOM и MIXTURE практически совпадают: максимумы объемных распределений рассеивающих центров (наночастиц магнетита) для трех исследованных МНЖ наблюдаются в области 10 нм. Следует отметить, что при использовании алгоритма косвенного Фурье-преобразования в диалоговой программе GNOM кривые распределения получаются существенно асимметричными. То есть, наряду с доминирующей фракцией с характерным размером около 10 нм, в системе присутствуют частицы в несколько раз крупнее (30-60 нм). Параметры восстанавливаемого распределения в некоторой степени зависят от выбираемого параметра регуляризации α , но его общий вид при этом остается неизменным. Вывод о значимости фракции крупных частиц подтверждается и при использовании альтернативного алгоритма обработки кривых МУРР, реализованном в программе MIXTURE. Использование одномодального распределения, даже асимметричного типа (в частности, логнормального или распределения Шульца) не позволяет адекватно описать ход экспериментальных кривых, поэтому было необходимо использовать бимодальное распределение, т.е. комбинацию двух распределений с существенно разными положениями максимумов. При обработке кривых рассеяния в MIXTURE в качестве начального приближения задавались две фракции: большие (радиус 15-30 нм) и малые (радиус 3-15 нм) частицы сферической формы с распределением Шульца, описываемые двумя варьируемыми параметрами: средним значением и дисперсией.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 2.6. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и теоретические кривые, полученные в программах GNOM и MIXTURE. На врезке – полученные распределения по размерам.

При сравнении результатов обработки МУРР для исследованных образцов (рисунок 2.7.) существенной разницы не наблюдается, при этом во всех исследованных МНЖ явно присутствует фракция крупных частиц с размерами до 60 нм. Учитывая тот факт, что размер области когерентного рассеяния из дифракции практически совпадает с максимумом распределения по размерам из МУРР, можно утверждать, что отдельные частицы могут образовывать между собой слабосвязанные агрегаты, в которых не происходит жесткого объединения наночастиц магнетита по выделенным фиксированным граням (резкий рост ОКР на дифрактограмме).

Интересным фактом является то, что наблюдаемый характер агрегации в образцах с разным ПАВ практически совпадает. Это указывает на близкие структурные параметры стабилизационных оболочек из ПАК и ЛК. Принимая во внимание существенное различие по длине данных ПАВ, можно заключить, что ПАК адсорбируется на поверхности магнетита в плоской конфигурации.

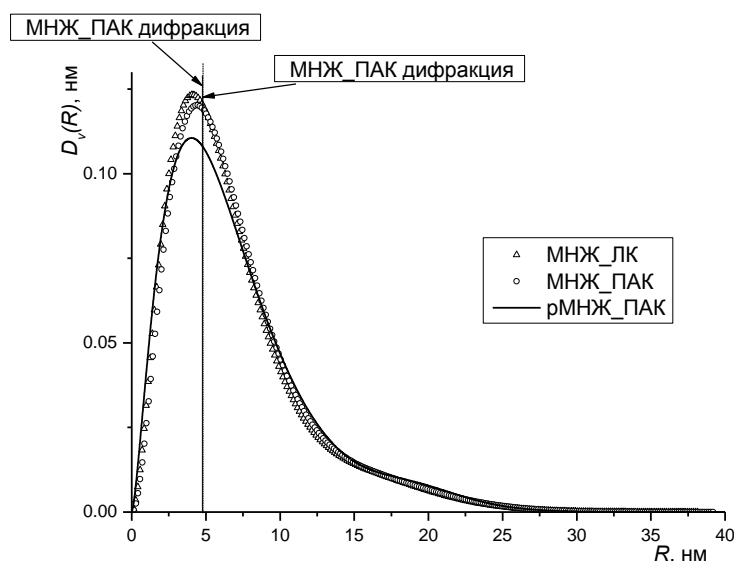


Рисунок 2.7. Сравнительный анализ данных РД и МУРР на водных МНЖ.

Теперь, если проводить сравнение результатов исследований органических [120] и водных биосовместимых МНЖ [121], то ввиду отсутствия в кривых рассеяния МУРР (рисунки 2.3 а и 2.6) выраженных “провалов” интенсивности, характерных для фактора сферы, можно с определенной уверенностью говорить о значительной (свыше 50%) полидисперсности частиц магнетита в составе всех магнитных коллоидов. При этом процедура синтеза жидкостей была проведена по стандартной методике (реакция соосаждения) в рамках одной схемы стабилизации (стерическая). Отмечается, что в

изучаемых МНЖ все рассеивающие объекты нанометрового диапазона с большим количеством мелких наночастиц радиусом не более 5 нм. Результаты рентгенодифракционного анализа (см. рисунки 2.2 и 2.4) согласованно указывают на то, что размер ОКР, который для наночастиц (в предположении однородной бездефектной структуры) соответствует их среднему размеру (таблицы 2.1 и 2.2), для всех МНЖ имеет один порядок (не более $R = 4.78$ нм). Точечная коллимация пучка СИ при сохранении достаточно высокой интенсивности позволяет зафиксировать сравнительно малое изменение профиля дифракционных пиков на фоне аппаратной функции даже для сравнительно разбавленных органических МНЖ (вплоть до $\phi_m = 1\%$). В тоже время восстановленные из МУРР распределения наночастиц магнетита по размерам показывают наличие в водных МНЖ большого количества крупных частиц с радиусом больше 12 нм (максимальный размером 80-90 нм), которые отсутствуют во всех органических МНЖ.

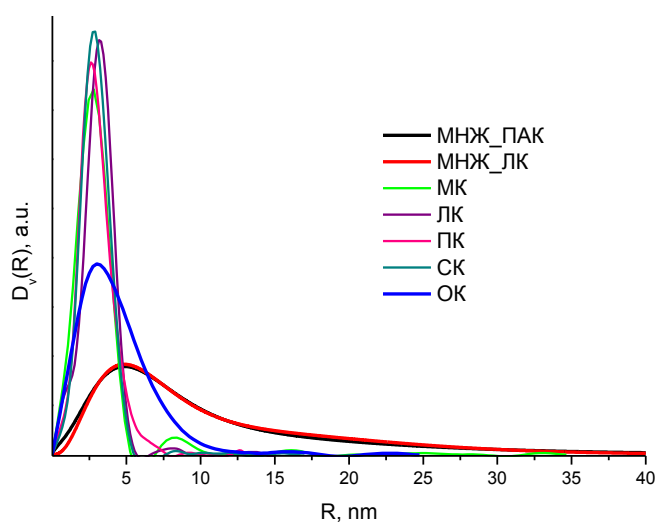


Рисунок 2.8. Сравнение восстановленных из данных МУРР распределений наночастиц магнетита по размерам для водных и органических МНЖ.

Анализ относительных изменений в результатах различных методов (дающих разные абсолютные значения одних и тех же параметров) для органических МНЖ в работе [122] позволяет с большей достоверностью говорить об эффекте селективности размера стабилизированных частиц для различных видов кислот. В процессе синтеза более крупные частицы эффективно попадают в осаждаемую фазу. Причина данного явления, фактически, кроется в полидисперсности магнетита. Подобный эффект встречается при разделении фаз в концентрированных ионных МНЖ под действием внешнего магнитного поля [123]. Итак, согласно [122], олеиновая кислота –

высокоэффективное ПАВ для стабилизации полидисперсного магнетита, получаемого реакцией соосаждения, по всему диапазону размеров 2–20 нм, а насыщенные линейные кислоты стабилизируют этот интервал частично, оставляя в растворе лишь некоторую долю частиц меньшего размера. Одновременно с этим, выявлено, 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 [112] свойствах оболочек.

2.3. Распределение по размерам агрегатов наночастиц в водной магнитной наножидкости по данным атомно-силовой микроскопии

Как обсуждалось в главе 1, размер частиц является важным фактором, определяющим физические свойства вещества в коллоидном состоянии. Так, для МНЖ важнейшей характеристикой является распределение по размерам. Эта характеристика важна как с точки зрения потенциальных приложений, так и с фундаментальной точки зрения, поскольку явление агломерации отражает специфику межчастичного взаимодействия в ансамбле нанообъектов в известном смысле аналогичного межмолекулярному (межатомному) взаимодействию в конденсированных средах.

Для исследования функции распределения по размерам в коллоидных системах широко применяется метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и нейтронов. Однако в силу трудностей, связанных с необходимостью решать обратную задачу, восстановление структуры в ряде случаев оказывается неоднозначным. Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяет определять структуру в нанометровой области путем сканирования в прямом пространстве, давая, таким образом, комплементарную информацию к традиционным методам и тем самым, повышая достоверность данных о структуре объекта.

Ранее метод атомно-силовой микроскопии применялся для исследования функции распределения по размерам, но измерения проводились в осадке, оставшемся после высыхания жидкости [124, 125]. В таком методе возможно возникновение ошибки, связанной с агломерацией частиц, возникающей за счет сил поверхностного натяжения в момент высыхания. Поэтому важным представляется определение размеров частиц непосредственно в жидкости. Однако АСМ измерения в жидкости с методической точки зрения являются далеко не рутинной задачей, и соответствующие данные для МНЖ системы отсутствовали вплоть до настоящего времени. Ниже представлены первые результаты исследования распределения

агрегатов наночастиц магнетита по размерам в водных МНЖ. Цель настоящего раздела заключается в проведении сравнительного анализа распределений частиц наномagnetита по размерам, полученных методами АСМ и МУРР. Для проведения измерений в жидкости осуществлялся подбор режимов сканирования АСМ.

Исследуемые системы и эксперимент

Исследуемой системой в настоящей работе была изучаемая ранее в разделе 2.2 МНЖ, где частицы магнетита покрыты полиакриловой кислотой ($C_3H_4O_2$)_n.

Эксперименты по АСМ проводили с помощью микроскопа Интегра Аура производства фирмы НТ-МДТ. Область сканирования варьировалась от 100x100 до 1x1 мкм. Использовались полуконтактный (кремниевый зонд NSG10) и контактный (кремниевый зонд CSG01) методы. Радиус закругления зондов в обоих случаях составлял около 10 нм. Для экспериментов АСМ жидкость была разбавлена до концентрации $\phi_m \sim 0.02$ %. Первоначально АСМ исследования проводили для осадков, полученных при высушивании МНЖ на поликоре, слюде и плавленом кварце в нормальных условиях на воздухе при комнатной температуре и дополнительно в присутствии внешнего магнитного поля. Схема измерений в жидких условиях представлена на рисунке 2.9. Частицы фиксировались с помощью магнитного поля на поверхности свежесколотой слюды. Магнитное поле (напряженность 238 мТл и 36.2 мТл) создавали с помощью постоянного самариевого магнита (SmCo).

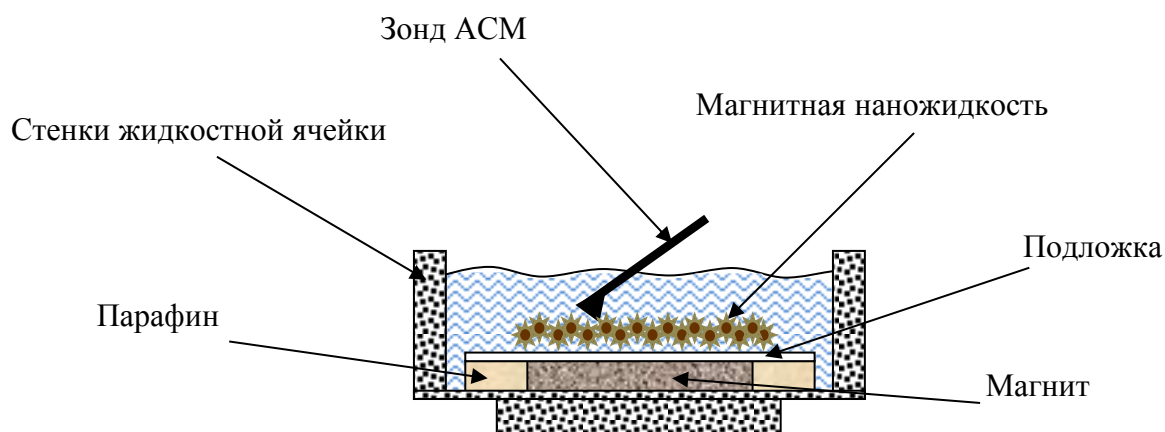


Рисунок 2.9. Схема измерений АСМ в «жидких условиях» с магнитным полем.

Кривые МУРР получали на малоугловом дифрактометре АМУР-К (ИК РАН). Измерения проводились в режиме пропускания (толщина капилляра 1 мм) с использованием одномерного газового детектора «ОДЗ» (разработчик ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Длина волны составляла 1.542 Å. Для калибровки угловой шкалы использовали стандартный образец бегената серебра с

известной кристаллической структурой ($d_{001}=58.38 \text{ \AA}^{-1}$). Функцию распределения по размерам определяли с помощью программы GNOM [102] из дифференциального сечения рассеяния в относительных единицах как функции модуля вектора рассеяния.

Результаты

Перед проведением измерений непосредственно в жидкости осуществлялись контрольные измерения на воздухе высушенной МНЖ без магнитного поля и в присутствии магнитного поля. Для этого капля исходной жидкости осаждалась на поверхности подложки из поликора и высушивалась естественным образом при комнатной температуре (рисунок 2.10(а)).

При высыхании МНЖ на твердой подложке в отсутствие магнитного поля происходит растрескивание высохшей капли на фрагменты правильной формы сродни высохшим каплям сыворотки крови и коллоидных гелей [126, 127]. На рисунке 2.11(а) представлено АСМ-изображение поверхности осадка при высыхивании капли МНЖ на воздухе. На исследуемой поверхности наблюдаются агломераты, состоящие из 5-6 частиц разного размера от 15 до 50 нм. Сами же агломераты имеют характерный размер 230 нм. Высота агломератов колеблется в пределах ± 30 нм. Средняя шероховатость образующейся поверхности составляет 3.0 нм.

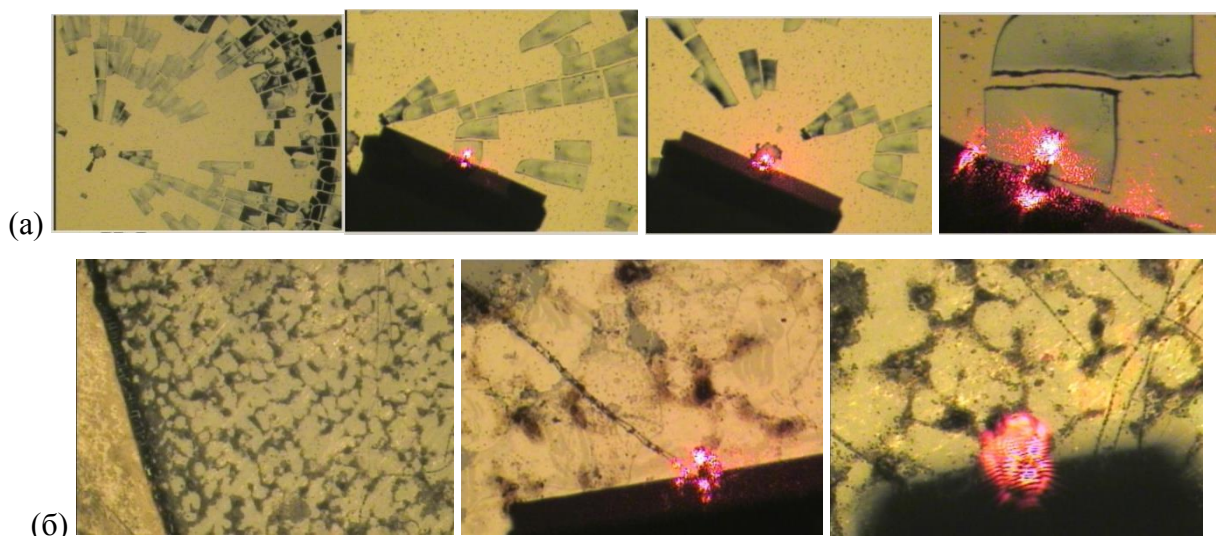


Рисунок 2.10. Изображения МНЖ в оптическом микроскопе: (а) осадок после высыхания МНЖ без магнитного поля; (б) осадок после высыхания МНЖ в магнитном поле.

Различие в морфологии образующейся поверхности при высыхивании МНЖ в магнитном поле можно было наблюдать на стадии испарения магнитного материала в области большей плотности магнитного поля. Как результат, фрагменты при растрескивании капли становились более мелкими, картина растрескивания (рисунок 2.10(б)) была более

фрустрированной в отличие от предыдущего случая. Значительно менялась и шероховатость образующейся поверхности (рисунок 2.11(б)). Наряду с более крупными (в сравнении с предыдущим случаем) агломератами (размер 240 нм) видны отдельные образования с размерами 20-30 нм. Измеренная средняя шероховатость составила существенно большее значение, 11.61 нм. Также можно говорить и об уменьшении размера частиц в агломератах. Таким образом, высушивание в магнитном поле, с одной стороны, приводит к увеличению агломератов, а с другой – повышает общую долю мелких частиц на поверхности. Можно сказать, что процессы агрегации при испарении меняются в магнитном поле как из-за увеличения концентрации магнитных частиц (и агрегатов, и отдельных наночастиц) с усилением взаимодействия между ними в области высокой плотности силовых линий магнитного поля, так и из-за сопутствующих изменений свойств испаряющихся капель, что проявляется в изменении их морфологии.

В АСМ эксперименте в жидких условиях подложку с первично осажденными агрегатами МНЖ сканировали через 10 мин после помещения образца в магнитное поле. Как показали пробные эксперименты, этого времени было достаточно, чтобы исследуемая поверхность полностью покрывалась частицами из МНЖ (рисунок 2.12). Результат АСМ-сканирования в жидких условиях образовавшейся из частиц МНЖ поверхности показан на рисунке 2.11(в). Размер частиц на данном изображении существенно меньше и лежит в диапазоне 14-58 нм. Понижается количество агломератов, которые имеют меньший размер (180 нм). Существенно меньше становится и средняя шероховатость, 0.88 нм, что косвенно свидетельствует о достаточно плотном и равномерном заполнении поверхности частицами МНЖ. Сравнение АСМ-профилей для данного вида образцов и подложки представлено на рисунке 2.13. Средняя шероховатость последней составила 0.18 нм. Следует отметить, что АСМ-данные на рисунке 2.11(в) для жидких условий получены в контактном режиме в отличие от сухих условий, где использован полуконтактный режим. При использовании полуконтактного метода для измерений в жидкости возникают известные трудности, связанные с уменьшением добротности из-за затухания колебаний в среде, а также с определением резонансной частоты на фоне паразитных пиков, возникающих в жидкости [128]. Полученные в данном случае отдельные изображения без паразитных эффектов и с достаточно хорошим разрешением не позволяют проводить точный статистический анализ распределения по размерам наблюдаемых частиц по сравнению с контактными режимами. Тем не менее, в рамках достигнутой точности можно говорить о согласии данных, полученных в двух режимах.

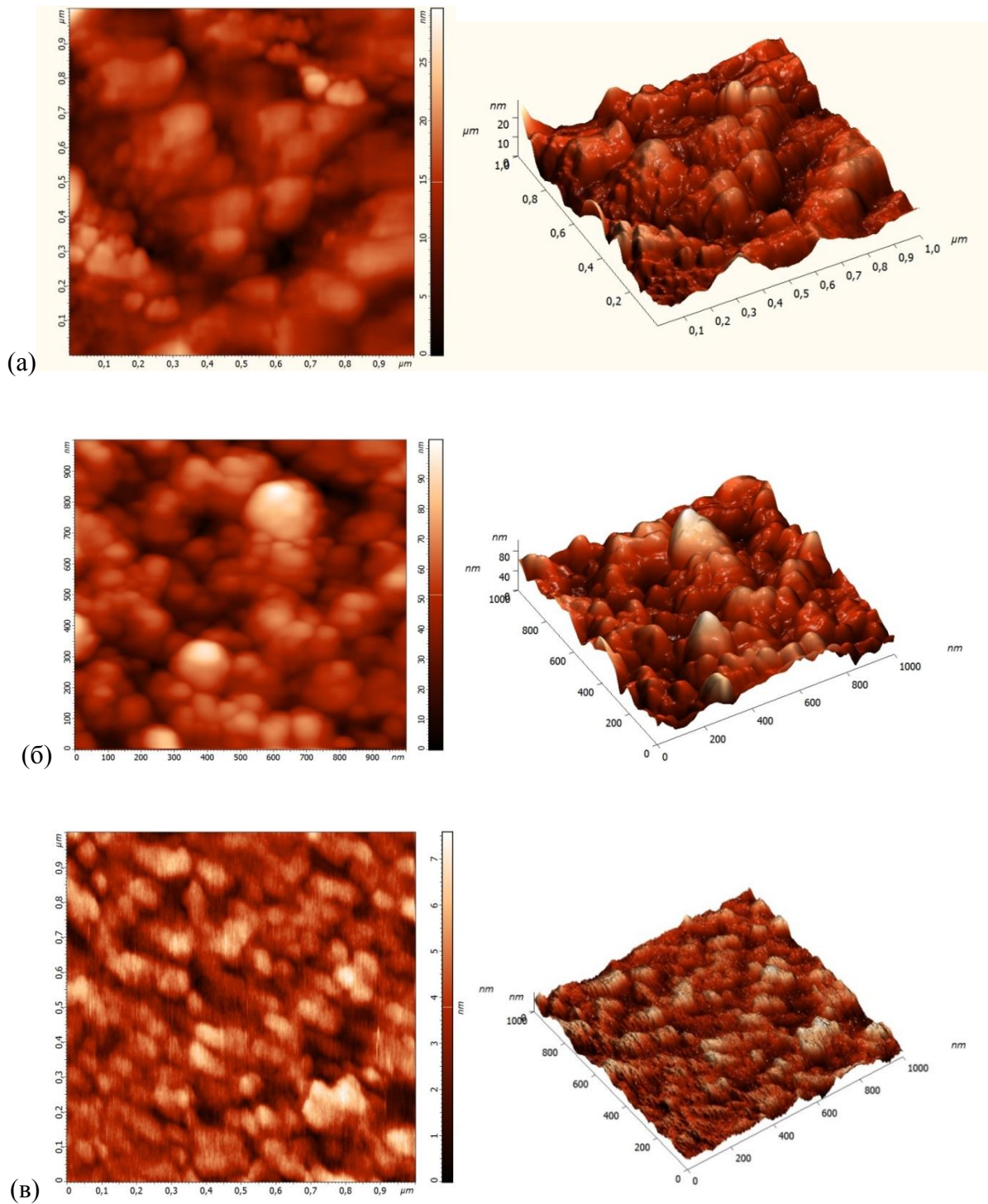


Рисунок 2.11. АСМ-изображения. (а) осадка МНЖ на поликоре, полученного при обычном высушивании (полуконтактный режим сканирования); (б) осадка МНЖ на поверхности свежесколотой слюды, полученного при высушивании в магнитном поле (полуконтактный режим сканирования); (в) частиц МНЖ в жидких условиях при высаживании на поверхности свежесколотой слюды в магнитном поле (контактный режим сканирования).

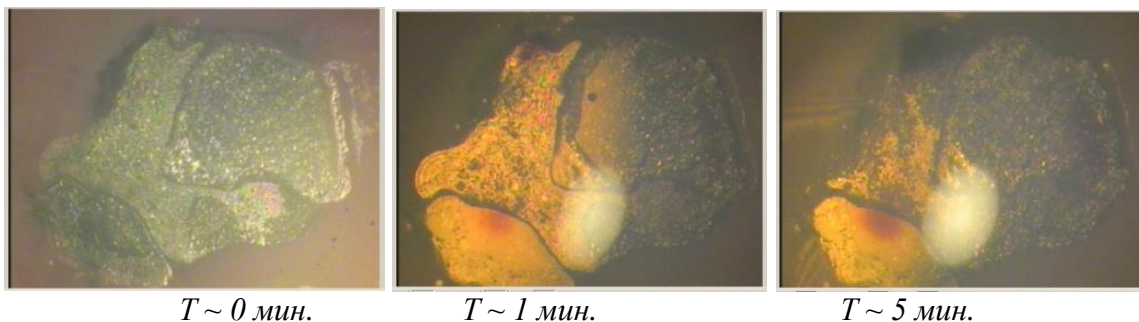


Рисунок 2.12. Процесс собирания частиц магнетита в жидкости в магнитном поле подложки в оптическом микроскопе.

На рисунке 2.12 представлены оптические изображения динамики осаждения частиц во времени в магнитном поле подложки (362 Г). Постепенное образование коричневого пятна на поверхности подложки свидетельствует о концентрировании частиц магнетита в этой области. Видно, что процесс концентрирование и осаждение частиц происходит достаточно быстро, и при АСМ сканировании исследуемая поверхность представляет плотный слой из частиц магнетита, поэтому поверхность подложки не участвует в эксперименте. Как видно из рисунка 2.12, в присутствии магнитного поля частицы заполняют поверхность подложки неравномерно. Поэтому при сканировании МНЖ в жидкой фазе нужно правильно выбрать область, в которой заведомо будут присутствовать интересующие нас частицы магнетита.

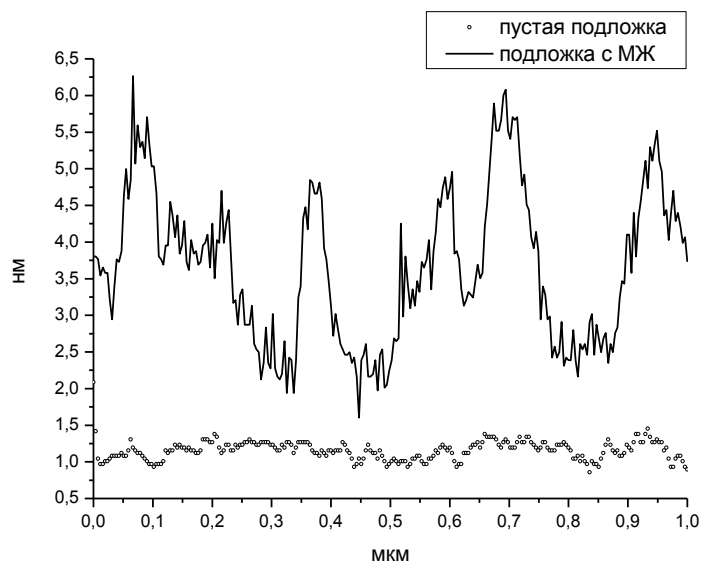


Рисунок 2.13. Сравнение АСМ профилей, измеренных в «жидких условиях», для частиц МНЖ и подложки (свежесколотая слюда).

Гистограммный анализ распределений по размерам частиц, наблюдаемых АСМ, для трех случаев показан на рисунке 2.14. Геометрические параметры для каждой частицы определялись с помощью программного модуля обработки изображений Image Analysis (программы управления микроскопа Nova). Данной программой проводится секущая плоскость $Z=\text{const}$ на заданном расстоянии от базовой плоскости ($Z=0$) образца, при этом каждый объект на поверхности, пересекаемый этой плоскостью интерпретируется как отдельное зерно (в нашем случае это отдельная частица или агрегат), после чего находятся и вычисляются основные геометрические параметры для каждого зерна: площадь зерна, равная площади сечения; объем, максимальный размер, максимальная высота, средняя высота, периметр и т.д. Минимальный размер (~ 10 нм) и ширина бинов (~ 10 нм) выбраны исходя из чувствительности используемых зондов. Принимая во внимание асимметрию полученных распределений, для функции плотности распределения по размерам использовали логнормальное распределение:

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

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

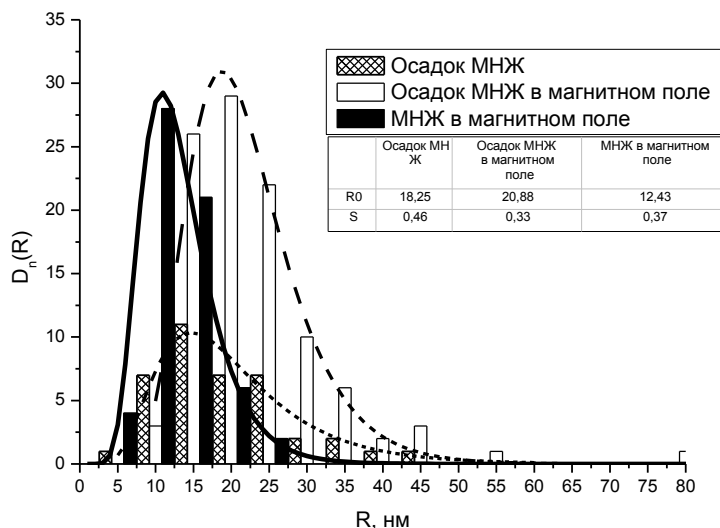


Рисунок 2.14. Гистограммы распределения по размерам агрегатов в МНЖ для трех видов АСМ с аппроксимацией логнормальным распределением (1). В таблице – параметры распределения R_0 и S .

Сравнение с МУРР

Распределение частиц, получаемых в «жидких условиях», хорошо согласуется с размером из ДСР [14], что дает повод ассоциировать высаженные частицы с агрегатами в МНЖ. Сравнение с распределением по размерам для отдельных частиц проводили с использованием кривой МУРР на исходной системе (рисунке 2.15(a)).

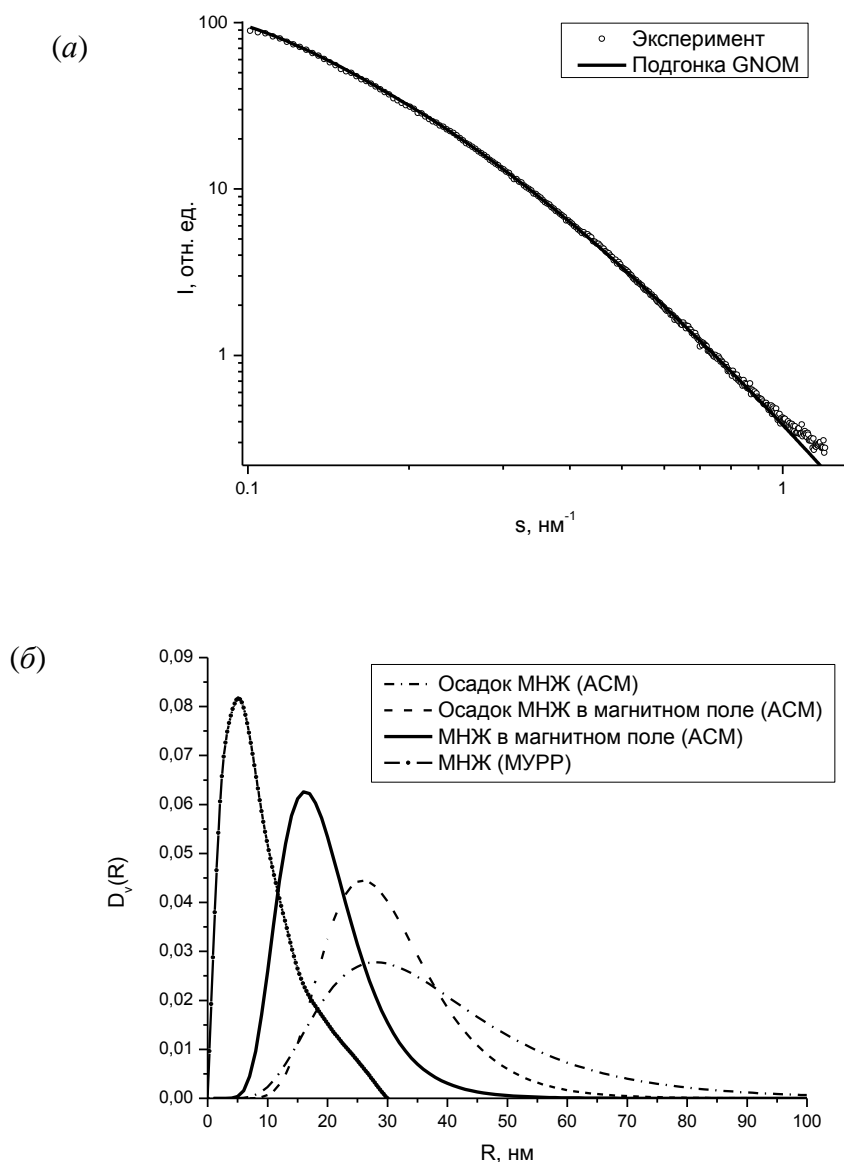


Рисунок 2.15. (а) – экспериментальная кривая МУРР с подгонкой программой GNOM, (б) – распределения по размерам агрегатов в исследуемой МНЖ по данным АСМ и МУРР.

Исходя из нулевого контраста между кислотой в составе частиц МНЖ и водой, кривые МУРР отвечают рассеянию на магнетите [19]. Отсутствие каких-либо особенностей на кривой

рассеяния говорит о сильной полидисперсности частиц в МНЖ. Функцию распределения по размерам из кривой МУРР получили с помощью косвенного Фурье-преобразования (приближение полидисперсных жестких сфер) в виде $D_V(R) = VD_n(R)$, где V – объем частицы радиусом R . На рисунке 2.15(б) нормированная на единицу функция $D_V(R)$ из МУРР сравнивается с аналогичными функциями из АСМ. Основной пик этой функции соответствует отдельным частицам магнетита с характерным радиусом $R = 5$ нм. Наблюдаемый же на ней излом при $R > 15$ нм отражает влияние агрегации на кривую рассеяния. Аналогичное влияние можно видеть при анализе малоуглового рассеяния нейтронов [129] в водных МНЖ, где магнетит стабилизировался двойными слоями монокарбоновых кислот. Из-за большой полидисперсности выделение рассеяния на агрегатах и получение соответствующей функции распределения $D_V(R)$ из МУРР затруднено. Тем не менее, видно, что область влияния агрегатов на $D_V(R)$ из МУРР лежит в районе максимума распределения $D_V(R)$ из жидкостной АСМ, поэтому можно говорить о том, что данные жидкостной АСМ наиболее близко отражают ситуацию по наличию агрегатов в исходной МНЖ.

2.4 Выводы

Все использованные экспериментальные методы согласованно указывают на то, что использование для стабилизации наномангнетита в слабополярных органических МНЖ насыщенных монокарбоновых кислот с длиной цепи от C_{12} до C_{18} приводит к практически идентичным распределениям частиц по размерам с максимумом около 5-6 нанометров. В то же время использование ненасыщенной олеиновой кислоты дает более крупные частицы с более широким распределением по размерам. Это объясняет высокую эффективность применения ОК в качестве стабилизатора: ОК эффективно стабилизирует практически весь наномангнетит (размер до 20 нм), получаемый в реакции конденсации в ходе синтеза, в то время как насыщенные кислоты способны стабилизировать только фракцию мелких частиц (размер менее 10 нм). Такие различия в стабилизирующей эффективности, по-видимому, обусловлены разной упаковкой карбоновых кислот в мономолекулярном слое на поверхности магнетита. Насыщенные кислоты имеют строго линейную форму, в то время как в структуре олеиновой кислоты имеется излом из-за двойной связи в цис-конфигурации. Взаимодействие между молекулами насыщенных кислот, обусловленное ван-дер-Ваальсовыми Н...Н контактами, достаточно слабо. Присутствие двойной связи в структуре олеиновой кислоты позволяет формировать более сильные межмолекулярные взаимодействия, включающие π -системы соседних молекул. Таким образом, показано, что использование насыщенных кислот приводит

к уменьшению среднего размера и более узкому распределению по размерам стабилизируемого магнетита.

В случае биосовместимых МНЖ анализ дифракционных данных показал, что средний размер кристаллитов наночастиц магнетита для концентрированных магнитных наножидкостей составляет 9.54-9.59 нм. Результаты анализа данных МУРР указывает на достаточно близкие функции распределения наночастиц магнетита по размерам. Из сравнивая результатов МУРР с дифракционными данными, можно заключить, что:

(i) максимум распределения по размерам от МУРР соответствует размеру кристаллитов магнетита, полученных из дифракции;

(ii) распределения по размерам частиц из МУРР показывает наличие доли агрегатов (до 60 нм в диаметре) в растворе, но принципиальной разницы в структуре агрегатов для двух типов стабилизаторов (ПАК и ЛК) не наблюдается.

В результате дополнительных АСМ - экспериментов с МНЖ был предложен и проведен анализ функции распределения по размерам для агрегатов (размер свыше 10 нм) в водных магнитных жидкостях с помощью жидкостной атомно-силовой микроскопии. Для высаживания агрегатов из МНЖ на подложку используется магнитное поле. Полученное распределение согласуется в отношении агрегации с данными МУРР, проведенными для исходной МНЖ в объеме в отсутствие внешнего магнитного поля. Показано, что испарение МНЖ в различных условиях для получения осадка при «сухом» АСМ-анализе приводит к сдвигу исследуемых функций распределения в сторону больших размеров агрегатов. Причиной существенной модификации распределений служит дополнительная агрегация частиц при испарении МНЖ. Таким образом, с точки зрения влияния условий АСМ-эксперимента на структуру исследуемой системы, проведение АСМ-анализа МНЖ в жидких условиях с применением внешнего магнитного поля является наиболее «чистым» экспериментом, в отношении характеристики структуры агрегатов в данных коллоидных системах. Использование АСМ в «жидких условиях» подтвердило достоверность результатов интерпретации кривых МУРР.

Исследования данной главы показали необходимость и эффективность комплексного (с использованием различных физических методов, включая рассеяние синхротронного излучения) подхода при анализе структуры МНЖ.

Результаты главы опубликованы в статьях:

Порохова А.В., Авдеев М.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Векаш Л., Аксенов В.Л. *Модуляция размера наномангнетита с покрытием монокарбоновыми кислотами, диспергированного в неполярный растворитель*. Известия вузов. Физика. № 3/2. с. 176-180. (2010).

Аксенов В.Л., Авдеев М.В., Шуленина А.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Rosta L., Garamus V.M., Vekas L. *Рассеяние нейтронов и синхротронного излучения в неполярных магнитных жидкостях*. Кристаллография т. 56, №5, с.848-858 (2011).

Шуленина А.В., Авдеев М.В., Аксенов В.Л., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Хойду, А. Томбац Е. *Исследование структуры биосовместимых магнитных наножидкостей методами рассеяния синхротронного излучения*. Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. №2, с.38-43 (2012).

Шуленина А.В., Авдеев М.В., Беседин С.П., Волков В.В., Хойду А., Томбац Е., Аксенов В.Л. *Распределение по размерам агрегатов наночастиц в водной магнитной жидкости из данных атомно-силовой микроскопии*. Кристаллография, т. 57, №6, с.948-954 (2012).

Глава 3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПО ДАННЫМ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.

В данной главе с помощью малоуглового рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения и дифракции анализируются структурные особенности порошков композиционных магнитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ с предполагаемой структурой «ядро-оболочка» и их агрегатов, а также исследуются магнитные наножидкости на основе этих порошков. Сначала проводится сравнение данных от порошков отдельных компонентов шпинельного типа Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 с целью подтверждения наличия композиционных наночастиц. Определяются характерные размеры частиц: радиус инерции и средний размер области когерентности. Структурные исследования порошков магнитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ дополнены данными малоуглового рассеяния нейтронов и синхротронного излучения. Также рассматривается вопрос об агрегационной составляющей порошков наночастиц. Далее, полученные ранее результаты сопоставляются с данными рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния от МНЖ. Для предотвращения агрегации магнитные наночастицы покрывались биосовместимым стабилизатором, известным как полисорбат-80, который относится к классу малотоксичных и биоразлагаемых ПАВ.

3.1. МУРР на порошках композиционных магнитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ с предполагаемой структурой «ядро-оболочка».

Спектр применения оксидов шпинельного типа MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) достаточно широк и подробно рассматривался на примере частиц магнетита в первой главе настоящей работы. Как отмечалось ранее, для эффективного использования магнитных частиц в медицине они должны быть нетоксичными, иметь контролируемый размер с узким распределением (в идеальном случае быть моодисперсными) в диапазоне до 50 нм, а также быть устойчивыми к агломерации.

Метод синтеза наночастиц MFe_2O_4 из хлоридов металлов в растворах диэтиленгликоля позволяет влиять на время и скорость протекания процессов образования и роста кристаллитов, что в той или иной мере позволяет регулировать размеры конечных частиц и их агрегатов [130, 131, 132, 133]. Важнейшей проблемой является обеспечение стабильности полученных магнитных частиц в течение длительного времени. Один из путей, препятствующих

агломерации, – создание частиц типа «ядро-оболочка», где материал оболочки предотвращает слипание магнитных наночастиц. В ряде случаев оболочка магнитного ядра может не только обеспечивать отталкивание, но и, взаимодействуя с ядром, улучшать магнитные характеристики частиц. С этой целью частицы часто делают многослойными. В результате, частицы типа «ядро-оболочка» имеют ряд преимуществ благодаря тому, что подобная система может выполнять сразу несколько функций одновременно. Подобные наночастицы имеют значительное число приложений в разных областях науки и техники [134]. Недавний синтез магнитных наночастиц со структурой «ядро-оболочка» на основе соединений шпинелей MFe_2O_4 служит примером комбинирования различных специфических свойств магнитных нанокристаллитов и приводит к усилению некоторых важных характеристик наночастиц (например, мощность удельных потерь в магнитной гипертермии и др. [135, 136, 137, 138]) в сравнении с отдельными составляющими (Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$). Физические и химические свойства наночастиц со структурой «ядро-оболочка» строго зависят от их микроструктуры, которые включают структуру «ядра», «оболочки» и их взаимодействие. Наряду с естественным объединением свойств «ядра» и «оболочки» из-за взаимодействия намагниченностей компонентов появляются синергетические эффекты. Таким образом, композиционные наночастицы имеют преимущества по сравнению с простыми однокомпонентными частицами и находят более широкий спектр приложений [20, 21].

Описание структуры обсуждаемых магнитных наночастиц, а также их агрегатов является важной задачей [139, 124, 140], что обусловило исследование структурных характеристик порошков композиционных наночастиц $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ и их агрегатов в сравнении с порошками наночастиц отдельных компонентов Fe- и Co- ферритов.

Исследуемые наночастицы и характеристика

Рассматриваемые в данной главе порошки магнетита, кобальт-феррита и композиционных наночастиц были синтезированы в водных растворах диэтиленгликоля с использованием реакций осаждения. Все стадии синтеза проводились в соответствии с методикой, описанной ранее в работе [141]. В полученных композиционных наночастицах в качестве «ядра» использовался магнетит Fe_3O_4 , который покрывался «оболочкой» $CoFe_2O_4$. Первоначально магнитные наночастицы из каждой реакции были стабилизированы олеиновой кислотой и осаждались центрифугированием. Далее осадок разбавлялся этанолом и снова разделялся на фракции центрифугированием, после чего высушивался на открытом воздухе. Синтез магнитных наночастиц с последующим получением магнитных порошков был выполнен в Институте общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины (Киев, Украина).

Описание структурных характеристик первоначально проводилось с помощью методов малоуглового рассеяния и рентгеновской дифракции. Измерения кривых МУРР выполнены на станции «ДИКСИ» [88] Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Россия) при энергии падающего излучения 7.65 кэВ ($\lambda = 1.62 \text{ \AA}$). Все измерения проводили в геометрии пропускания на идентично приготовленных образцах с использованием двухкоординатного детектора Pilatus3 1M DECTRIS. Для получения экспериментальной кривой в диапазоне векторов рассеяния $q = 0.06 - 4 \text{ нм}^{-1}$ детектор располагался за образцом на двух расстояниях: 500 и 2400 мм. Для калибровки угловой шкалы использовали малоугловое рассеяние от стандартного образца (бегенат серебра), представляющее собой серию эквидистантных пиков с максимальным межплоскостным расстоянием $d_{(001)} = 58.38 \text{ \AA}$. Экспериментальные двумерные картины МУРР интегрировали с помощью программы Fit2D с учетом геометрических искажений типа отклонения плоскости детектора от строгой перпендикулярности к рентгеновскому пучку [113]. Функцию распределения по размерам определяли с помощью программы MIXTURE [106] из дифференциального сечения рассеяния в относительных единицах как функцию модуля вектора рассеяния. Программа MIXTURE основана на прямом моделировании кривой малоуглового рассеяния и позволяет уточнять параметры предполагаемого распределения, задаваемого пользователем.

Результаты

Полученные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния представлены на рисунке 3.1 (а). Во всех случаях они имеют «классический» вид с выраженными областями Гинье (в области предельно малых векторов рассеяния) и Порода (в области больших векторов рассеяния). Рисунок 3.1(а) показывает, что форма кривой рассеяния от порошка композиционных частиц отлична от кривых рассеяния отдельных компонентов. В тоже время общий вид кривых говорит о том, что исследуемые системы не являются монодисперсными, и существенный вклад в рассеяние дает агрегационное состояние порошков. График в координатах Гинье (рисунок 3.1(б)) также свидетельствует о полидисперсности изучаемых частиц. Очевидно, что определить для них линейные зависимости достоверным образом не представляется возможным. При обработке обнаруживаются численные соотношения отдельных наночастиц и их агрегатов. Параметры распределений, полученные в результате моделирования, приведены в таблица 3.1. Следует заметить, что для порошка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ определенный максимум распределения по размерам композиционных частиц почти в два раза меньше, чем для частиц магнетита. Однако, размер агрегатов для порошка магнетита максимальный. При этом большая доля отдельных частиц присутствует в порошке CoFe_2O_4 ,

соответствующих материалу «оболочки» композиционных частиц.

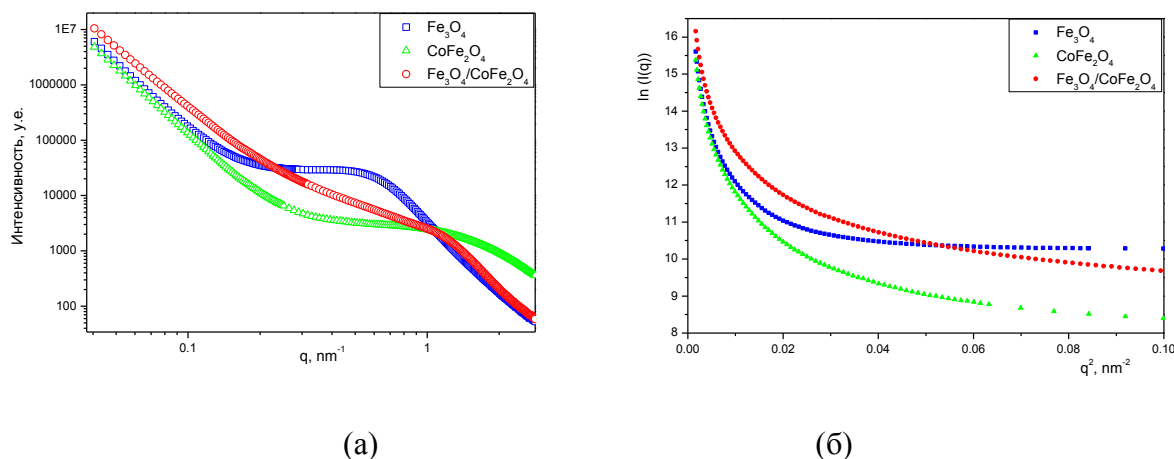


Рисунок 3.1. Экспериментальные кривые МУРР порошков (а) и графики в координатах Гинье (б).

Таблица 3.1. Параметры распределения по размерам для частиц и их агрегатов в исследуемых порошках (сферическое приближение) по результатам анализа кривых малоуглового рассеяния синхротронного излучения.

Образец	Уровень частиц			Уровень агрегатов		
	Объемная доля, %	Диаметр, нм	Дисперсия, нм	Объемная доля, %	Диаметр, нм	Дисперсия, нм
Fe ₃ O ₄	76.1	6.48	0.920	23.9	287.6	28.8
CoFe ₂ O ₄	92.4	2.30	0.235	7.6	135.4	30.4
Fe ₃ O ₄ /CoFe ₂ O ₄	53.0	3.84	0.404	44.0	93.0	6.22

Экспериментальные кривые МУРР на порошках магнитных наночастиц с иллюстрацией результатов обработки представлены на рисунке 3.2. На рисунках 3.2б и 3.2г показаны распределения исследуемых наночастиц по размерам, рассчитанные с помощью программы MIXTURE, где в качестве начального приближения задавали два распределения: Шульца - для полидисперсных наночастиц и Гаусса – для агрегатов, для которых варьировались относительные вклады, точные положения максимумов и ширины распределений (дисперсии). В процессе моделирования предполагалось, что частицы представляют собой жесткие сферы, а агрегаты, присутствующие в исследуемой системе также сферичны, хотя в реальности агрегаты наночастиц обладают фрактальной структурой. Данное предположение сферичности для агрегатов позволяет оценить его максимальный размер. На рисунках 3.2а и 3.2в показаны

соответствующие экспериментальные кривые и кривая подгонки порошка композиционных наночастиц.

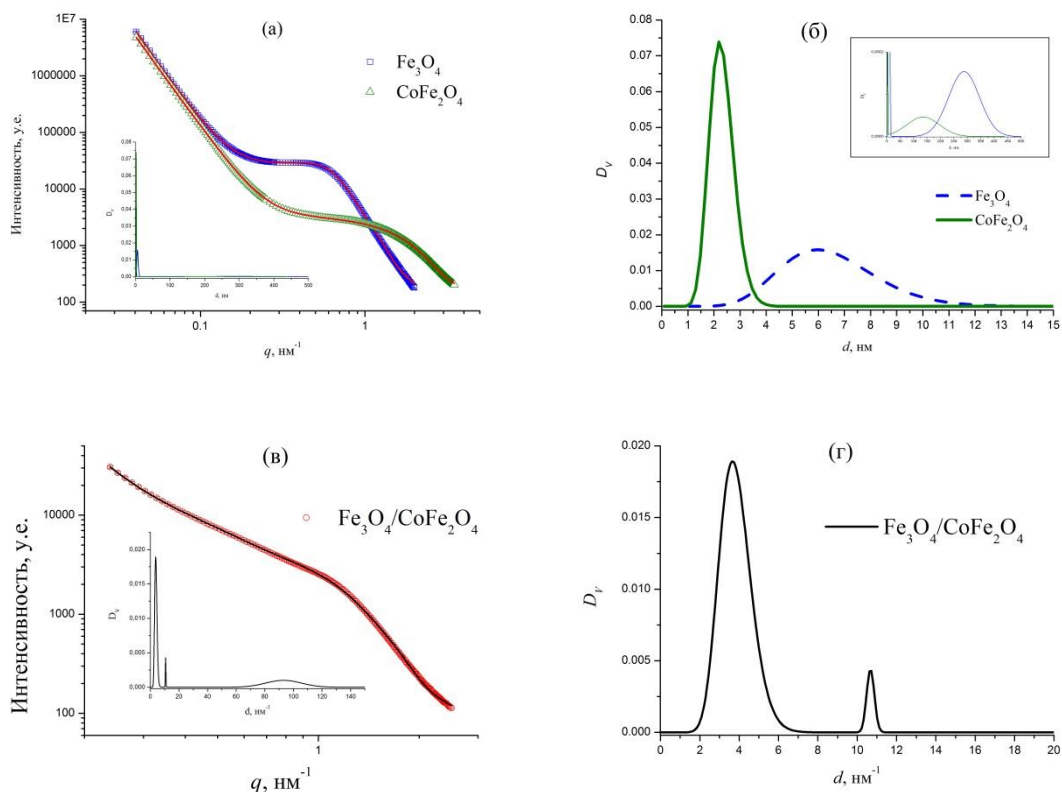


Рисунок 3.2. Экспериментальные кривые МУРР на порошках магнитных наночастиц: (а) однофазные образцы магнетита (квадраты) и кобальт-феррита (треугольники); (в) двухфазный образец со структурой «ядро-оболочка» (круги), (б), (г) – соответствующие распределения по размерам. Сплошная линия на рисунках (а) и (б) отображает расчетную кривую.

Для всех изучаемых порошков обработка кривых дает схожие по характеру распределения. Они состоят их двух ярко выраженных участков, соответствующих малым и большим размерам: четко проявляется относительно узкий максимум в районе $\sim 3-6$ нм и относительно небольшой максимум в области 135 нм (CoFe_2O_4) и 285 нм (Fe_3O_4). Для композиционных частиц обнаруживается еще дополнительный максимум в районе 10-11 нм. Доля агрегатов в порошках магнетита в три раза больше, чем в порошках кобальт-феррита. Композитный порошок характеризуется большой (~ 50 об. %) долей агрегации, что существенно выше в сравнении со случаем отдельных компонентов.

Предполагается, что исследуемые композиционные наночастицы представляют собой структуру «ядро-оболочка». Для того чтобы оценить контраст рассеяния рентгеновских лучей от различных компонентов композиционных наночастиц, были рассчитаны плотности длин

рассеяния частиц Fe_3O_4 $\rho = 3.756 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (для плотности $\rho = 4.9 \text{ г/см}^3$) и для частиц CoFe_2O_4 $\rho = 3.884 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (для плотности $\rho = 5.2 \text{ г/см}^3$). Определенные величины плотности близки по значению, следовательно, контраст между магнетитовым «ядром» и кобальт-ферритовой «оболочкой» незначительный, чтобы зарегистрировать разницу между ними на картине МУРР. Поэтому в данном случае частицы с высокой точностью могут рассматриваться как однородные. Соответственно, изменения в характере рассеяния при переходе от компонентов к композиционным частицам связаны с изменением в распределении по размерам.

Задача исследования данных порошков не ограничивалась малоугловыми экспериментами, и для подтверждения определенных размеров в качестве дополнительного анализа были измерены рентгеновские дифрактограммы на станции «СТМ» Курчатовского источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» [86]. Дифракционная картина регистрировалась с помощью детектора MarCCD165. Полученные двумерные дифрактограммы интегрировались к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием программы Fit2d [113]. Расстояние образец-детектор, ориентацию детектора относительно пучка и угловую зависимость аппаратного уширения уточняли по дифрактограмме порошкообразного стандарта кремния, сертифицированного Национальным Институтом Стандартов и Технологий (NIST, США), с параметром решетки $a = 5.4312 \text{ \AA}$ и средним размером частиц 3 мкм. Длина волны излучения составляла 0.6889 \AA при энергетическом разрешении $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$. Время экспозиции составляло 5 мин.

Для полнопрофильного анализа по методам Ритвельда или Ле Бейля использовали программу Jana2006 [142]. Зарегистрированные дифрактограммы представлены на рисунке 3.4. Число наблюдаемых пиков для каждой фазы ограничено из-за ограничений на угловой диапазон детектора. Уширения брэгговских пиков определяли с помощью программы Fitvuk [143], аппроксимируя каждый пик псевдо-Фойгтовской кривой с коэффициентом смещения $\eta = 0.5$.

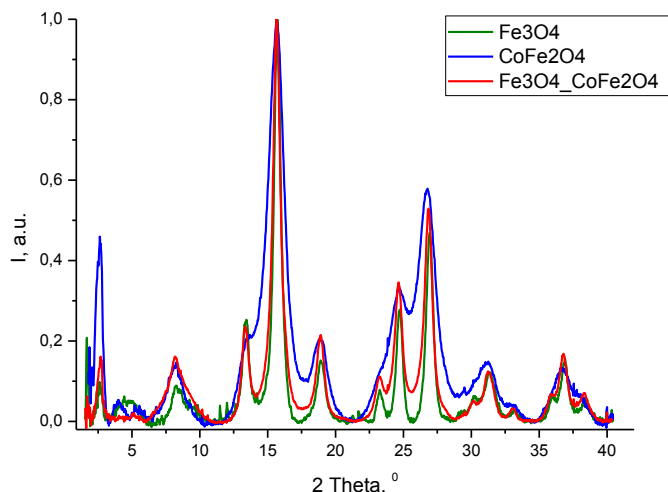


Рисунок 3.3. Дифрактограммы для всех образцов порошков нормированные на максимум интенсивности.

Точный фазовый анализ дифрактограммы образца из композиционных частиц «ядро-оболочка» методом Ритвельда в измеренном угловом диапазоне произвести корректно сложно, т.к. пики фазы магнетита («ядра») практически совпадают с фазой кобальт-феррита («оболочки»). В результате того, что обе фазы имеют одинаковую пространственную группу Fm-3m, близкие значения параметра элементарной ячейки (см. таблицу №3.2) и пики имеют большую ширину (малый размер области когерентного рассеяния), пики обеих фаз неразличимы даже при больших значениях 2θ . Визуально пики не расщепляются, чтобы говорить достоверно о двух фазах. Следовательно, можно лишь оценить ОКР. Тем не менее, наблюдаемые пики можно расценивать как пики одной фазы, оценить для нее параметр решетки и размер ОКР (см. таблицу 3.2). Попытки моделировать данную систему двумя фазами приводят к нестабильности результатов. Наряду с этим наблюдается корреляция определенных средних размеров исследуемых наночастиц из дифракционных данных с данными МУРР.

Таблица 3.2. Результаты рентгенодифракционного эксперимента.

№	Образец	Параметры решетки a , Å	D_s , nm
1	Fe ₃ O ₄	$8.3621 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	7.1 ± 0.1
2	CoFe ₂ O ₄	$8.4190 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	2.6 ± 0.1
3	Fe ₃ O ₄ /CoFe ₂ O ₄	$8.3903 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	6.3 ± 0.1

Проведенные эксперименты по МУРР и дифракции рентгеновских лучей никак не позволяют нам однозначно определить, действительно ли, образец композиционных частиц двухфазный или однофазный (частицы в двухфазном образце представляют собой структуру «ядро-оболочка»). Для решения такой задачи было решено провести дополнительно рентгеновскую дифракцию в другом угловом диапазоне и малоугловое рассеяние нейтронов.

3.2. Сравнение результатов МУРР-исследования наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ с данными рентгеновской дифракции и МУРН.

В настоящем разделе продолжаются структурные исследования порошков композиционных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и их агрегатов в сравнении с порошками наночастиц отдельных компонентов Fe- и Co- ферритов. Для данных порошков определяется фазовый состав и средний размер кристаллитов из данных рентгеновской порошковой дифракции в большем угловом диапазоне. Проводится изучение структуры порошков (включая степень агрегации) с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Полученные результаты сравниваются с данными МУРР.

Исследования кристаллической структуры образцов наноструктурных порошков проводились на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical с излучением Cu K- α линии с использованием фильтра из Ni. Анализ экспериментальных данных осуществлялся с помощью программного пакета 'HighScorePlus', что дало возможность оценить фазовый состав и уточнить структурные характеристики материалов: параметры элементарной ячейки, координаты атомов. Оценка массовой пропорции содержания Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 в структуре «ядро-оболочка» проводилась с помощью программы 'HighScorePlus' в двухкомпонентной моде по методу гомологических пар с учетом коэффициентов RIR (Reference Intensity Ratio), приведенных в базе данных "PDF-2 ICDD". При этом в качестве эталонного образца использовали LaB_6 , стандарт SRM 656b (NIST), измерение которого проводили в ходе отдельного эксперимента.

Эксперименты МУРН были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов ЮМО импульсного реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Россия), используя метод времени пролета. Изотропное дифференциальное сечение единицы объема образца (далее интенсивность рассеяния) получено в виде функции модуля вектора рассеяния. Измерения малоуглового рассеяния проводились при нормальных условиях. Рассеянные на образце нейтроны регистрировались системой двух кольцевых детекторов [144]. Диапазон волновых векторов составил $0.06 - 4 \text{ nm}^{-1}$. Коррекция измеренных кривых рассеяния проводилась путем вычитания

фона и рассеяния на пустой кювете, а приведение интенсивности рассеяния к абсолютным единицам выполнялось с использованием нормировки на ванадиевый стандарт [144].

Данные рентгеновской дифракции для порошков наночастиц Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 , а также порошка комплексных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ со структурой «ядро-оболочка» представлены на рисунке 3.5. В рентгенограммах исследованных образцов наблюдаются уширенные дифракционные пики, которые характерны для наноструктурированных материалов. Спектры сравнительно легко разрешаются как структуры Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 и их смесь в рамках анализа, выполненного методом Ритвельда.

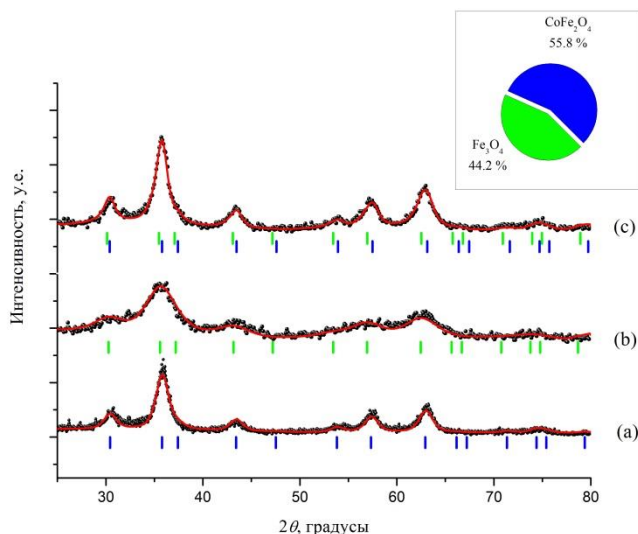


Рисунок 3.4. Экспериментальные рентгенограммы (точки) и аппроксимации (линии) по методу Ритвельда с указанием позиций пиков (вертикальные черточки) для однофазных порошков Fe_3O_4 (а) и CoFe_2O_4 (б) и двухфазного образца со структурой типа «ядро-оболочка» $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (с). На вставке представлена фазовая диаграмма композиционного порошка с указанием весовых процентных долей компонентов в композиционном материале.

Анализ кристаллической структуры был проведен в соответствии с моделью, предложенной в работе [145] (карточка базы данных PDF (ICDD): 98-007-7591) в рамках пространственной группы $Fd-3m$ (№ 227) кубической элементарной ячейки с параметром $a = 8.4455 \text{ \AA}$. Предполагая, что наблюдаемое уширение рентгеновских дифракционных пиков связано преимущественно с близостью размера частиц к верхней границе чувствительности метода (т.е. объем наночастиц совпадает с ОКР), средний размер кристаллитов оценивался в первом приближении по формуле Селякова - Шеррера для D . Поскольку $\Delta D \sim \theta^{-1}$, размер кристаллитов (D_{XRD}) синтезированных наночастиц определяли по полуширине дифракционного максимума (022). Результаты оценки представлены в таблице 3.3. Полученная оценка содержания Fe_3O_4 и

CoFe₂O₄ в структуре «ядро-оболочка» (фазовая диаграмма) представлена на вставке к рисунку 3.5.

Таблица 3.3. Структурные параметры частиц, полученные из анализа данных рентгеновской порошковой дифракции: угловая координата 2θ дифракционного максимума (022); параметр решетки a ; размер кристаллитов наночастиц D_{XRD} ; а также данных МУРН: фрактальные размерности агрегатов D (массовый фрактал) и D_{SURF} (поверхностный фрактал); радиус инерции R_g ; показатель степени p_2 . В скобках указаны погрешности в последних значимых цифрах.

Образец	Рентгеновская дифракция			МУРН		
				Уровень частиц		Уровень агрегатов
	$2\theta, ^\circ$	$a, \text{Å}$	$D_{\text{XRD}}, \text{Å}$	p_2	$R_g, \text{нм}$	D, D_{SURF}
Fe ₃ O ₄	30.429(1)	8.375(6)	39(1)	4.1(1)	2.5(2)	$D = 2.6(7)$
CoFe ₂ O ₄	30.276(1)	8.445(4)	18(1)	–	1.0(1)	$D_{\text{SURF}} = 2.7(2)$
Fe ₃ O ₄ /CoFe ₂ O ₄	30.386(1)	8.404(1)	33(1)	1.7(2)	1.6(3)	$D = 2.9(2)$

Результаты малоуглового рассеяния нейтронов на исследуемых порошках анализируются на рисунке 3.6. Кривые рассеяния представляют характерные зависимости для агрегированных полидисперсных систем. Общий вид кривых МУРН принципиально отличается для наночастиц однофазного и смешанного составов. На рисунке 3.6а представлены кривые МУРН для однофазных порошков магнитных частиц Fe₃O₄ и CoFe₂O₄. Они имеют четко выраженные области степенного поведения, $I(q) \sim q^{-p}$, в области малых значений q , что отвечает рассеянию на относительно больших фрактальных образованиях, и участки, соответствующие так называемой области Гинье в рассеянии на отдельных полидисперсных частицах. Анализ экспериментальных кривых малоуглового рассеяния нейтронов выполнялся при помощи универсальной экспоненциально-степенной зависимости [146]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^3 \left(I_{a_i} e^{-q^2 R_{g_i}^2 / 3} + I_{b_{i+1}} \left(q / \left(\operatorname{erf} \left(\frac{q R_{g_i}}{\sqrt{6}} \right) \right) \right)^{-p_i} e^{-q^2 R_{g_{i+1}}^2 / 3} \right) + I_{b_{kg}}, \quad (1)$$

где R_{g_i} – параметры, аналогичные радиусу инерции i -го масштабного уровня организации; I_a и I_b – коэффициенты подгонки; $I_{b_{kg}}$ – остаточный некогерентный фон.

В случае однофазных образцов магнетита и кобальт-феррита при аппроксимации МУРН кривых (рисунок 3.6а) коэффициенты I_{a1} , I_{a3} и I_{b3} заведомо принимались равными нулю ввиду отсутствия соответствующих участков на кривых из-за ограниченного экспериментального q -диапазона.

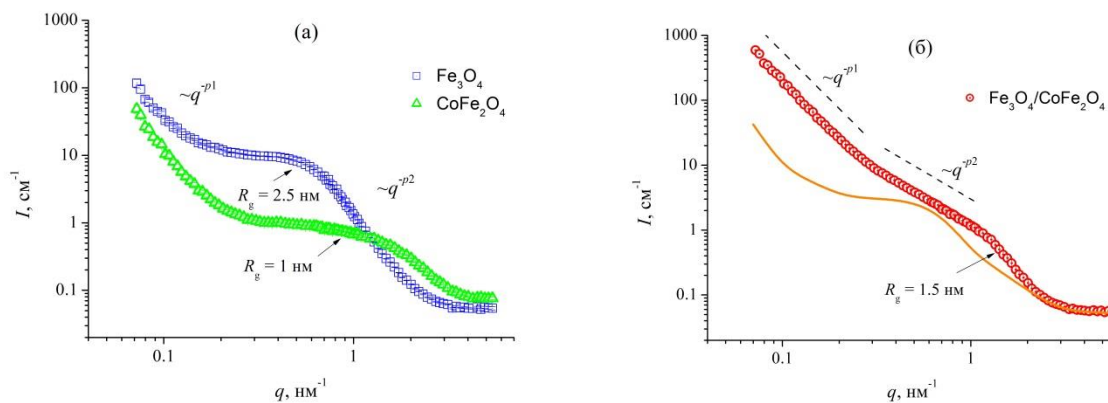


Рисунок 3.5. Экспериментальные кривые МУРН на порошках магнитных наночастиц: (а) однофазные образцы магнетита (квадраты) и кобальт-феррита (треугольники); (б) двухфазный образец со структурой «ядро-оболочка» (круги). Сплошная линия на рисунке (б) отображает суперпозицию экспериментальных данных для однофазных образцов из рисунка (а) с учетом их содержания в композитном материале. Пунктирными линиями изображены степенные зависимости и аппроксимация Гинье с соответствующими радиусами инерции.

Как видно из таблицы 3.3, данные МУРН качественно согласуются с результатами рентгеновской дифракции: экспериментальные значения характерных размеров магнитных частиц из двух методов (D_{XRD} и R_g) сохраняют соотношение между собой. Степенные показатели начальных участков кривых на рисунке 3.6а указывают на наличие значительной агрегации. Однако между агрегацией частиц магнетита и кобальт-феррита можно видеть различие во фрактальном упорядочении. Так, для порошка CoFe_2O_4 наблюдается поверхностный фрактал, в то время как для образца Fe_3O_4 – массовый фрактал (более разупорядоченное состояние). Анализ спектра малоуглового рассеяния нейтронов на предмет агрегации в случае образца магнетита (рисунок 3.6а) является затруднительным из-за приборных ограничений в отношении регистрации рассеяния на малых углах. Вместе с тем можно заметить наличие дополнительной области кривой со степенным спаданием в пределах q -диапазона $0.9 - 1.9 \text{ nm}^{-1}$, соответствующего особенностям рассеяния на поверхности частиц. Показатель степени $p_2 = 4.1 \pm 0.1$ больше показателя Порода для гладких границ ($p_2 = 4$), что свидетельствует о наличии диффузной поверхности у наночастиц [147, 148].

Кривая рассеяния для композиционных магнитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ существенно отличается (рисунок 3.4(б)) от рассмотренных выше кривых рассеяния для компонентов. На ней можно выделить два участка со степенной зависимостью, отвечающие двум уровням структурной организации. Большие агрегаты имеют структуру массового

фрактала с размерностью $D = 2.9 \pm 0.2$, а при уменьшении масштаба фрактальная размерность становится $D_2 = p_2 = 1.7 \pm 0.2$.

Поскольку образец представляет собой порошок агрегированных полидисперсных частиц, а также ввиду того, что нейтронный контраст между «ядром» из магнетита и кобальт-ферритовой «оболочкой» не достаточно высок (плотность длины когерентного рассеяния нейтронов $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rho_{SLD} = 6.97 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \rho_{SLD} = 5.95 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), разрешить модель «ядро-оболочка» прямой подгонкой представляется затруднительным. Тем не менее, образование композитной структуры подтверждается сравнением (рисунок 3.4б) экспериментальной кривой МУРН для частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ с расчетной кривой, соответствующей сумме парциальных кривых рассеяния на отдельных компонентах (рисунок 3.4а) с учетом их относительного содержания в смеси (рисунок 3.3). Можно видеть существенные различия для двух кривых, в частности, экспериментальная интенсивность рассеяния для композиционных частиц превышает во всем диапазоне векторов рассеяния интенсивность рассеяния для модельной смеси.

Сопоставление результатов МУРН с МУРР выявляет сильное сходство между синхротронными и нейтронными данными в области перекрытия, как в отношении экспериментальных кривых, так и в отношении восстановленных из них размеров отдельных наночастиц. Возможные различия из-за разных рассеивающих плотностей для нейтронов и рентгеновских лучей не проявляются из-за недостаточно сильного контраста между компонентами в обоих случаях. Существенным фактором, влияющим на общее рассеяние, является сильное агрегационное состояние порошков. Возможным продолжением исследований по обнаружению прямого эффекта оболочки видится дезагрегация композиционных частиц и помещение их в жидкую среду со стабилизацией и понижением концентрации, что дало бы возможность проведения полноценной вариации нейтронного контраста в системе на основе смесей протонированных и дейтерированных растворителей [19].

3.3. Малоугловое рентгеновское рассеяние в исследовании водных дисперсий наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и их отдельных компонентов.

В данном разделе с помощью МУРР анализируются структурные особенности магнитных наножидкостей (МНЖ), основой для которых служат порошки композиционных магнитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, и их отдельные компоненты с предполагаемой структурой «ядро-оболочка».

Ввиду того что, в настоящее время биосовместимые системы широко исследуются и

применяются на практике для решения различных биомедицинских задач, возникла необходимость продолжить структурный анализ композиционных магнитных наночастиц с предполагаемой структурой «ядро - оболочка» в составе водной МНЖ. Использование воды в качестве растворителя обеспечивает биосовместимость системы. Цели использования водных МНЖ определяются структурными характеристиками, а примеры использования рассматривались в главе 1. В продолжение к работе о структурной характеристике композиционных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ особый интерес представляет анализ подобных частиц непосредственно в составе биосовместимых МНЖ, что и приводится ниже.

Исследуемые системы и характеристика МНЖ

Композиционные частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, а также их отдельные компоненты (CoFe_2O_4 , Fe_3O_4) перед диспергированием в воду для предотвращения коагуляции покрывались неионогенными ПАВ: полисорбатом 80 (Твин-80), полиоксиэтилен(20)сорбитан моноолеатом (М.м. 1308 Да; 20 оксиэтиленовых групп). Концентрации исследуемых жидкостей: $\varphi_m(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-D}_2\text{O}) \approx 0.23$ % об., $\varphi_m(\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}) \approx 0.25$ % об., $\varphi_m(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4\text{-D}_2\text{O}) \approx 0.19$ % об. Стабилизатор Полисорбат 80 относится к классу малотоксичных и биоразлагаемых ПАВ; в последнее время он стал активно использоваться в фармацевтической и пищевой промышленности. Например, в работе [149] сообщается о перспективе применения данного ПАВ в области получения наносфер заданного размера, которые можно использовать в качестве носителей лекарственных средств. Предполагается, что использование полисорбата 80 в качестве стабилизатора частиц в водных магнитных жидкостях, обеспечивает наилучшее взаимодействие с тканями при непосредственном терапевтическом воздействии.

Чтобы обеспечить устойчивость магнитной жидкости как коллоидной системы за счет теплового движением частиц (интенсивность такого движения возрастает с уменьшением размера частиц), размер магнитных частиц в составе исследуемых МНЖ должен остаться в нанометровом диапазоне. При этом частицы не должны быть слишком малы, поскольку при размерах менее 1 - 2 нм они теряют свои магнитные свойства.

Для выявления структурных особенностей рассматриваемых МНЖ были проведены эксперименты по рентгеновской дифракции и МУРР аналогично исследованию исходных порошков композиционных частиц на станции «РСА» и «ДИКСИ» [88] Курчатковского источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (НИЦ «Курчатовский институт») в тех же условиях, при этом образцы магнитных наножидкостей помещались в кварцевые капилляры (диаметр – 1.5 мм, толщина стенок - 10 мкм).

Результаты

Итоги рентгенодифракционного анализа, представлены на рисунке 3.6. Из экспериментальных дифрактограмм (рисунок 3.6 (а)) видно, что, как и ранее, в измерениях дифрактограмм жидкостей, большой вклад вносит рассеяние от стенок капилляра и растворителя - воды. Во всех трех дифрактограммах хорошо идентифицируется фаза металла, даже на фоне такого интенсивного аморфного фона. Зарегистрированные широкие дифракционные пики говорят о том, что минимальный размер кристаллита лежит в нанометровом диапазоне. Оценка величины области ОКР, подсчитанная с учетом аппаратного уширения по формуле Селякова-Шеррера, подтверждает изменение профилей рефлексов, как показано на рисунке 3.6 (б), и составляет: для частиц Fe_3O_4 - $5,05 \pm 1,36$ нм, для частиц $CoFe_2O_4$ – $6,35 \pm 1,09$ нм, для частиц со структурой «ядро – оболочка» $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ – $6,48 \pm 1,03$ нм. Такая высокая погрешность абсолютной величины ОКР обусловлена тем, что этот метод достаточно приближенный с точностью до аппроксимационных функций. Кристаллическая структура частиц в составе МНЖ уточнялась в программе Jana2006 по методу Ритвельда согласно моделям, предложенным в работах [150, 151] в рамках пространственной группы Fd-3m кубической элементарной ячейки с параметрами, указанными в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Результаты рентгенодифракционного эксперимента МНЖ.

№	Образец	Параметры решетки a , Å	D_s , nm
1	Fe_3O_4 _МНЖ	$8.3593 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	5.05 ± 1
2	$CoFe_2O_4$ _МНЖ	$8.3906 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	6.35 ± 1
3	$Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ _МНЖ	$8.3545 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	6.48 ± 1

Сравнивая полученные результаты РД для МНЖ с результатами РД исходных порошков, можно заключить, что при сохранении полидисперсности рассеивающих наночастиц общий порядок величин ОКР остался тот же – до 10 нм в диаметре. Минимальный средний размер в жидкости для частиц феррита кобальта увеличился в два раза, то есть из исходных порошков при диспергировании в среду-носитель пропали совсем мелкие частицы либо на фоне аморфного фона их вклад не поддается регистрации в РД, поскольку известно, что наночастицы с размером менее 2-3 нм в рентгеновской дифракции представляют собой рентгеноаморфное вещество из-за очень широкого профиля рефлексов. Что касается частиц со структурой «ядро-оболочка», то величина ОКР сохранила свои значения. Однозначно разделить вклады в дифракцию от фазы магнетита и феррита кобальта с высокой точностью не удалось из-за близости положения рефлексов, но качественная оценка соотношения фаз проведена (см.

рисунок 3.6 (в)). Изменения размеров крупных частиц и агрегатов, а также проверка наличия в МНЖ очень мелких частиц, позволят описать результаты малоуглового эксперимента.

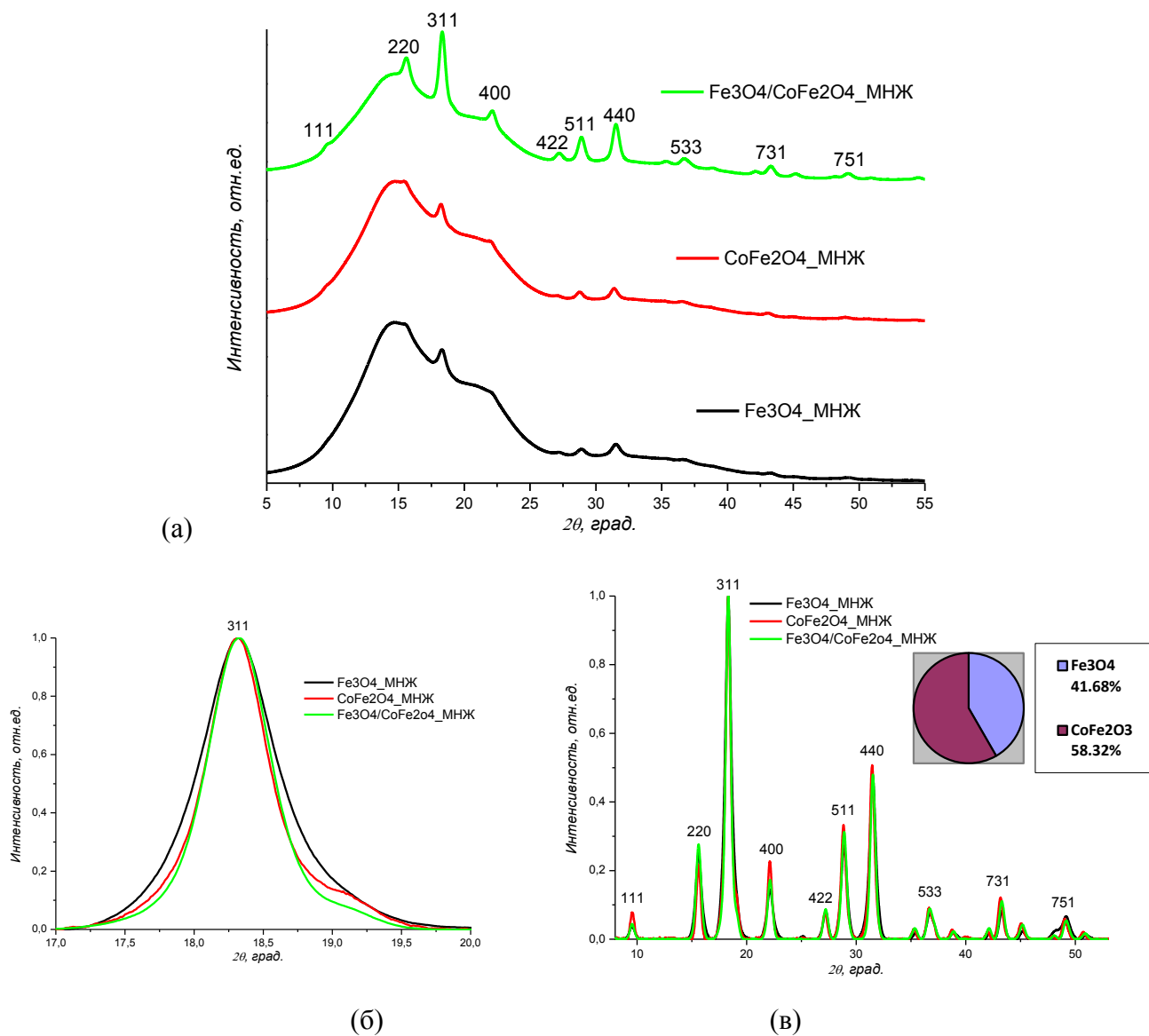


Рисунок 3.6. Результаты рентгенодифракционного эксперимента МНЖ с частицами со структурой «ядро-оболочка»: (а) – экспериментальные дифрактограммы для всех образцов, (б) – сравнение профилей самого интенсивного рефлекса (311) магнитных частиц в МНЖ, (в) - нормированные на максимум интенсивности дифрактограммы МНЖ с учетом вычитания фона (вставка – фазовая диаграмма с указанием весовых процентов долей компонентов для частиц с многослойной структурой «ядро-оболочка» с двумя магнитными материалами с указанием весовых процентных долей компонентов).

На рисунке 3.7. представлены экспериментальные кривые МУРР в области векторов рассеяния $q = 0.05-1.1 \text{ nm}^{-1}$. На графике в координатах Гинье (рисунок 3.7 (б)) отсутствует линейный участок в начальной части кривой малоуглового рассеяния; это говорит о том, что исследуемая жидкость представляет собой сильнополидисперсную систему.

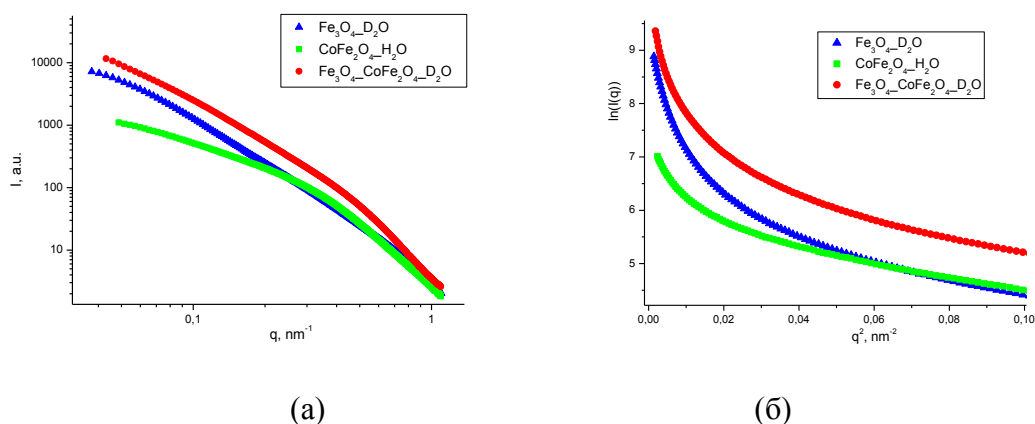


Рисунок 3.7. Экспериментальные кривые МУРР для МНЖ разного состава (а) и соответствующие им графики Гинье (б).

Обработка экспериментальных кривых МУРР была выполнена так же, как и в предыдущем случае, с помощью программного пакета ATSAS, а именно, с использованием программ PRIMUS и MIXTURE [106], которая производит анализ полидисперсности для многокомпонентных систем и моделирует рассеяние от группы наночастиц различных размеров и формы так, чтобы рассчитанное от таких наночастиц рассеяние, наилучшим образом соответствовало экспериментальным данным, варьируя при этом объемные фракции для каждого типа наночастиц. Объем самих фракций находится методом неотрицательных линейных наименьших квадратов. Наилучшее соответствие с экспериментальными данными в нашем случае дали наночастицы с размерными характеристиками, представленными в Таблице 3.5.

Исходя из результатов моделирования с помощью программы MIXTURE, можно сделать вывод, что отдельные наночастицы образуют агрегаты во всех исследуемых образцах магнитных жидкостей. Из таблицы 3.5 также следует, что основная фракция частиц магнетита в МНЖ содержит отдельные наночастицы с диаметром 5.8 нм. Однако МНЖ, содержащие частицы CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ демонстрируют присутствие более крупных отдельных частиц с размерами 9.4 и 9.2 нм, соответственно, которые можно отнести к основным фракциям. Следует отметить, что в МНЖ с кобальт-ферритовыми частицами содержится лишь 5.7% агрегатов размером 38 нм, в то время как для МНЖ с композиционными частицами только 38.4%

составляют отдельные частицы, все остальные рассеивающие объекты - их агрегаты. Из рисунка 3.8, представляющего рассчитанные распределения по размерам, видно, что самое широкое распределение для фракции отдельных частиц принадлежит МНЖ с кобальт-ферритовыми частицами. В общем, для всех кривых вид распределения по размерам практически одинаков: высокий максимум в начале и затянутый правый край, соответствующий образовавшимся агрегатам.

Таблица 3.5. Значения размеров частиц в МНЖ, полученные в результате моделирования с помощью программы MIXTURE.

Образец	Уровень частиц			Уровень агрегатов		
	Объемная доля, %	Диаметр, нм	Дисперсия, нм	Объемная доля, %	Диаметр, нм	Дисперсия, нм
Fe ₃ O ₄ _D ₂ O	52.3	5.8	2.5	29.9 17.9	39.2 14.9	27.8 5.3
CoFe ₂ O ₄ _H ₂ O	94.3	9.4	5.5	5.7	38.0	20.4
CoFe ₂ O ₄ /Fe ₃ O ₄ _D ₂ O	38.4	9.2	3.0	8.7 52.9	74.0 19.7	38.4 14.8

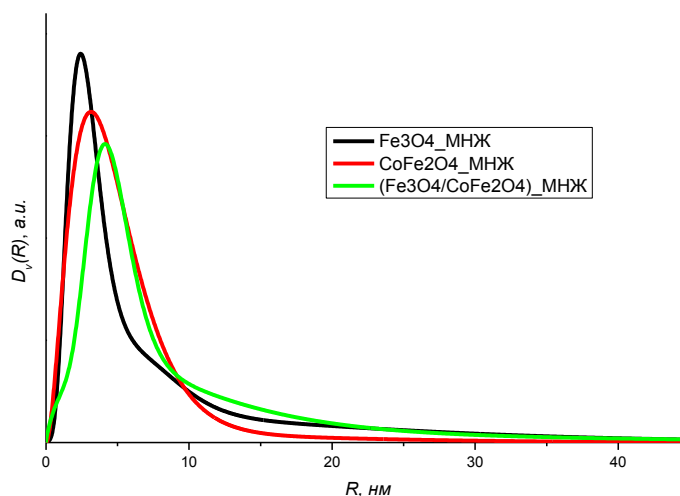


Рисунок 3.8. Восстановленные из МУРР распределения по размерам магнитных наночастиц в исследуемых МНЖ.

Интересно сравнить полученные результаты для МНЖ с результатами анализа МУРР на сухих порошках таких же частиц. На рисунке 3.9. представлено сравнение экспериментальных кривых и полученных из них распределений по размерам. Форма кривых однофазных жидкостей имеет плавный спад, в то время как кривые рассеяния от порошков имеют области выраженного размера, вследствие чего, найденные распределения по размерам для порошков расщепляется на две области: малые размеры – отдельные наночастицы и большие размеры –

агрегаты. Для магнитных жидкостей на основе подобных частиц наблюдается относительно широкое распределение по размерам, без явной области больших агрегатов.

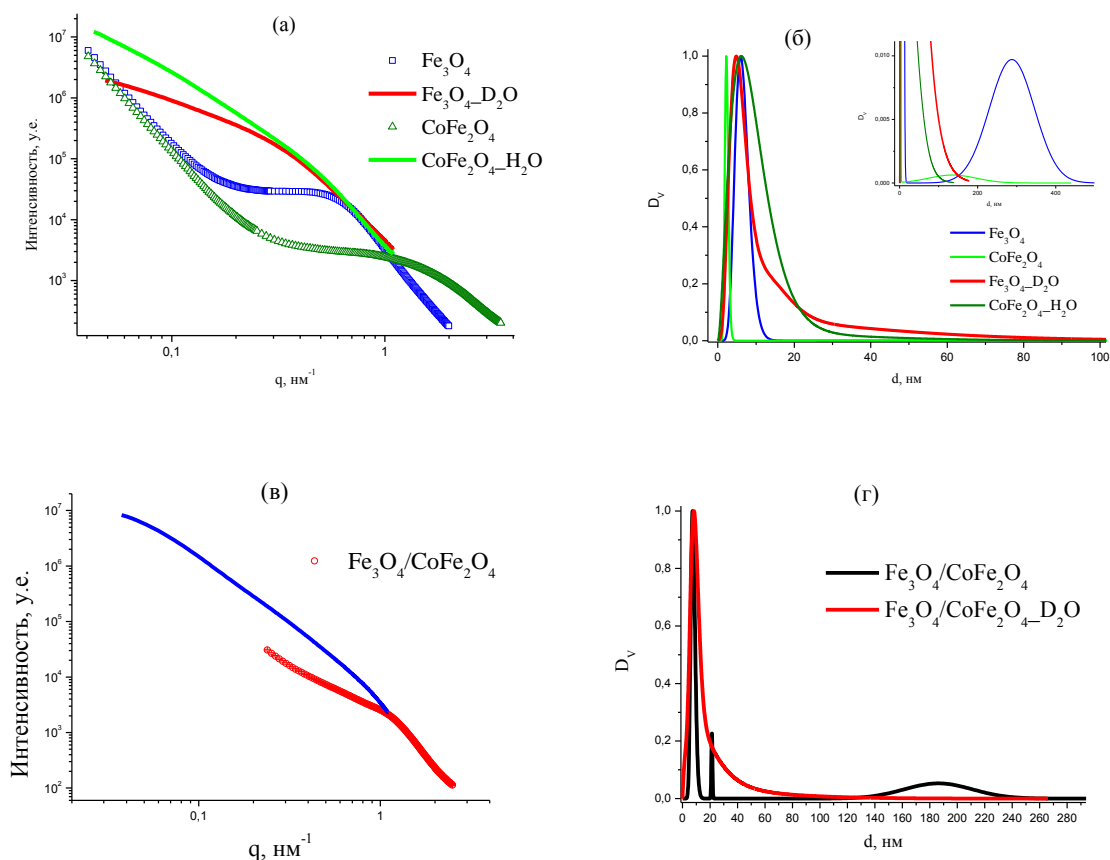


Рисунок 3.9. Экспериментальные кривые МУРР на порошках магнитных наночастиц и магнитных коллоидов на их основе: (а) однофазные образцы магнетита и феррита кобальта; (в) двухфазный образец со структурой «ядро-оболочка», (б), (г)–соответствующие распределения по размерам магнитных частиц.

Сравнивая табличные данные, отмечается одинаковая закономерность для объемных долей порошков магнитных частиц и магнитных жидкостей на их основе. Так, для однофазных порошков феррита кобальта и жидкостей на его основе содержится больше 92% отдельных частиц, одновременно с этим размер отдельных частиц в жидкости увеличился в четыре раза. Такое увеличение размера отдельных частиц, возможно, связано с процедурой стабилизации и диспергирования порошка в воду. Можно предположить, по аналогии с работой [124], что вероятнее всего, структурная организация используемого ПАВ (Полисорбат – 80) определяет наиболее выгодные условия для стабилизации именно такого диапазона размеров магнитных частиц. Анализируя распределения на рисунке 3.9(г), можно заключить, что в жидкости присутствует достаточно широкий набор размеров частиц, однако, в порошке композиционных

частиц имеется четкий пик от агрегатов частиц, отсутствующий в жидкости.

3.4. Выводы

Методом порошковой рентгеновской дифракции установлена кристаллографическая структура порошков и МНЖ образцов магнитных частиц Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Общий вид рентгенограмм (уширения пиков) указывает на достаточно малый размер отдельных частиц во всех образцах (менее 10 нм). Структурные исследования порошков дополнены данными малоуглового рассеяния нейтронов и синхротронного излучения. Показано, что порошки наночастиц представляют собой сильно агрегированные системы со структурой фрактального типа. Получены характерные размеры частиц: радиус инерции и средний размер области когерентности, между которыми наблюдается корреляция.

Из сравнения экспериментальных кривых малоуглового рассеяния на порошке композиционных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и порошках из отдельных компонентов Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 , подтверждено образование композита.

Подводя итог, можно заключить, что анализ кривых МУРР от МНЖ с частицами разного состава показал:

- 1) в МНЖ отсутствуют большие агрегаты;
- 2) средний размер одиночной частицы Fe_3O_4 равный $\approx 5,8$ нм уменьшился лишь на 1 нм по сравнению с однокомпонентным порошком магнетита;
- 3) для однокомпонентной МНЖ с кобальт-ферритовыми частицами и МНЖ с композиционными частицами диаметр одиночных частиц увеличился в 4 и 3 раза, соответственно. Возможно, это связано с наилучшей стабилизацией полисорбатом-80 частиц именно такого размера.
- 4) общий вид определенных распределений по размерам для всех кривых имеет широкое распределение, по сравнению с распределением от порошков таких же частиц.

Результаты главы опубликованы в статье –

Нагорный А.В., Авдеев М.В., Еленич А.В., Солопан С.А., Белоус А.Г., Шуленина А.В., Турченко В.А., Соловьев Д.В., Булавин Л.А., Аксенов В.Л. *Структурные особенности магнитных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ по данным рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования.* №8, с. 3–9 (2018).

Глава 4. АНАЛИЗ АГРЕГАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АНИЗОТРОПНОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.

Агрегационная устойчивость в нормальных условиях и в магнитном поле является важной характеристикой МНЖ. В данном разделе с помощью рентгеновской дифракции и МУРР анализируются структурные особенности, связанные с образованием агрегатов, в магнитных наножидкостях разных типов. В дополнение к предыдущим подходам, которые применялись для МНЖ в нормальных условиях, для описания агрегатов полидисперсных МНЖ предложено использовать анизотропные картины рассеяния МУРР при помещении МНЖ в магнитное поле. Измерения в магнитном поле позволяют частично снять усреднение по ориентациям в картине малоуглового рассеяния и приблизится к реальным условиям использования МНЖ, в том числе в биомедицинских приложениях, а также получить дополнительную оценку размерных параметров агрегатов, присутствующих в растворе.

4.1. Характеризация агрегационного состояния полидисперсных МНЖ в магнитном поле по анизотропии двумерных картин малоуглового рассеяния.

В предыдущих главах определение структурных характеристик (ОКР, размер и форма частиц, наличие агрегатов) проводили в нормальных условиях. В то же время, интерес представляет и описание структуры МНЖ в магнитном поле [152]. Важной характеристикой для МНЖ как в нормальных условиях, так и в магнитном поле является агрегационная устойчивость. В одних случаях контролируемое образование цепочечных агрегатов и их ориентирование вдоль силовых линий обуславливает изменение макроскопических свойств МНЖ. В других случаях, наличие агрегатов в МНЖ является паразитным фактором, который ухудшает первоначальные транспортные или механические задачи, возлагаемые на МНЖ, и одновременно увеличивает вероятность выпадения в осадок частиц в магнитном коллоиде. Так, образование субмикронных кластеров в биологических средах в организмах может быть причиной побочных эффектов (сложность выведения, возможность образования тромбов и др.) в биомедицинских приложениях МНЖ. В биосовместимых системах в идеале при приложении магнитного поля не должно происходить значительных изменений характеристик, а при снятии внешнего магнитного поля структура жидкости должна возвращаться в исходное состояние. До сих пор синтез монодисперсных биосовместимых МНЖ для комплексных исследований является сложной задачей (см. главу 1). На сегодняшний день достаточно концентрированные и устойчивые биосовместимые МНЖ представляют собой сильнополидисперсные системы. В

связи с этим, вероятность наличия агрегатов практически во всех МНЖ очень высока. Поэтому, описание структуры агрегатов, их преобразования в магнитном поле, а также регулирование агрегационной устойчивостью является актуальной задачей.

Магнитное диполь-дипольное взаимодействие между частицами в МНЖ обычно подавляется различными покрытиями магнитных наночастиц. Если дипольное взаимодействие достаточно сильное и конкурирует с тепловыми флуктуациями (броуновское движение), с термодинамической точки зрения в системе выгодно образование спонтанной равновесной агрегации (самоорганизация) частиц. Появляющиеся в МНЖ агрегаты могут иметь самые разные формы, начиная от простых сферических агрегатов и заканчивая разветвленными массивными или поверхностными фракталами. Образование цепочечных агрегатов частиц, характеризующихся сильной анизотропией формы, является значительным эффектом в физике МНЖ. Многообразие возможных сценариев поведения таких агрегатов, регулируемых внешним магнитным полем, в МНЖ (ориентация и рост цепочки, взаимодействие цепочек, образование вторичных структур, таких как пучки или гексагональные столбцы, а также трехмерные коллоидные кристаллы) зависит от уровня взаимодействия частиц, концентрации частиц и цепей, а также от величины напряженности магнитного поля. Анизотропные агрегаты, частично или полностью ориентированные вдоль поля, дают специфический анизотропный вклад в двумерные картины рассеяния, что хорошо наблюдается в методах МУРР (например, [153–161]), МУРН (например, [162–164]) и рассеяние света [165, 166]. Однако, детальный анализ таких агрегатов в большинстве случаев сталкивается с трудностями из-за полидисперсности частиц, а также из-за возможного присутствия и роста неравновесной коллоидной агрегации.

Так, при помещении в магнитное поле водных МНЖ с двойной стабилизацией ПАВ формируются вытянутые агрегаты [167, 168]. Эффект агрегации, стимулируемый магнитным полем в неионных МНЖ на водной основе, наблюдался в работе [167] с помощью МУРН, который позволил обнаружить образование вытянутых цепочечных агрегатов. Однако, рост таких агрегатов (преимущественно увеличение длины цепей) продолжается даже после выключения магнитного поля, приложенного в течение сравнительно короткого времени (от нескольких минут до 3 часов), до значений более 400 нм для неразбавленных образцов (концентрация магнитных частиц $c_m = 6.5$ об.%) и 50 нм для разбавленного образца ($c_m = 2$ об.%); радиус отдельной частицы при этом составлял 5 нм. Это говорит о том, что в данных системах агрегация в магнитном поле – в целом неравновесный процесс. Вместе с тем, диполь-дипольное взаимодействие инициирует на уровне агрегации процессы, сходные с теми, что имеют место для частиц в органических МНЖ с равновесными цепочечными агрегатами. Как результат, появляется и растет анизотропия рассеяния. Также интересным наблюдением является тот

факт, что влияние магнитной структуры жидкостей на рассеяние на фоне эффектов агрегации было незаметным, т.е. анизотропные агрегаты обладают довольно малым суммарным магнитным моментом.

Рассмотрим анизотропные агрегаты в полидисперсных МНЖ с достаточно низкой концентрацией частиц, взаимодействующих только по диполь-дипольному механизму. Такие системы можно рассматривать с хорошим приближением как термодинамически равновесные, для которых теория дипольных жидкостей предсказывает [169, 170] образование сравнительно небольших и устойчивых цепочечных агрегатов даже в отсутствие внешнего магнитного поля. При помещении МНЖ в умеренные магнитные поля данные агрегаты ориентируются вдоль поля без нарушения равновесия. Данный эффект может быть использован для характеристики структуры агрегатов путем анализа анизотропных двумерных карт рассеяния МУРР. Применение рентгеновских лучей для этой цели определяется двумя факторами, которые упрощают интерпретацию данных с сравнением с МУРН. Во-первых, стабилизационный слой вокруг частиц не регистрируется в МУРР из-за отсутствия контраста с растворителем, поэтому магнитные ядра всех частиц можно рассматривать как квазисферические частицы (по сравнению с более сложной структурой оболочек в случае применения МУРН). Во-вторых, отсутствует магнитное рассеяние (как в МУРН), которое также становится анизотропным в магнитных полях и, таким образом, конкурирует с эффектом ориентации.

Для прояснения возможностей обозначенного подхода на станции «ДИКСИ» Курчатовского источника СИ (НИЦ «Курчатовский институт», Москва) были исследованы [171] высокоустойчивые (во времени и во внешнем магнитном поле) МНЖ на органических основах и воде с разными типами магнитных частиц и стабилизацией, включая образцы: MF1 ($c_m=0.8$ об.% магнетита, покрытого двойным слоем олеата натрия в воде), MF2 ($c_m=1.5$ об.% магнетита, покрытого одиночным слоем олеиновой кислотой в декалине), MF3 ($c_m=0.5$ об.% кобальта, покрытого одиночным слоем олеиновой кислотой в толуоле). Измерения проводились при комнатной температуре в специализированной магнитной ячейке (рисунок 4.1).

Влияние внешнего магнитного поля на экспериментальные двумерные картины МУРР от изучаемых МНЖ проиллюстрировано на рисунке 4.2. Первоначально изотропные по радиальному углу φ в плоскости детектора (q_x, q_y) двумерные картины рассеяния для всех МНЖ в состоянии «без поля» становятся анизотропными в состоянии «в поле». Одномерные кривые МУРР (рисунок 4.3) получены усреднением изотропных картин по углу φ . Отсутствие пиков на кривой МУРР, типичных для форм-фактора частиц с формой близкой к сферической, указывает на то, что происходит сглаживание из-за высокой полидисперсности частиц. Существует значительное различие в кривых МУРР для различных образцов, которое определяется разной организацией агрегатов, как это следует из сравнения (см. вставку к

рисунку 4.3) функций распределения по расстояниям $p(r)$, полученных с помощью процедуры косвенного Фурье-преобразования [102]. Несмотря на минимальное взаимодействие частиц, образец MF1 характеризуется сильной агрегацией (размер 20 нм), что согласуется с предыдущими экспериментами МУРН для подобных образцов [173]. Кривая рассеяния на образце MF2 близка к случаю независимых неагрегированных частиц с некоторой полидисперсностью, многократно наблюдавшемуся в предыдущих экспериментах МУРР и МУРН [19]. Небольшое «затягивание» (область размеров около 20 нм) на правом краю функции $p(r)$ указывает на некоторую агрегацию, которая, однако, значительно меньше по сравнению с предыдущим случаем.

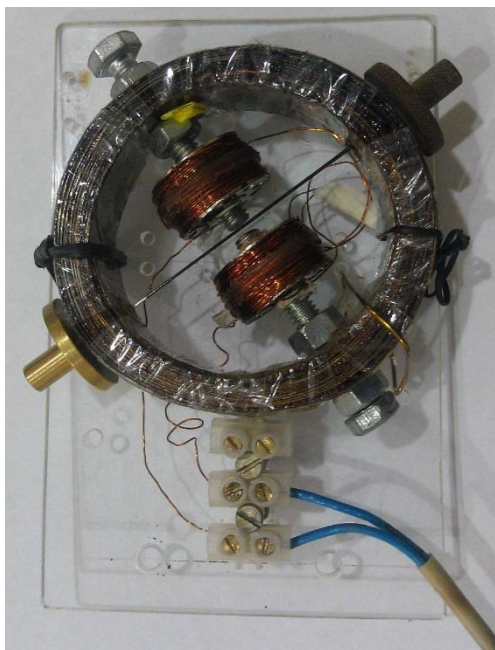


Рисунок 4.1. Специализированная магнитная ячейка для МУРР на МНЖ во внешнем магнитном поле. Однородное внешнее магнитное поле (напряженность до 0.2 Тл) индуцируется на помещаемом в центре капилляре с образцом (толщина 0.7 мм) посредством пропускания тока через дипольные электрические катушки. Щель между катушками составляет 2 мм. Ячейка располагается перпендикулярно пучку СИ. Поле направлено перпендикулярно пучку СИ.

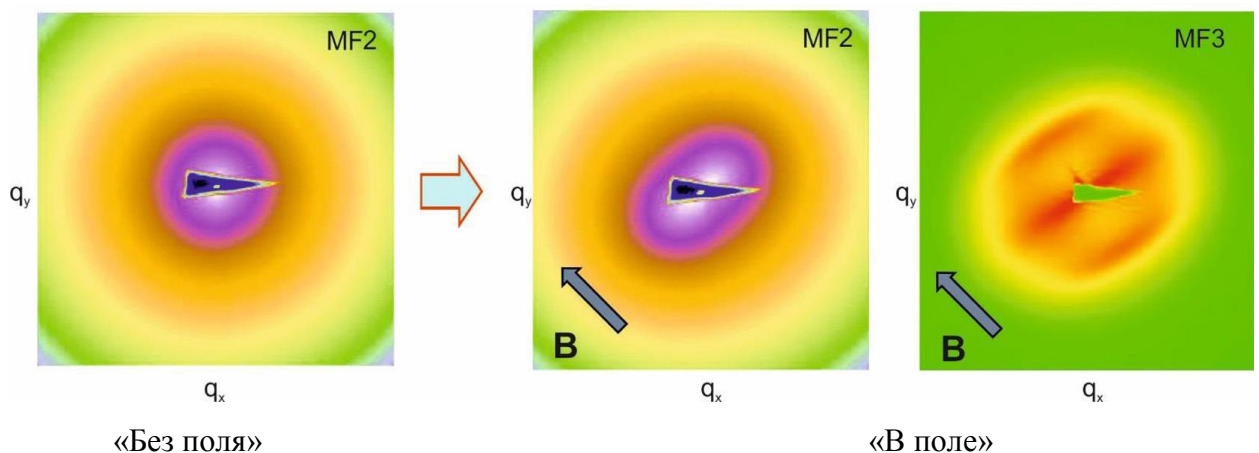


Рисунок 4.2. Иллюстрация эволюции экспериментальных двумерных картин рассеяния МУРР (логарифмическая шкала) во внешнем магнитном поле для МНЖ с разным взаимодействием частиц. Все картины рассеяния подобны для состояния «без поля»; для иллюстрации показан только случай MF2. Карты рассеяния для состояния «В поле» в случае MF2 и MF1 схожи; для примера приведена карта рассеяния для MF2.

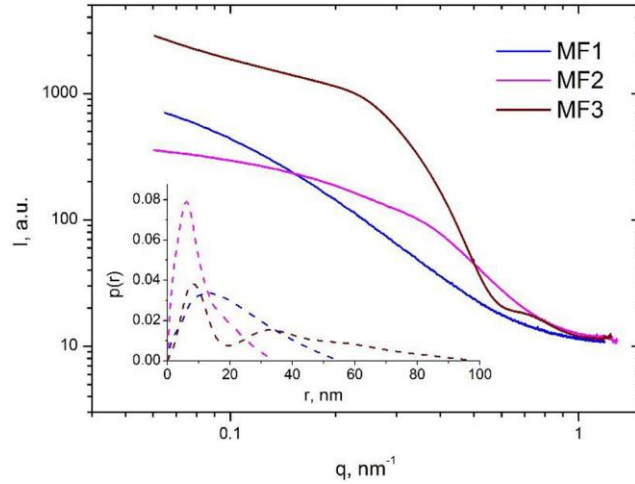


Рисунок. 4.3. Экспериментальные кривые МУРР для всех образцов после усреднения по углу φ изотропных картин рассеяния, соответствующих состоянию «без поля». На вставке показаны функции распределения по расстояниям, полученные из экспериментальных кривых с помощью косвенного Фурье-преобразования.

Восстановленная из экспериментальной кривой рассеяния на образце MF3 функция $p(r)$, сильно отличается от двух других образцов. Вместе с наличием агрегации (размер до 100 нм) существуют модуляции, которые указывают на то, что происходит структурирование внутри агрегатов. Последующий анализ анизотропных двумерных картин рассеяния позволяет сделать вывод о природе обнаруженных агрегатов в ненамагниченных МНЖ.

Степень анизотропии в рассеянии от МНЖ при приложении магнитного поля анализировалась при рассмотрении эволюции так называемых φ -срезов – зависимостей интенсивности от радиального угла φ при постоянном модуле вектора рассеяния q (рисунок 4.4а, б). В качестве числовой характеристики данного эффекта вводился параметр анизотропии P , основанный на периодическом поведении φ -срезов, в виде отношения:

$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\text{mean}}} \quad (4.1)$$

где I_{\max} и I_{\min} - интенсивности в минимумах и максимумах φ -среза соответственно, а I_{mean} - средняя интенсивность во всем диапазоне φ . Этот параметр соответствует зависимости Ланжевеновского типа (рисунок 4.4в) относительно роста напряженности внешнего магнитного поля B :

$$P(B) = P_{\max} \left(\coth \frac{B}{W} - \frac{W}{B} \right) \quad (4.2)$$

где P_{\max} – максимальное значение P при насыщении, а $W = (MB/kT)$ - параметр Ланжевена. Полученные параметры уравнения (4.2) для исследуемых МНЖ приведены в подписи к

рисунку 4.4.

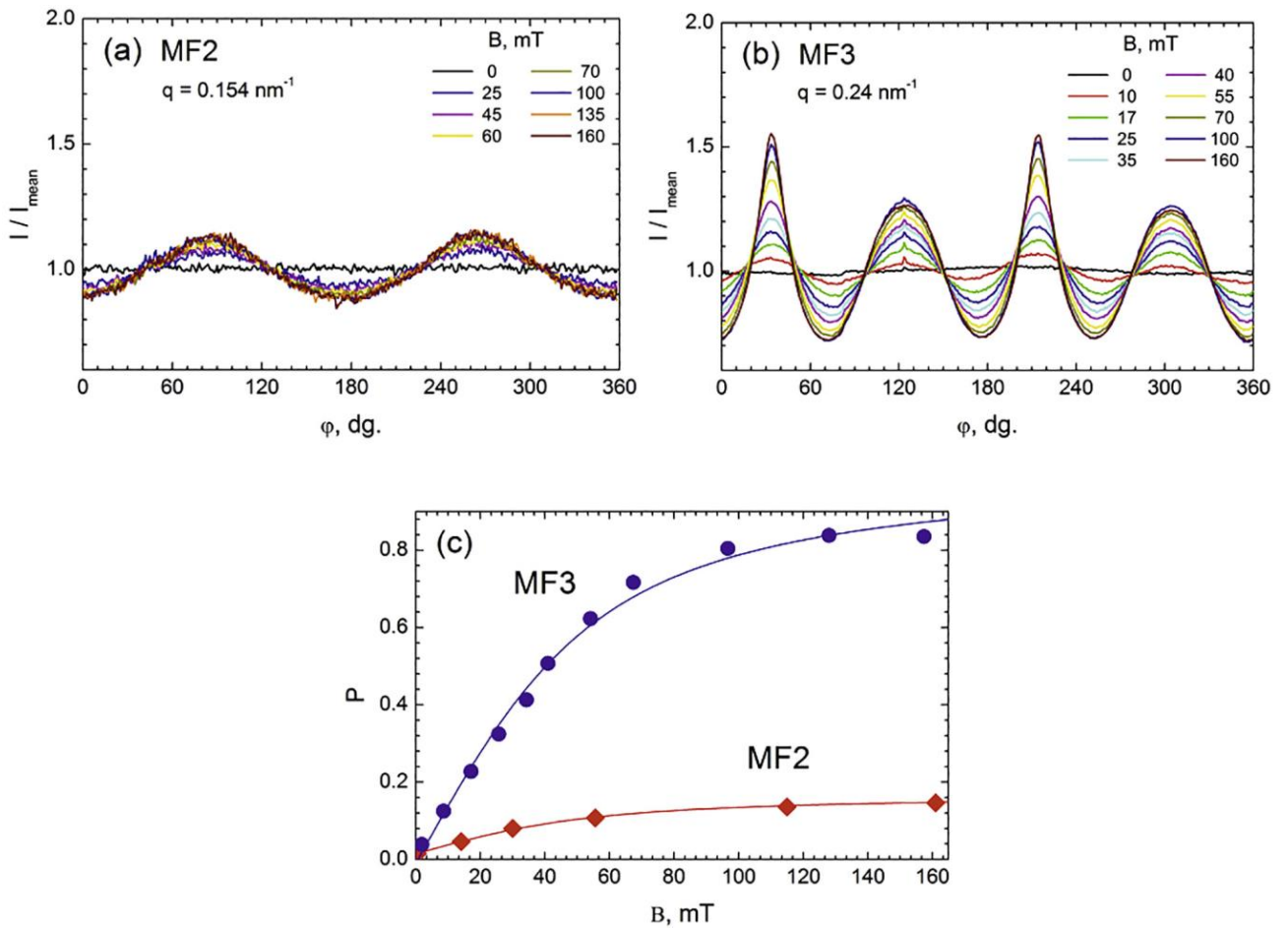


Рисунок 4.4. Эволюция φ -срезов в двумерных картинах рассеяния (интенсивность рассеяния как функции радиального угла φ при фиксированном q) для МНЖ MF2 (a) и MF3 (b) со слабым и сильным взаимодействием частиц, соответственно, при возрастании напряженности внешнего магнитного поля. Для удобного сравнения срезов при различных значениях B данные поделены на среднюю интенсивность среза. (c) Параметр анизотропии как функции внешней напряженности магнитного поля для рассматриваемых МНЖ. Линии соответствуют наилучшей подгонке согласно формуле (4.2); параметры принимают следующие значения: $P_{\text{max}} = 0.15 \pm 0.05$, $W = (9 \pm 2) \text{ mT}$ (MF2); $P_{\text{max}} = 1.02 \pm 0.03$, $W = (23 \pm 1) \text{ mT}$ (MF3).

Ланжевеновский характер зависимостей $P(B)$ на рисунке 4.4в соответствует парамагнитному поведению исследуемых МНЖ, которое, наряду с одиночными магнитными наночастицами в отношении ориентации магнитных моментов, также может быть распространено и на анизотропные агрегаты в отношении их ориентации вдоль магнитного поля. Для всех исследуемых образцов зависимости $P(B)$ приближаются к насыщению уже при напряженности магнитного поля чуть выше 100 мТл, т.е. при существенно меньших значениях, чем те, которые соответствуют расчетному магнитному насыщению МНЖ из-за ориентации отдельных магнитных частиц ($\sim 1 \text{ Тл}$). Соответственно, это говорит о наличии большего магнитного момента, чем у отдельных частиц, который соответствует агрегационному

состоянию. Среди трех жидкостей максимальный параметр анизотропии P_{max} определен для MF3, что коррелирует с более сильным притяжением наночастиц Co и образованием длинных цепочечных агрегатов в MF3 по сравнению с MF1 и MF2. Очень важно, что значения P при фиксированном значении B не показывает изменений во времени. Это означает, что агрегаты во всех образцах устойчивы и не изменяются в магнитном поле. Таким образом, наблюдаемая анизотропия рассеяния связана с вытяженными формами агрегатов, и единственный процесс, происходящий в данных магнитных коллоидах при помещении их во внешнее магнитное поле, - это преимущественное ориентирование агрегатов по полю.

Количественные оценки были сделаны в предположении, что предпочтительным типом агрегации являются равновесные цепочки. Достаточно малая концентрация частиц в растворах позволяет полагать, что цепочки не взаимодействуют друг с другом. В поле насыщения все цепочки частиц ориентированы вдоль поля.

В случае, когда агрегаты образованы моодисперсными частицами, структурный фактор рассеяния, отвечающий за анизотропию, соответствует ориентированным невзаимодействующим цепочкам частиц N_{agg} . Интенсивность двумерного рассеяния от таких цепочек принимает вид:

$$I(\vec{q}) = nV^2(\Delta\rho)^2 F_{sphere}^2(q) S(\vec{q}) \quad (4.3)$$

где n - общая плотность частиц в растворе, V - объем частиц, а $\Delta\rho$ - контраст рассеяния (разность плотностей длин рассеяния частиц и растворителя), который определяется рассеянием магнитного ядра в частицах [19]; F_{sphere}^2 - форм-фактор сферической частицы (магнитное ядро); $S(\vec{q})$ - структурный фактор цепочки:

$$S(\vec{q}) = [1 - (\cos \vec{q}\vec{e}lN)] / [1 - (\cos \vec{q}\vec{e}l)] = [1 - (\cos(\vec{q}lN \cos\varphi))] / [1 - (\cos(\vec{q}\vec{e}l \cos\varphi)] \quad (4.4)$$

Здесь \vec{e} - единичный вектор вдоль цепочки, а l - расстояние между соседними центрами частиц в цепочке. Последний параметр отличается от диаметра наночастиц магнетита на двойную толщину оболочки ПАВ. Учет полидисперсности частиц в интенсивности рассеяния от коррелированных частиц является нетривиальной задачей. Для полидисперсных систем с изотропно взаимодействующими частицами существует несколько хорошо себя зарекомендованных приближений для усредненного по ориентации структурного фактора $S(q) = \langle S(\vec{q}) \rangle_{\Omega}$ [174]. Общее описание анизотропного взаимодействия полидисперсных частиц в растворах представляется крайне сложной расчетной задачей. До сих пор структурные корреляции в полидисперсных дипольных МНЖ рассматривались только в бимодальном приближении [175]. Здесь, для учета влияния структурного фактора в рассеянии на цепочечных агрегатах было предложено следующее приближение: частицы брались полидисперсными в расчетах изотропного форм-фактора, а структурный фактор рассматривается в моодисперсном

приближении с некоторой характеристической корреляционной длиной l . Таким образом, формула (4.3) преобразуется в:

$$I(\vec{q}) = n(\Delta\rho)^2 \langle V^2 F_{sphere}^2(q) \rangle S(\vec{q}) \quad (4.5)$$

Скобки $\langle \rangle$ обозначают усреднение по некоторой функции распределения частиц по размерам $D_n(R)$, для которой использовали типичный [19] логнормальный вид:

$$D_n(R) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \right) \exp\left(-\frac{\ln^2(R/R_0)}{2\sigma^2} \right) \quad (4.6)$$

с характерными параметрами R_0 и σ , определяющими наиболее вероятный радиус частицы и ширину распределения соответственно. Как и в (4.3), в выражении (4.5) имеем дело с разделенными форм- и структурными факторами, что существенно упрощает вычисления и позволяет проводить качественное сравнение расчетных и экспериментальных данных. Следует отметить, что в модельных расчетах средней интенсивности рассеяния учитывался температурный фактор разориентации цепочек частиц в магнитном поле в соответствии с распределением по энергиям (распределение Больцмана).

Оказалось, что разработанная модель хорошо работает только для органических МНЖ с одиночным стабилизационным слоем ПАВ вокруг магнитных частиц (MF2 и MF3), где отсутствует неравновесная коллоидная агрегация [19]. В этих случаях сравнение экспериментальных и модельных кривых рассеяния проводилось с использованием q -сечений функции $I(\vec{q})$ вдоль двух направлений в плоскости детектора (q_x, q_y) – параллельно ($\varphi = 0$) и перпендикулярно ($\varphi = \pi/2$) направлению напряженности магнитного поля (рисунок 4.5). Во втором типе сечения нет корреляций между частицами, и, согласно (4.4), $S_{\perp}(\vec{q}) = 1$. Исходя из (4.5) интенсивность рассеяния, усредненную в небольшом секторе вокруг этого направления, можно использовать для анализа функции распределения частиц по размерам. Структурный фактор $S_{\parallel}(\vec{q})$ в распределении интенсивности вдоль первого направления содержит информацию о длине корреляции в цепочечном агрегате l . Все q -сечения были проанализированы путем варьирования параметров в формуле (4.5), включая параметры функции распределения частиц по размерам (средний радиус $R_{mean} = R_0 \exp(\sigma^2/2)$ и σ), а также среднее число агрегатов N_a и расстояние между частицами в цепочке l . Кроме того, был введен изотропный фон от неагрегированных частиц ($S(\vec{q}) = 1$), который позволил оценить распределение частиц между неагрегированными и агрегатными состояниями по доле частиц в цепях η . Наилучшие кривые моделирования, соответствующие q -сечениям вдоль выбранных направлений, сравниваются с экспериментальными зависимостями на рисунке 4.5. Соответствующие параметры приведены в подписи к рисунку.

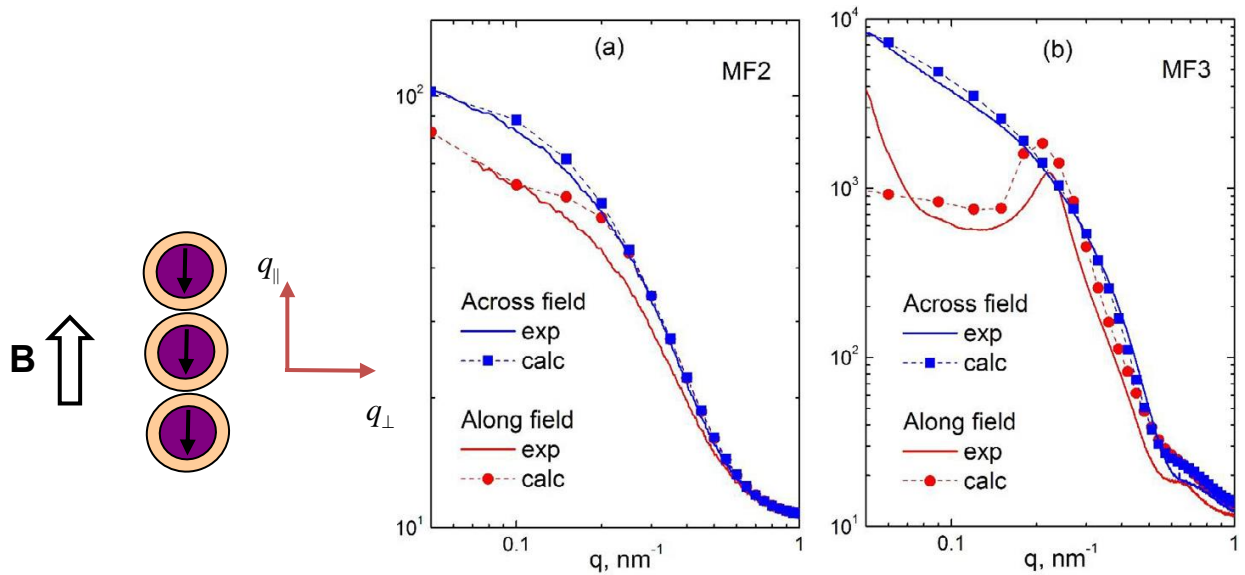


Рисунок 4.5. q -сечения двумерных картин рассеяния вдоль (красный цвет) и перпендикулярно (синий цвет) направлению магнитного поля для двух изучаемых МНЖ (а – MF2, б – MF3); сравнение с расчётами в соответствии с моделью (4.5). Параметры модели: $R_{mean}=3.5 \text{ nm}$, $\sigma=0.37$, $N_{agg}=2$, $l=14 \text{ nm}$, $\eta=50\%$; (б) $R_{mean} = 7.5 \text{ nm}$, $\sigma=0.25$, $N_{agg}=20$, $l=26.3 \text{ nm}$, $\eta= 97\%$.

Полные двумерные картины рассеяния, рассчитанные с теми же параметрами, представлены на рисунке 4.6. Рисунки 4.5 и 4.6 показывают, что используемая модель хорошо отражает основные характеристики рассеяния. Различие между экспериментальными и модельными кривыми на рисунке 4.5 может быть связано с эффектом полидисперсности, который рассматривается в простейшем приближении. Параметры цепочек в жидкостях качественно согласуются с теоретическими предсказаниями для рассматриваемых МНЖ [170]. Так, равновесное агрегатное число, определяемое энергией связи, довольно мало (~ 2) в MF2 и значительно выше (~ 20) в MF3. Это коррелирует с долями частиц в агрегатах – 50% в MF2 и 97% в MF3. Кроме того, межчастичное расстояние в цепочке в обоих случаях больше ($\sim 10\%$ в MF2 и $\sim 40\%$ в MF3) по сравнению с полным (средний диаметр частиц плюс двойная толщина оболочки ПАВ) диаметром частиц. Это можно объяснить тем фактом, что в полидисперсном ансамбле (индексы полидисперсности составляют около 40% и 30% для двух МНЖ соответственно) цепочки предпочтительно образуются из более крупных частиц из-за более сильного диполь-дипольного притяжения между ними. Эффект естественным образом коррелирует с более сильным взаимодействием в МНЖ MF3 и согласуется с предсказаниями упрощенных термодинамических подходов [176, 177]. Однако, следует отметить, что рассеяние на агрегатах сильно зависит от их размеров ($I \sim V^2$). По этой причине монодисперсное приближение, используемое для структурного фактора, может дать межчастичные расстояния в цепочках, эффективно смещенные к большим значениям.

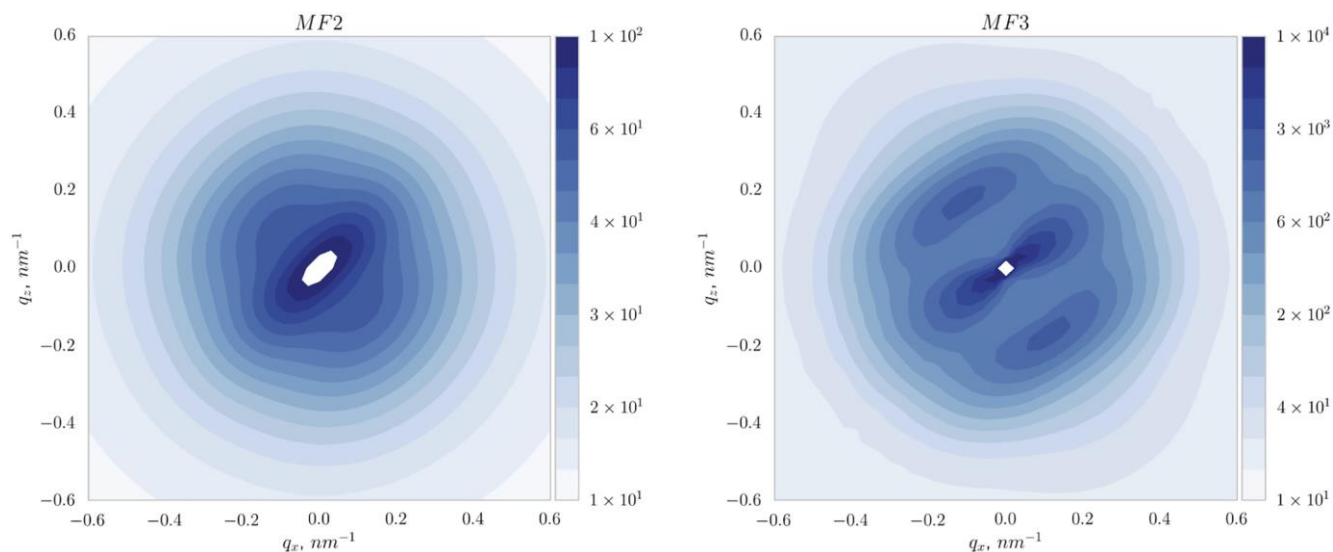


Рисунок 4.6. Двумерные модельные картины рассеяния МУРР (логарифмическая шкала), рассчитанные по формулам (4.5) и (4.4) для двух изучаемых МНЖ.

4.2. Определение структурных характеристик водных биосовместимых МНЖ с коллоидной неравновесной агрегацией по данным МУРР и рентгеновской дифракции

Как было показано в предыдущей главе, водные МНЖ характеризуются наличием в них неравновесной коллоидной агрегации. Для анализа рассеяния МНЖ во внешнем магнитном поле необходимо тщательно проанализировать их структуру в нормальных условиях. В настоящей части диссертации с помощью рентгеновской дифракции и МУРР проводится исследование специализированных (для использования в магнитной гипертермии) биосовместимых МНЖ в нормальных условиях (в отсутствие внешнего магнитного поля) с целью получения структурной информации для последующего ее использования в анализе рассеяния данных МНЖ в магнитном поле.

Исследуемые наносистемы.

Исследуемые МНЖ были синтезированы в Институте общей и неорганической химии (Киев, Украина) и представляли собой наночастицы магнетита Fe_3O_4 , диспергированные в воду (концентрация магнетита 10 мг/мл, $\varphi_v \sim 0.2$ об. %) и покрытые олеатом натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ для предотвращения слипания. Частицы магнетита были синтезированы методом осаждением из диэтиленгликоля (образец №1 – МНЖ_DEG) и криогенным методом (образец №2 – МНЖ_сгуо) по описанной методике [179]. МНЖ готовили, используя полученный материал в качестве дисперсного наполнителя. Дисперсионной средой служила дистиллированная вода.

Особенность синтеза криохимическим методом состояла в замораживании водного раствора солей FeSO_4 и FeCl_3 с помощью жидкого азота до образования льда и последующем нагреве в водном растворе аммиака до температуры 20-30° С. Детальное описание процедуры приготовления и исследование химических свойств подобного класса МНЖ можно найти в [180]. Нужно отметить, что одной из задач при синтезе образцов было получение наименьшего количества агрегатов в растворе. Для этой цели в процедуре синтеза опустили стадию высушивания частиц магнетита перед непосредственным диспергированием в воду.

Характеризация МНЖ

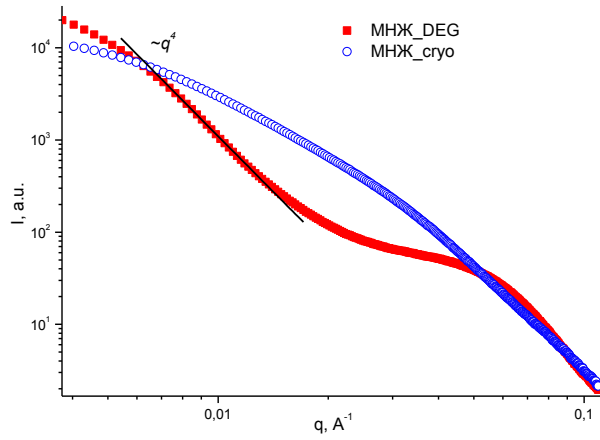
Картины малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) от всех образцов были получены на экспериментальной станции «ДИКСИ» синхротронного источника «КИСИ-Курчатов» [88]. Интенсивность рассеяния получали в виде функции модуля вектора рассеяния. Длина волны составляла $\lambda = 1.62 \text{ \AA}$ ($E = 7.62 \text{ кэВ}$), размер пучка – 300 мкм на образце и ~100 мкм на детекторе (разрешение ~ 5%). Расстояние образец-детектор составляло 2400 мм. Размер пикселя матрицы детектора равен 172 мкм. Все измерения были проведены в геометрии пропускания при нормальных условиях на идентично приготовленных образцах с использованием двухкоординатного детектора Pilatus3 1M DECTRIS. Образцы были помещены в кварцевые капилляры диаметром ~ 1,5 мм со стенками 0.01 мм. Время измерений одного образца составляло 10 минут. Для калибровки модуля вектора рассеяния использовали стандарт – бегенат серебра (AGBh). Измеренный диапазон углов рассеяния соответствовал диапазону значений модуля вектора рассеяния $0.0375 < q < 1.0995 \text{ нм}^{-1}$. Из измеренных данных МУРР вычитали рассеяние капилляром с водным буферным раствором ПАВ – олеатом натрия.

Дифрактограммы исследуемых МНЖ получены на экспериментальной станции «РСА» Курчатовского источника СИ (НИЦ «Курчатовский институт»). Монохроматическое излучение (длина волны $\lambda = 0.80257 \text{ \AA}$) фокусировалось на образце с размером 400 мкм. Измерения проводились в геометрии Дебая-Шеррера (на просвет). Образцы МНЖ помещались в тонкостенные кварцевые капилляры либо на криопетлю. В процессе измерения образец вращался вокруг горизонтальной оси, что позволило усреднить дифрактограмму по всем ориентациям образца. Двумерный детектор Rayonix SX 165 располагался на расстоянии 150 мм под углом 28.5° к пучку СИ. Время экспозиции составляло 5 мин. Полученные двумерные дифракционные картины интегрировались к одномерному виду $I(2\theta)$ с помощью программного обеспечения станции. Калибровка угловой шкалы детектора производилась основываясь на дифрактограмму поликристаллического стандарта LaB_6 (NIST SRM 660a).

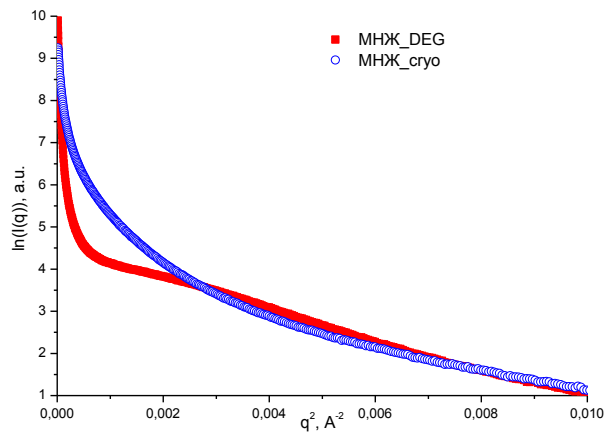
Результаты

Экспериментальные кривые зависимости интенсивности рассеяния МНЖ от модуля

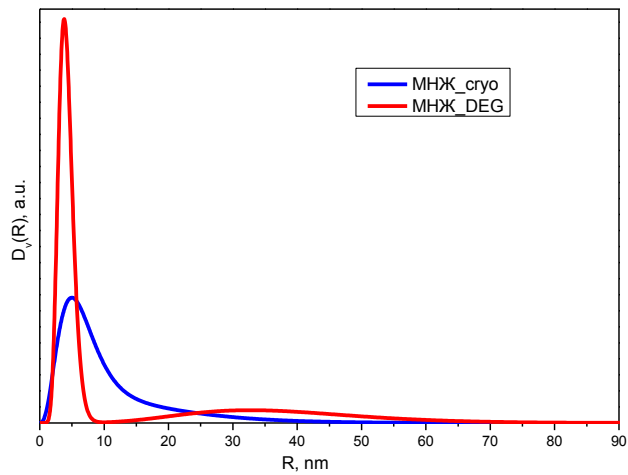
вектора рассеяния с учетом рассеяния на буферном образце без воздействия внешнего магнитного поля представлены на рисунке 4.7 (а).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.7. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния для MNJ_DEG и MNJ_cryo без поля (а), график Гинье для этих же MNJ (б) и распределение частиц магнетита по размерам (в).

Исходя из нулевого контраста между олеатом натрия в составе частиц МНЖ и водой, главный вклад в МУРР для образцов магнитных жидкостей определяется рассеянием на магнетите. Форма кривых (рисунок 4.7а) значительно отличается друг от друга. Кривые рассеяния имеют форму типичную для агрегированных полидисперсных систем. Отсутствие каких-либо особенностей на кривой рассеяния от МНЖ_сгуо говорит о полидисперсности рассеивающих частиц в МНЖ. Однако, для образца МНЖ_DEG наблюдается дополнительный «излом» на кривой, соответствующий рассеянию на отдельных частицах. Таким образом, для образца МНЖ_DEG на кривой рассеяния можно выделить две области характерные для мелких и больших по размеру рассеивающих объектов с «изломом» между ними, т.е. кривая рассеяния для образца МНЖ_DEG может быть условно разделена на две области: часть со степенной зависимостью $I(q) \sim q^{-\alpha}$, в области малых значений q , которая соответствует рассеянию от относительно больших неоднородностей электронной плотности фрактального типа, и часть (область больших значений q), которая хорошо описывается аппроксимацией Гинье, соответствующей рассеянию от одиночных полидисперсных частиц. Вид кривой для образца МНЖ_сгуо имеет плавный спад интенсивности с максимальным размером частиц $D > 140$ нм (оценка размера получена из минимального измеренного q -значения в соответствии с правилом $D = 2\pi/q$). Построение кривых МУРР на МНЖ_сгуо в координатах Гинье на рисунке 4.7 (б) демонстрирует отсутствие четкого прямолинейного участка (по наклону которого можно было бы определить средневзвешанный радиус инерции частиц магнетита), что указывает на сильную полидисперсность частиц. На аналогичном графике для МНЖ_DEG такой участок может быть выделен в районе «излома» с оценкой R_g для одиночных частиц ~ 3 нм.

Первым этапом структурного анализа данных МНЖ является определение распределений по размерам рассеивающих неоднородностей, т.е. частиц магнетита. Для учета фона вычитали рассеяние воды из общего рассеяния образцами. Полученные разностные кривые (рисунок 4.7 (а)) обрабатывались в программе Mixture для вычисления функций распределения по размерам $D_V(R)$. Для исследуемых систем выбор программы обработки определялся целью возможности выделения доли агрегатов среди рассеивающих частиц. Используемая программа Polymix анализирует данные малоуглового рассеяния от смеси, содержащей различные типы невзаимодействующих компонент. Поскольку известно, что исследуемые частицы магнетита, синтезируемые осаждением из диэтиленгликоля и криохимическим способом, имеют сферическую форму [181, 182], то при расчётах постулировалось бимодальное распределение отдельных сферических частиц (рассеяние от узкодисперсных частиц) и их агрегатов (широкое распределение по размерам). Интенсивность рассеяния от такой системы в программе POLYMIX представляет линейную комбинацию

парциальных интенсивностей рассеяния K компонентами, взвешенных согласно их объемным долям:

$$I(q) = \sum_{k=1}^K V_k \cdot I_{k0}(q), \quad (4.7)$$

где в нашем случае $K=2$, V_k – полный объем компоненты, а интенсивность рассеяния компонентами равна:

$$I_{k0}(q) = \int_0^{\infty} D_V(R) \cdot v_k(R) [\Delta\rho_k(R)]^2 \cdot i_{0k}(q, R) \cdot dR \quad (4.8)$$

Здесь $\Delta\rho_k(R)$ – контраст, $v_k(R)$ – объем и $i_{0k}(q, R)$ – нормализованная интенсивность рассеяния (квадрат форм-фактора) частицы радиусом R . Функция объемного распределения по размерам задается как $D_V(R) = N_k(R)v_k(R)$, где $N_k(R)$ – функция распределения по размерам, соответствующая числу частиц с радиусом R . Нормализованная к единичному объему интенсивность рассеяния в уравнении (2) в сферическом приближении форм частиц выражается как [93]:

$$i_{0k}(q, R) = \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (4.9)$$

Функции объемного распределения частиц по размерам $D_V(R)$ задаются в программе POLYMIX асимметричным распределением Шульца $G(z)$, описываемым двумя параметрами, средним значением R_{0k} и дисперсией ΔR_k :

$$D_V(R) = G(R, R_{0k}, \Delta R_k) = \left(\frac{z+1}{R_{0k}} \right)^{z+1} \frac{R^z}{\Gamma(z+1)} \exp \left[- \frac{(z+1) \cdot R}{R_{0k}} \right] \quad (4.10)$$

где параметр распределения $z = \left(\frac{R_{0k}}{\Delta R_k} \right)^2 - 1$, и $\Gamma(z+1)$ – гамма-функция. Одновременно с этим предполагается, что взаимодействуют между собой только частиц одной компоненты; в этом случае парциальные интенсивности представляются в форме

$$J_{k0}(q) = I_{k0}(q) \cdot S_k(q) \quad (4.11)$$

где $S_k(q)$ – структурный фактор, описывающий интерференционные эффекты для k -ой компоненты (приближение локальной полидисперсности). В данном исследовании проверка показала, что введение структурного фактора не влияет на результаты определения размеров и ширины распределения частиц как в случае МНЖ_DEG, так и в случае МНЖ_сгуо (см. таблицу 1), т.е. $S_k(q)$ можно для всех компонент положить равным единице. Чтобы вычислить объемные доли и другие структурные параметры каждой компоненты, экспериментальная кривая рассеяния должна быть разложена на парциальные функции (4.7). Это выполняется с помощью нелинейной минимизации функционала наименьших квадратов:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{c \cdot I(q_j) - I_{\text{exp}}(q_j)}{\sigma(q_j)} \right\}^2 \quad (4.12)$$

где N - число экспериментальных точек, c – масштабирующий множитель, $\sigma(s)$ - стандартное отклонение, описывающее амплитуду случайной составляющей экспериментальной ошибки. Использование масштабирующего множителя позволяет проводить поиск решения в относительных единицах интенсивности рассеяния. Минимизация функции (4.12) в программе POLYMIX проводится с помощью алгоритма NL2SOL [109].

Различия в кривых МУРР для двух образцов определяет и разницу в полученных распределениях по размерам. Соответствующие объемные функции распределения по размерам частиц магнетита показаны на рисунке 4.7 (в). Для образца МНЖ_DEG наблюдается отдельный пик от одиночных частиц с размером 7.9 нм (объемная доля ~ 70%). В то же время, на распределении присутствует вполне выраженный широкий пик от агрегатов частиц со средним размером 79.2 нм в диаметре (дисперсия ~30 нм). Следует отметить, что наблюдаемый степенной закон $I(q) \sim q^{-4}$ в области малых углов (отвечающий большим рассеивающим объектам) следует закону Порода и отвечает рассеянию на полидисперсных объектах сферической формы (рисунок 4.7(а)). Следовательно, в случае образца МНЖ_DEG образуются агрегаты сферической формы, которые слабо взаимодействуют друг с другом. В случае образца МНЖ_cryo максимум распределения частиц по размерам смещается в большую сторону и соответствует размеру одиночных частиц 12.7 нм (дисперсия 6 нм). Из-за полидисперсности отдельных частиц и агрегатов в образце МНЖ_cryo соответствующее разделение рассеяния с определением функций распределения $D_V(R)$ для отдельных частиц и агрегатов затруднено. Тем не менее, благодаря использованию программы POLYMIX (с калибровкой на полную концентрацию частиц в растворе) удалось задетектировать область влияния агрегатов на вид распределения $D_V(R)$ с размерами до 80 нм (таблица 4.1), а также их долю и дисперсию распределения, в предположении о сферичности агрегатов. В результате получилось, что объемная доля агрегатов в МНЖ_cryo на 10 % больше чем в МНЖ_DEG, однако их размер в два раза меньше, что хорошо продемонстрировано на рисунке 4.7 (в). Такая разница в размерах агрегатов напрямую связана с процессом синтеза МНЖ.

Таблица 4.1. Найденные значения структурных характеристик МНЖ в результате моделирования кривых МУРР программой POLYMIX.

Образец	Уровень частиц			Уровень агрегатов		
	Объемная доля, %	Диаметр, нм	Дисперсия, нм	Объемная доля, %	Диаметр, нм	Дисперсия, нм
Fe ₃ O ₄ _DEG	71.6	7.92	2.54	28.4	79.2	30.2
Fe ₂ O ₄ _cryo	63.2	12.76	6.04	36.8	34.6	21.2

Интересно сравнить полученные результаты с результатами предыдущих работ, в частности [183, 182], где приводятся результаты структурных исследований с помощью МУРР и МУРН аналогичных МНЖ на основе магнетита, синтезированных осаждением из диэтиленгликоля и криогенным методом. Для всех МНЖ характерная картина рассеяния совпадает с таковой для случая МНЖ_DEG, однако ранее частицы магнетита покрывались олеиновой кислотой и диспергировались в водный раствор агарозы. Полученная кривая рассеяния от образца МНЖ_sguo отличается отсутствием выраженного вклада от агрегатов, которые ранее имели форму массового и поверхностного фрактала согласно анализу степенного закона спада кривых МУРР и МУРН. Следовательно, согласно данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, можно заключить, что в нашем случае достигнут определенный прогресс в процессе синтеза МНЖ, а именно уменьшен размер и количество агрегатов, что хорошо для создания систем биомедицинского назначения. Можно предположить, что данный прогресс связан с использованием в качестве поверхностно-активного вещества олеата натрия, структура которого отлична от олеиновой кислоты.

Вторым этапом структурного анализа было проведения рентгенодифракционных измерений, результаты которых представлены на рисунке 4.8. Дифрактограммы МНЖ были получены в тонкостенных кварцевых капиллярах. Рассеяния на магнетите и воде (растворитель) хорошо различимы на рисунке 4.8 (а). Так как исследуемая МНЖ представляет собой слабоконцентрированный коллоидный раствор (концентрация ~ 0.2 %), то значительный вклад в малых углах дает широкий пик от растворителя, присутствующий в виде фона с выраженными осцилляциями на больших углах. Анализ фазового состава дифрактограмм был проведен с помощью уточнения по методу Ритвельда. Поиск рефлексов, относящихся к наномagnetиту Fe_3O_4 [152], лежал в области больших углов. Предварительно выбрав для сопоставления четыре самых интенсивных рефлекса (113) (224) (115) и (404) (рисунке 4.8 (б)), можно отметить, что для всех МНЖ положения пиков совпадают в пределах экспериментальной погрешности. Ширины пиков тоже практически совпадают, однако для МНЖ_sguo пики более узкие, что свидетельствует о большем размере ОКР. Предполагаемый вывод подтвердился в результате уточнения по методу Ритвельда.

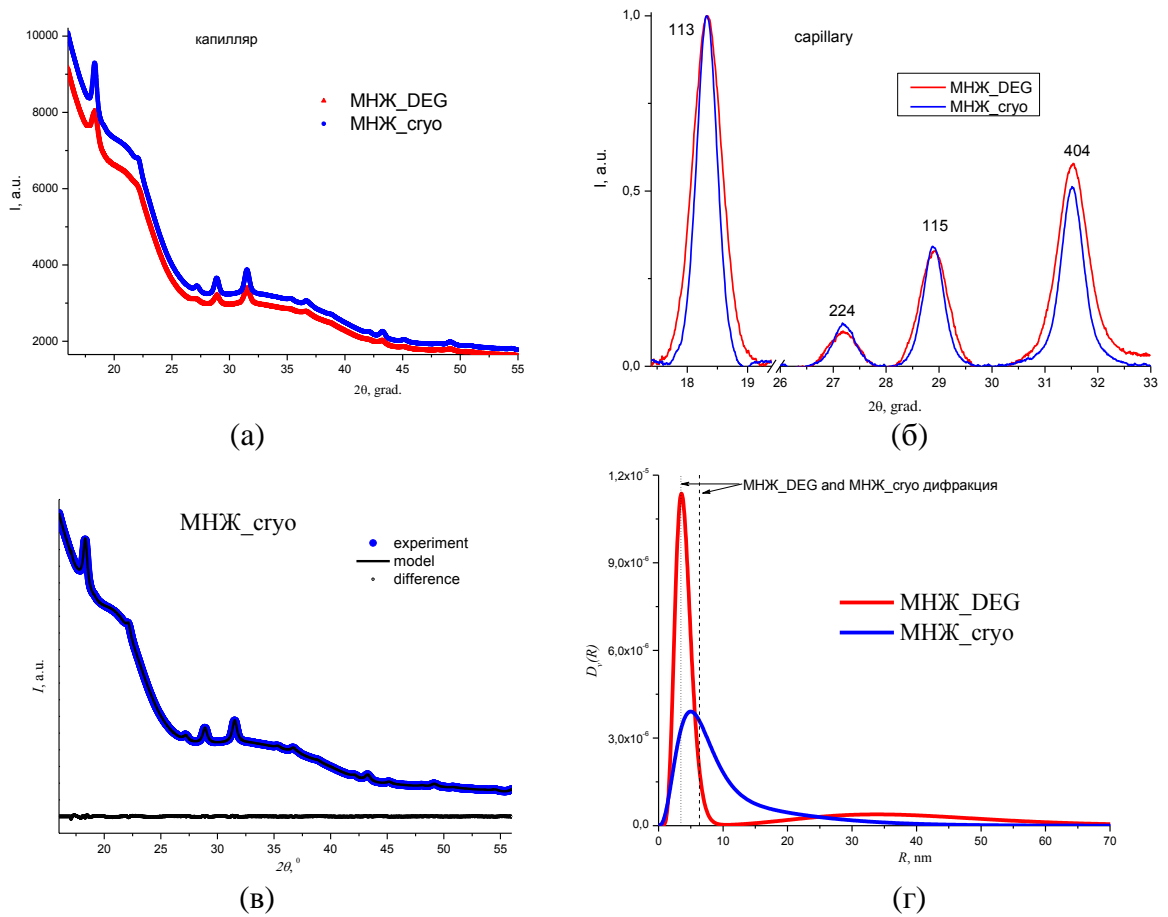


Рисунок 4.8. Дифрактограммы МНЖ в капилляре. (а) – экспериментальные дифрактограммы от МНЖ_DEG и МНЖ_cryo; (б) – сравнение дифрактограмм от МНЖ для самых интенсивных рефлексов (113) (224) (115) и (404); (в) - пример уточнения структуры образца МНЖ_cryo по методу Ритвельда; (г) – сравнительный анализ результатов РДА и МУРР.

Процесс определения размера магнетитового ядра в МНЖ с помощью полнопрофильного ритвельдовского анализа дифрактограмм (рисунок 4.8 (в)) состоял из нескольких этапов. Сначала определялись параметры гауссовского уширения профиля пиков для кристаллического стандарта LaB_6 (определяемых аппаратной функцией). Далее, при фиксированных параметрах гауссовского уширения пиков варьировались параметры лоренцевского уширения из-за малого размера и микронапряжений. Размер ОКР рассчитывался из полученных в результате уточнения параметров для компонент лоренцевского уширения по формуле:

$$\gamma = \frac{X}{\cos \Theta} + Y \cdot \text{tg} \Theta, \quad (4.13)$$

где X – параметр, определяющий размер ОКР наномангнетита, Y – параметр, отвечающий за микронапряжения (для всех дифрактограмм $Y \approx 0$). Так, для МНЖ_DEG размер ОКР составил 6.9 нм, в то время как для МНЖ_cryo – 12.7 нм. Сопоставляя размерные характеристики, определенные из МУРР, с дифракционными можно заключить о согласованности двух методов, поскольку размер ОКР практически совпадает с максимумом распределения по размерам (рисунок 4.8 (d)). Следовательно, можно утверждать, что обнаруженные из МУРР крупные частицы являются слабосвязанными агрегатами, составленными из более мелких частиц, ориентация которых с точки зрения кристаллографических плоскостей никак нескореллирована. В противном случае, объединение частиц сопровождалось бы резким ростом размера ОКР.

Для сравнения и подтверждения выводов о размерах ОКР дополнительно проводился РДА высушенных МНЖ (рисунок 4.9). Структура высушенных МНЖ уточнялась по дифрактограммам в программе Jana2006 по методу Ритвельда аналогично жидкостям, измеренным в капиллярах. Фаза магнетита (пространственная группа $Fd-3m$, кубическая элементарная ячейка) подтвердилась. Определенные по формуле Селякова-Шеррера в пределах экспериментальной ошибки величины ОКР, соответствующие размеру единичной частицы магнетита, составляют величины 9.04 нм для МНЖ_cryo и 7.23 нм для МНЖ_DEG.

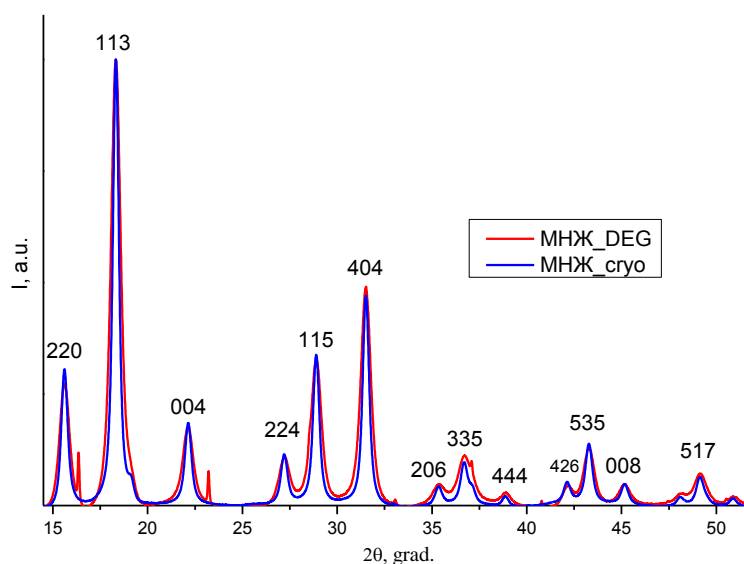


Рисунок 4.9. Сравнение дифрактограмм от высушенных МНЖ (основные пики).

Дополнительно результаты анализа структуры МНЖ, полученные с использованием рентгеновских методов, сравнивались с результатами, полученными из МУРН экспериментов. Экспериментальные данные МУРН для образцов МНЖ (рисунок 4.10 (a)), полученные на установке ЮМО [144], схожи по форме на представленные ранее МУРР кривые. Обработка

кривых МУРН проведена также, как и для МУРР, в программе POLYMIX для модели твердых невзаимодействующих полидисперсных сфер (форм фактор сферы).

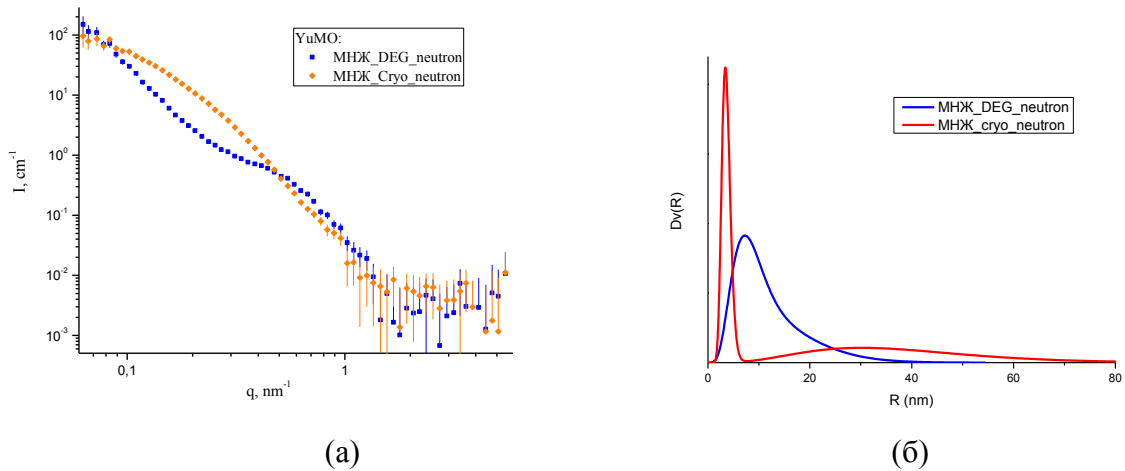


Рисунок 4.10. Экспериментальные кривые МУРН для МНЖ без поля (а) и распределение частиц магнетита по размерам (б).

Из-за того, что нейтронный контраст ($\Delta\rho^2$) олеата натрия ($SLD = 0.25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) в легкой воде ($SLD = -0.56 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) много меньше, чем для магнетита ($SLD = 6.98 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), наличие органической оболочки вокруг наночастиц магнетита не учитывалось при аппроксимации экспериментальных данных. Использовалась модель полидисперсных жестких невзаимодействующих сфер. В таблице 4.3. приведены найденные параметры распределений для исследуемых МНЖ. Можно наблюдать совпадение полученных значений размера частиц с результатами МУРР в пределах экспериментальной ошибки. Это говорит о том, что доля магнитного рассеяния в нейтронных данных мала.

Таблица 4.2. Найденные значения размерных характеристик МНЖ в результате моделирования кривых МУРН программой POLYMIX.

Образец	Уровень частиц			Уровень агрегатов		
	Объемная доля, %	Диаметр, нм	Дисперсия, нм	Объемная доля, %	Диаметр, нм	Дисперсия, нм
МНЖ_DEG	51.2	6.9	1.7	48.8	76.0	34.6
МНЖ_cryo	61.7	16.5	6.7	38.3	34.6	14.9

Подводя промежуточный итог структурного анализа двух МНЖ с разными способами синтеза можно обнаружить взаимодополняемость выбранных методов исследования. Так, можно однозначно утверждать о наличии существенных различий в размерных

характеристиках исследуемых МНЖ. Следует отметить, что из двух рассмотренных методов, метод синтеза МНЖ, основанный на осаждении магнетита из диэтиленгликоля, дает сравнительно узкое распределение по размерам как отдельных частиц, так и агрегатов. Этот факт крайне важен для биомедицинских применений.

4.3. Анализ анизотропии двумерных карт МУРР на водных биосовместимых МНЖ с коллоидной неравновесной агрегацией в магнитном поле

Для регистрации анизотропного МУРР на МНЖ во внешнем магнитном поле используется двумерный позиционно-чувствительный детектор с достаточно высоким разрешением. Из-за малости угла рассеяния плоскость детектора фактически представляет собой сечение в обратном пространстве (q_x, q_y). В данной части рассмотрены двумерные карты МУРР от МНЖ_DEG и МНЖ_cryo, помещенных во внешнее магнитное поле. Проводился анализ структуры обнаруженных ранее агрегатов при разных значениях интенсивности внешнего магнитного поля. Таким образом, здесь рассматривается вопрос о влиянии внешнего магнитного поля на структуру биосовместимых водных МНЖ, что, наряду с характеристикой агрегатов, интересно с практической точки зрения из-за возможного изменения макроскопических свойств МНЖ.

Известно, что нанометровый масштаб размеров частиц является обязательным условием для существования суперпарамагнитного магнитомягкого материала – магнитной жидкости. Суперпарамагнитное поведение такой системы обусловлено ориентированием магнитных моментов вдоль направления однородного магнитного поля. Намагничивание системы происходит как через вращение частиц в жидкой среде, так и перемагничивание магнитного материала. Размагничивающий фактор – броуновское поступательное и вращательное движение частиц в жидкой среде. В результате намагниченность МНЖ подчиняется закону Ланжевена и зависит от следующих величин: магнитного момента частицы, намагниченности насыщения ее материала, приложенного магнитного поля и температуры. Взаимодействие сферических однородно намагниченных частиц магнетита можно описать классическим дальнедействующим магнитным диполь-дипольным взаимодействием. При достаточно сильном дипольном взаимодействии, высокой концентрации частиц и величины внешнего магнитного поля, межчастичное взаимодействие конкурирует с тепловыми флуктуациями и в системе может возникать спонтанная равновесная агрегация. Так появление агрегатов может быть зафиксировано по изменению вида кривых намагничивания МНЖ [184].

В случае моодисперсных МНЖ их состояние можно охарактеризовать двумя

параметрами: объемной долей частиц (дипольных сфер) в растворе φ ($\varphi = \frac{N\nu}{V}$, где N обозначает количество частиц в объеме V , а $\nu = \frac{\pi}{6}d^3$ – объем частицы) и параметром дипольного взаимодействия $\lambda = \frac{m^2}{4\pi\mu_0 d^3 kT}$, который определяется контактной энергией взаимодействия двух сферических диполей с диаметром d и магнитным моментом m частицы, энергия выражается в единицах тепловой энергии kT . На рисунке 4.11 представлена фазовая диаграмма $\lambda - \varphi$ состояний дипольной жидкости, где можно выделить несколько режимов взаимодействия. Каждый режим взаимодействия может быть описан с хорошей точностью в рамках разных теоретических подходов [185]. С точки зрения эксперимента по малоугловому рассеянию каждому вышеуказанному режиму соответствует свой структурный фактор рассеяния, который дополнительно модулирует форм-фактор рассеяния на отдельных частицах.

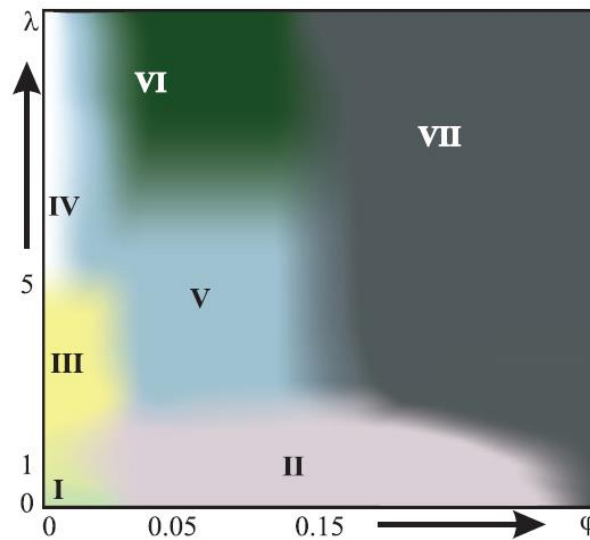


Рисунок 4.11. Схематическая λ - φ диаграмма состояний магнитных жидкостей, состоящих из дипольных твердых сфер. I – суперпарамагнитный газ (приближение твердых сфер); II – межчастичные магнитные корреляции в приближении эффективного поля; III – образование равновесных невзаимодействующих цепочек; IV – зона образования колец; V – область образования перколирующих сеток; VII – микроструктура неизвестна [185].

Образование цепочечных агрегатов в МНЖ с достаточно сильным межчастичным взаимодействием ($\lambda > 2$, область III на рисунке 4.11) при помещении системы во внешнее магнитное поле можно эффективно отслеживать с помощью МУРР. Идея эксперимента заключается в том, что при малой концентрации цепочек их взаимодействием друг с другом и отдельными частицами можно пренебречь. Каждая цепочка, из-за термодинамически выгодной

ориентации частиц внутри агрегата в одном направлении, может быть рассмотрена как суперпарамагнитная частица с увеличенным магнитным моментом. Во внешнем магнитном поле наиболее выгодная ориентация такого агрегата – вдоль поля. Ориентирование цепочек в магнитном поле обуславливает появление анизотропии в рассеянии в плоскости (q_x, q_y), которая анализируется ниже.

Эксперимент по рассеянию МУРР на МНЖ во внешнем магнитном поле был проведен на станции «ДИКСИ» Курчатовского источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (НИЦ «Курчатовский институт») аналогично эксперименту, описанному в первой части настоящей главы. Длина волны составляла $\lambda = 1.62 \text{ \AA}$ ($E = 7.62 \text{ кэВ}$). Расстояние образец-детектор – 2400 мм (соответствует диапазону $0.0375 < q < 1.0995 \text{ нм}^{-1}$). МНЖ помещались в кварцевый капилляр диаметром 1.5 мм со стенками 0.01 мм. Все измерения были проведены в геометрии пропускания (размер пучка – 300 мкм на образце и ~ 100 мкм на детекторе) с использованием двухкоординатного детектора Pilatus3 1M DECTRIS. Размер пикселя матрицы детектора равен 172 мкм. Образцы МНЖ в капилляре помещались в магнитную ячейку, принцип действия и параметры которой описаны в [172]. Для каждого значения поля проводилось измерение двумерной картины малоуглового рассеяния с экспозицией в точке 10 минут. Общая интенсивность падающего на образец СИ контролировалась по току электронного пучка в накопительном кольце. В отличие от предыдущего эксперимента максимальное поле достигало значение 249 мТл.

Двумерные картины малоуглового рассеяния в двух крайних случаях (нулевого и максимального внешнего магнитного поля, созданного в магнитной ячейке) представлены на рисунке 4.12. Магнитное поле в экспериментальной ячейке направлено под углом около 45 градусов к вертикали. Это сделано для того, чтобы не было совпадения полезного сигнала с направлением рассеяния от коллимирующих щелей, которые могут давать паразитный вклад в горизонтальном и вертикальном направлениях, что может исказить полезный малоугловой сигнал. Двумерная картина МУРР от МНЖ во внешнем магнитном поле, как и ранее, становится анизотропной. Следовательно, можно говорить об анизотропии самой структуры МНЖ. Интенсивность рассеяния вдоль поля уменьшается. В максимальном поле система близка к насыщению и рассеяние перпендикулярно полю определяется преимущественно характеристиками одиночных частиц, что позволяет определить параметры частиц магнетита – средний размер и ширину распределения частиц по размерам. Внешнее магнитное поле позволяет частично снять усреднение по ориентациям в таких объектах и повысить информативность малоугловых данных. Анализ двумерных картин, описанный в разделе 4.1, применялся ниже к исследуемым МНЖ.

Азимутальные зависимости интенсивности, полученные при фиксированном модуле

вектора рассеяния, представлены на рисунке 4.13. Интенсивность интегрировалась по кольцу с помощью функции `sake` программы `Fit2d` [113]. Радиус кольца выбирался таким образом, чтобы интегрирование происходило в области максимальной анизотропии.

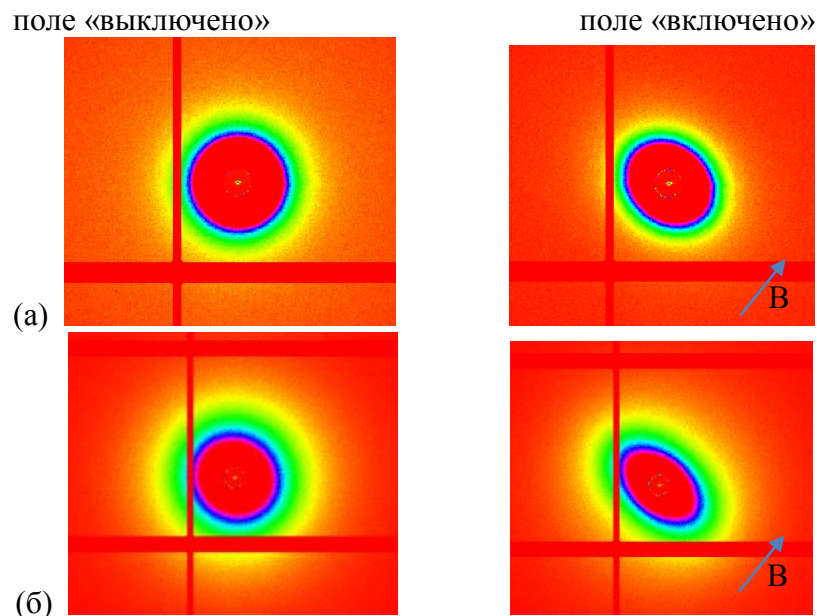


Рисунок 4.12. Иллюстрация эволюции экспериментальных 2D карт рассеяния МУРР (логарифмическая шкала) во внешнем магнитном поле для МНЖ_DEG (а) и МНЖ_syo (б).

Изучаемые системы показывают ланжевеновское поведение в отношении ориентации в них анизотропных агрегатов при росте напряженности магнитного поля (рисунок 4.14). В отсутствие внешнего поля агрегаты дезориентированы и карты рассеяния изотропны в отношении радиального угла на плоскости рассеяния. Для количественной оценки полученных полевых зависимостей был построен коэффициент анизотропии P_{aniso} как функция величины напряженности внешнего магнитного поля согласно формуле 4.1. Полученные полевые зависимости коэффициента анизотропии хорошо аппроксимировали функцией Ланжевена (4.2). Таким образом, системы повторяют поведение МНЖ с наномagnetитом, диспергированным в органические основы.

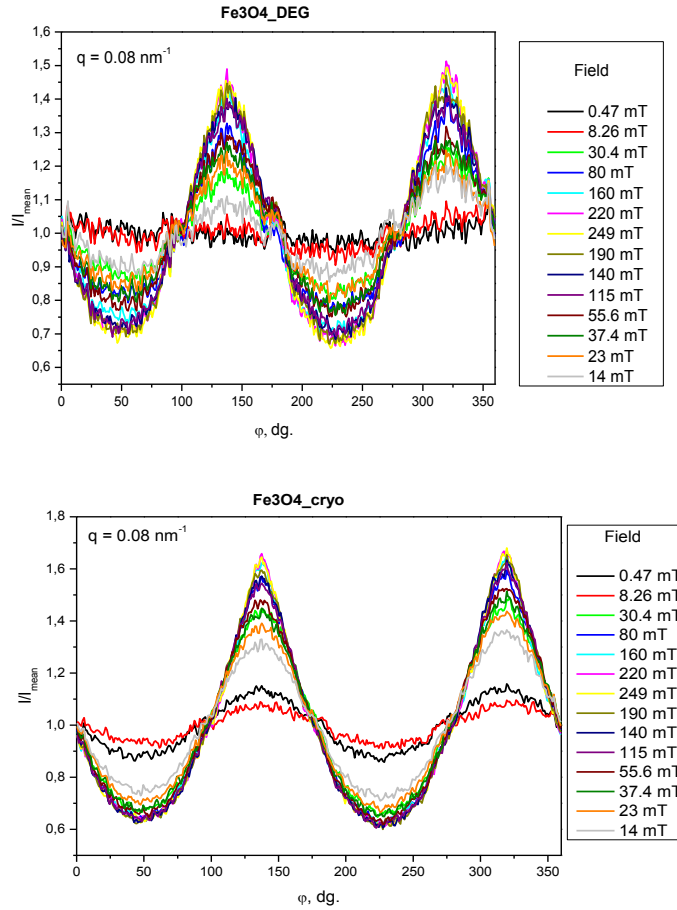


Рисунок 4.13. Азимутальные зависимости интенсивности рассеяния МНЖ.

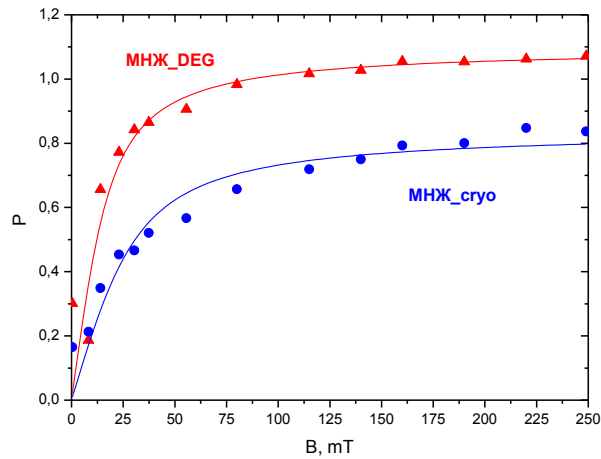


Рисунок 4.14. Полевые зависимости параметра анизотропии для МНЖ_cryo и МНЖ_DEG. Сплошная линия – аппроксимация функцией Ланжевена (4.2).

Важно, что параметр анизотропии при фиксированной напряженности внешнего поля не меняется со временем. Таким образом, удлинения агрегатов под действием поля не происходит. Это существенным образом отличает данные водные МНЖ от образцов с двойной стабилизацией неиногенными ПАВ, где приложение внешнего магнитного поля приводило к

развитию линейного роста агрегатов [167]. Из-за большого размера агрегатов равновесное насыщение анизотропии (эффективный поворот всех агрегатов вдоль поля) происходит в сравнительно слабых полях (249 мТ). Подавляющее количество мелких частиц находится в одиночном неагрегированном состоянии. Результаты аппроксимации функцией Ланжевена зависимости параметра анизотропии от внешнего магнитного поля приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Параметры аппроксимации функцией Ланжевена (4.2) зависимости параметра анизотропии от внешнего магнитного поля.

	МНЖ_DEG	МНЖ_сгуо
P_{\max}	1.09 ± 0.04	0.84 ± 0.03
W, мТ	7 ± 1	13 ± 1

Сначала для оценки размерных параметров анизотропных агрегатов магнитных частиц МНЖ, таких как характерный размер и корреляционная длина, были проанализированы одномерные сечения карт малоуглового рассеяния в двух направлениях – вдоль и перпендикулярно полю, которые затем сравнивались с аналогичными кривыми без поля (рисунки 4.15 и 4.16). Так как агрегаты ориентированы вдоль поля, кривая МУРР, соответствующая продольному рассеянию, дает информацию о размерных характеристиках объектов, составляющих агрегат. Полученные размеры составили ~ 25 нм для МНЖ_DEG и 22-35 нм МНЖ_сгуо. Данные размеры связаны не с одиночными частицами, как в случае МНЖ на органических основах, а с первичной агрегацией в МНЖ. Последнее подтверждается сравнением с данными для разориентированных МНЖ в отсутствие внешнего магнитного поля. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемые в изучаемых образцах агрегаты – это анизотропные образования, сформированные из первичных агрегатов под действием внешнего магнитного поля.

Одномерные кривые в направлении параллельном полю дают информацию о корреляциях внутри агрегатов. В случае приближения цепочкой (4.3) интенсивность рассеяния определяется произведением форм-фактора основных единиц и структурного фактора цепочки. Эффективный структурный фактор агрегатов находили как отношение одномерных малоугловых кривых вдоль и перпендикулярно полю (рисунок 4.17), предполагая, что агрегаты не взаимодействуют друг с другом ввиду их низкой концентрации. В структурном факторе обнаруживается четко выраженный пик ($q \sim 0,07$ нм⁻¹ для МНЖ_DEG и $q \sim 0,08$ нм⁻¹ для МНЖ_сгуо) и слабый побочный пик ($q \sim 0,17$ нм⁻¹ для МНЖ_DEG). Данный пик возникает из-за интерференции излучения, рассеянного на соседних частицах в цепочке. По положению и

ширине этого пика можно определить межчастичное расстояние и эффективную длину цепочки, соответственно (см. таблицу 4.4).

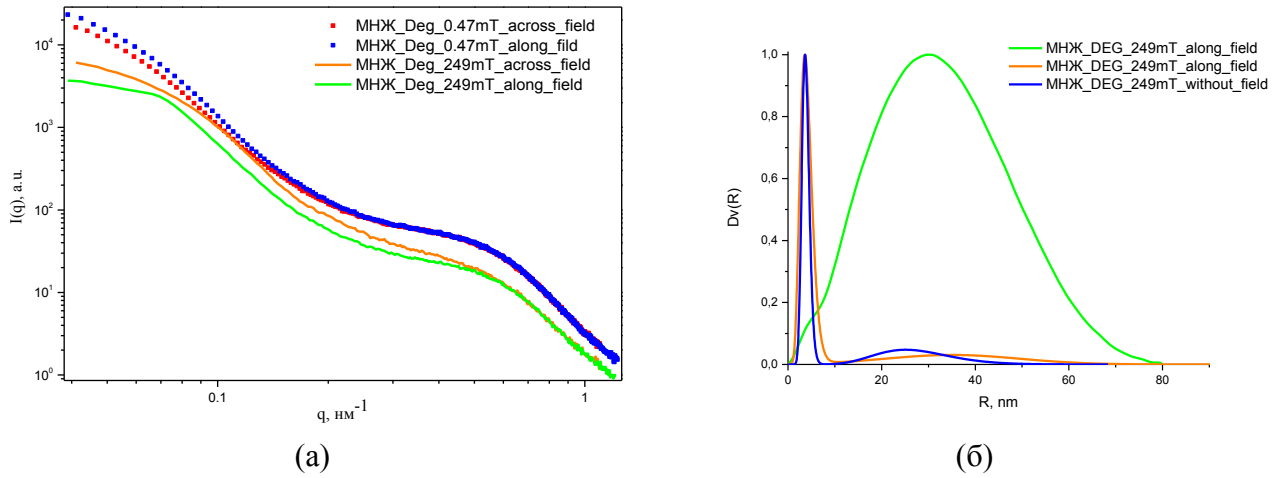


Рисунок 4.15. (а) Продольные и поперечные (относительно направления внешнего магнитного поля) сечения 2D интенсивностей МУРР для образца МНЖ_DEG. Кривые получены с помощью усреднения по соответствующим секторам с раствором 25° . (б) Распределения по размерам, полученные из обработки сечений.

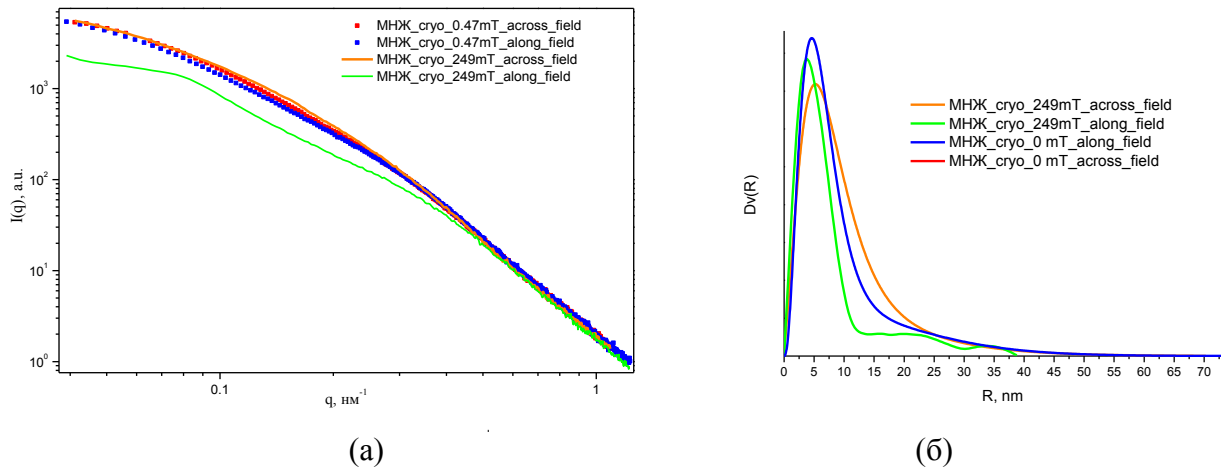


Рисунок 4.16. (а) Продольные и поперечные (относительно направления внешнего магнитного поля) сечения 2D интенсивностей МУРР для образца МНЖ_cryo. Кривые получены с помощью усреднения по соответствующим секторам с раствором 25° . (б) Распределения по размерам, полученные из обработки сечений.

Ситуация по сути близка к цепочечной агрегации в органических МНЖ [167]. Однако, характерное расстояние, определенное как обратное значение к позиции пика, существенно больше размеров частиц: 76 (МНЖ_DEG) и 87 (МНЖ_cryo) нм, что соответствует размеру первичных агрегатов в этих МНЖ, которые надежно детектируются в отсутствие внешнего

магнитного поля. Более того, есть четкая корреляция между соотношением этого размера для двух МНЖ с размерами одиночных магнитных частиц. Число первичных агрегатов в цепочке небольшое и составляет порядка 2-3. Ситуация схожа со случаем агрегации отдельных частиц магнетита, стабилизированных одиночным слоем ПАВ в органических основах. 2D карты МУРР для МНЖ в магнитном поле практически одинаковы, но покрывают разные диапазоны по q , т.е. относятся к разным масштабам.

Таким образом, можно говорить о том, что под действием внешнего магнитного поля в исследуемых водных МНЖ происходит намагничивание первичных компактных агрегатов и их объединение в структуры, близкие к цепочечным. Проведение более строгого анализа 2D карт, как в случае цепочечных агрегатов из отдельных магнитных наночастиц в МНЖ на органических основах, встречает трудности, связанные с тем фактом, что первичные агрегаты можно считать сферическими лишь приблизительно: они полидисперсны по форме и размеру. Систематические отклонения модельных расчетов от экспериментальных данных, в отличие от рисунка 4.5, становятся существенными. Анализ вторичной агрегации дает лишь качественную картину, которая, тем не менее, четко указывает на преимущественную анизотропную агрегацию, близкую к цепочечной.

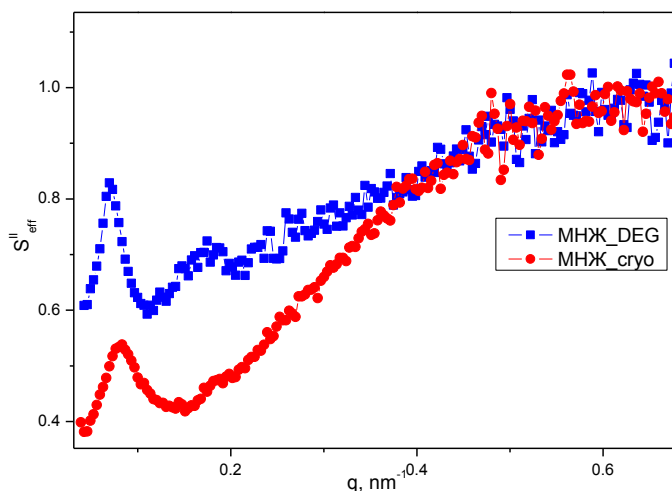


Рисунок 4.17. Эффективный структурный фактор агрегатов в МНЖ_DEG (синяя линия) и МНЖ_cryo (красная линия).

Таблица 4.4. Структурные параметры МНЖ, определенные из рисунков 4.16, 4.17 в приближении цепочек.

Название образца	Длина когерентности в цепочке, нм	Длина цепочки, нм
МНЖ_DEG	87.6	212.3
МНЖ_cryo	76.2	160.7

4.4. Выводы.

Для магнитных наножидкостей, синтезированных осаждением из диэтиленгликоля и криогенными методами, были выполнены МУРР, МУРН и РДА эксперименты. Сравнивая результаты МУРР с данными дифракции, можно заключить, что:

- согласно дифракционным данным средний размер кристаллитов наночастиц магнетита составляет 6,9 (DEG) и 12,7 (сгуо) нм для обеих МНЖ и соответствует максимуму распределения наночастиц по размерам, определенному из МУРР;
- все распределения частиц по размерам как в случае МУРР, так и МУРН показывают наличие доли агрегатов в растворе, однако, существует значительная разница в размерах агрегатов для двух МНЖ.

Сравнение функции распределения частиц по размерам согласно МУРР и МУРН показывает значительную долю агрегатов в МНЖ_DEG, что, возможно, может спровоцировать достаточное количество побочных явлений в перспективе биомедицинских применениях. Также методом малоуглового рассеяния наблюдается процесс упорядочения агрегатов магнитных частиц под действием внешнего магнитного поля.

Анализ агрегатного состояния МНЖ с использованием анизотропии двумерных карт рассеяния МУРР в магнитном поле показывает, что высокостабильные образцы на основе органических растворителей (стабилизация одним слоем ПАВ) ведут себя в полном соответствии с теоретическими предсказаниями для дипольных жидкостей в отношении образования цепочечных агрегатов преимущественно из больших частиц ($D \approx 10-20$ нм). В МНЖ на водной основе (стабилизация двойным слоем ПАВ) анизотропия рассеяния на образцах в магнитном поле обусловлена наличием компактных и слегка анизотропных агрегатов. Этот эффект вряд ли можно рассматривать в рамках термодинамического приближения, и он в основном определяется процедурой синтеза магнитных жидкостей.

Анизотропия двумерных экспериментальных картин МУРР для МНЖ_DEG и МНЖ_сгуо в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля показывает, что изменения в рассеянии определяются только ориентированием анизотропных по форме агрегатов вдоль поля. Роста агрегатов в поле не происходит. Показано, что представленный тип анализа малоуглового рассеяния весьма полезен для прояснения аспектов, касающихся образования агрегатов в МНЖ, включая тип и стабильность агрегатов во времени при приложении магнитных полей. Данный анализ позволил описать агрегаты в исследуемых МНЖ, провести количественную оценку размеров отдельных частиц, число частиц в цепочке и размеры цепочек. При этом, увеличение числа агрегации в цепочках при переходе от магнетита к кобальту коррелирует с увеличением параметра магнитного взаимодействия в полном

соответствии с теорией МНЖ [9]. В тоже время изучение равновесных процессов устойчивости в водных МНЖ (стабилизация двойным слоем ПАВ) методами рассеяния встречает трудности, связанные с наличием остаточных коллоидных агрегатов.

В заключение нужно сказать, что в данной главе была предпринята попытка адекватного описания сложных магнитных коллоидов, которые актуальны в практическом использовании. Структурная диагностика наноуровня магнитных коллоидов благодаря их полидисперсности и многокомпонентности представляет сложную задачу. Тем не менее, использование методов рассеяния СИ и нейтронов позволяет решить эту задачу и, по крайней мере, на качественном уровне связать определяемую структуру наносистем с их макроскопическими характеристиками.

Часть результатов главы опубликованы в статье –

Veligzhanin A.A., Frey D.I., Shulenina A.V., Gruzinov A.Yu., Zubavichus Ya.V., Avdeev M.V.. *Characterization of aggregate state of polydisperse ferrofluids: Some aspects of anisotropy analysis of 2D SAXS in magnetic field*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 459, pp.285-289 (2018).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены комплексные структурные исследования коллоидных растворов наночастиц магнетита в разных типах жидких основ с использованием в качестве стабилизаторов различных поверхностно-активных веществ. Для органических жидких основ по результатам анализа данных рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показано, что, в сравнение со стандартным стабилизатором – олеиновой кислотой (ненасыщенная карбоновая кислота) – использование для стабилизации растворов насыщенных карбоновых кислот приводит к уменьшению среднего размера и дисперсии наночастиц магнетита. Данный вывод подтвержден дополняющими методами, включая малоугловое рассеяние нейтронов. Выделена ключевая роль методов рассеяния СИ при анализе структуры сложных коллоидных систем, к классу которых относятся магнитные наножидкости. В данной работе были использованы такие преимущества СИ как высокие яркость и разрешение, а также возможность уменьшения длины волны рентгеновского излучения для изучения концентрированных систем с сильнопоглощающим материалом. Полученные результаты о закономерностях процесса образования наночастиц магнетита разного размера в нанодисперсиях могут использоваться при разработках практических методов получения МНЖ с контролируемым распределением частиц по размерам, определяющим различные физические свойства, прежде всего для биомедицинских целей.

Анализ данных рассеяния на водных МНЖ обозначил проблему учета агрегатов в обработке экспериментальных кривых рассеяния. В качестве дополняющего исследования к данным рассеяния СИ на базе метода жидкостной атомно-силовой микроскопии была впервые предложена и апробирована методика анализа функции распределения агрегатов наночастиц магнетита по размерам в водных МНЖ с использованием закрепления агрегатов на подложке с помощью неоднородного магнитного поля. На основании полученных распределений частиц магнетита по размерам из данных МУРР в присутствии и отсутствии внешнего магнитного поля продемонстрировано согласие в отношении произошедшей в МНЖ агрегации с данными жидкостной АСМ. Показано, что испарение МНЖ в различных условиях для получения осадка при «сухом» АСМ-анализе приводит к сдвигу исследуемых функций распределения в сторону больших размеров агрегатов. Причиной существенной модификации распределений служит дополнительная агрегация частиц при испарении МНЖ. Показано, что проведение АСМ-анализа водных МНЖ в жидких условиях с применением внешнего магнитного поля является наиболее «чистым» экспериментом при характеристике агрегатов в данных коллоидных

системах. Реализованная схема проведения жидкостной атомно-силовой микроскопии для водных растворов магнитной наножидкости позволила охарактеризовать наиболее достоверно агрегатную составляющую функции распределения наночастиц магнетита по размерам, по сравнению с ранее использованными методами АСМ для высушенных растворов. Разработанная схема эксперимента без какой-либо переделки микроскопа может применяться практически на любом сканирующем зондовом приборе для изучения структуры МНЖ в жидком состоянии, без предварительной подготовки образца к эксперименту. Проведенные исследования наночастиц магнетита свидетельствуют о большом потенциале метода АСМ в этой области. Действительно, позволяя непосредственно «видеть» структуру поверхности и измерять ее характерные параметры, метод АСМ служит удачным дополнением других физических методов исследования и расширяет возможности интерпретации результатов комплексных исследований.

С помощью совместного использования рентгеновской дифракции и рентгеновского малоуглового рассеяния проведены исследования порошков магнитных частиц Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ с предполагаемой структурой «ядро-оболочка». Показано, что порошки наночастиц представляют собой сильно агрегированные системы со структурой фрактального типа. Получены характерные размеры частиц (радиус инерции и средний размер области когерентности) между которыми наблюдается корреляция. Анализ кривых МУРР от МНЖ с частицами Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ показал отсутствие больших агрегатов, при этом общий вид распределения частиц по размерам для всех кривых имеет широкое распределение, по сравнению с распределением от порошком таких же частиц.

Для магнитных наножидкостей, синтезированных осаждением из диэтиленгликоля и криогенными методами, анализ дифракционных данных показал, что средний размер кристаллитов наночастиц магнетита отличается почти в два раза и соответствует максимуму распределения наночастиц по размерам, определенных из МУРР. Сравнение функции распределения частиц по размерам согласно МУРР и МУРН показывает значительную долю агрегатов, что, возможно, может спровоцировать достаточное количество побочных явлений в перспективе биомедицинских применений. Также с помощью малоуглового рассеяния наблюдается процесс упорядочения агрегатов магнитных частиц под действием внешнего магнитного поля.

Анализ агрегатного состояния МНЖ с использованием анизотропии двумерных карт рассеяния МУРР в магнитном поле показал, что высокостабильные образцы на основе органических растворителей (стабилизация одним слоем ПАВ) ведут себя в полном соответствии с теоретическими предсказаниями для дипольных жидкостей в отношении образования цепочечных агрегатов преимущественно из больших частиц ($D \approx 10\text{-}20$ нм).

Анизотропия двумерных экспериментальных карт МУРР для водных МНЖ в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля показала, что изменения в рассеянии определяются только ориентированием анизотропных по форме агрегатов вдоль поля. Роста агрегатов в поле не происходит. Представленный тип анализа малоуглового рассеяния весьма полезен для прояснения аспектов, касающихся образования агрегатов в МНЖ при приложении магнитных полей.

Комплексный подход в структурных исследованиях с привлечением нескольких физических методов позволяет говорить о достоверности интерпретации представленных в работе результатов. В перспективе полученные результаты, изложенные в диссертации, могут быть полезны в актуальных биомедицинских исследованиях магнитных наножидкостей.

Кратко основные выводы работы, которые выносятся на защиту, можно сформулировать следующим образом:

1. Подтверждено, что использование насыщенных кислот в качестве стабилизаторов магнитных жидкостей приводит к уменьшению среднего размера магнетита и более узким функциям распределения частиц по размеру.

2. На базе метода жидкостной атомно-силовой микроскопии (АСМ) предложена методика анализа функции распределения агрегатов наночастиц магнетита по размерам (размер свыше 10 нм) в водных магнитных наножидкостях.

3. Показано, что испарение магнитных наножидкостей в различных условиях для получения осадка при «сухом» АСМ-анализе приводит к сдвигу исследуемых функций распределения в сторону больших размеров агрегатов. Причиной существенной модификации распределений служит дополнительная агрегация частиц при испарении наножидкости.

4. Продемонстрировано согласие полученных из данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) распределений наночастиц магнетита по размерам в отношении произошедшей в магнитной наножидкости агрегации с данными жидкостной АСМ в присутствии и отсутствии внешнего магнитного поля.

5. Показано, что проведение АСМ-анализа водных МНЖ в жидких условиях с применением внешнего магнитного поля является наиболее «чистым» экспериментом при характеристике агрегатов в данных коллоидных системах.

6. Из данных рентгеновской дифракции и МУРР установлено, что порошки магнитных частиц Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ и $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ представляют собой сильно агрегированные системы со структурой фрактального типа, наряду с которыми зафиксировано наличие полидисперсных одиночных частиц. Общий вид рентгенограмм (уширения пиков) указывает на предельно малую размерность частиц во всех образцах.

7. На основе анализа анизотропии 2D МУРР на водных магнитных наножидкостях, стабилизированных олеатом натрия, во внешних магнитных полях выявлены структурные упорядочения на разных масштабах, соответствующих внутренней организации агрегатов и образованию цепочек из агрегатов. Последние отвечают за появление анизотропии при их ориентировании в магнитном поле, которое, как и в случае органических магнитных наножидкостей, близко к поведению Ланжевена. Это объясняет эффект быстрого насыщения анизотропии при малом параметре диполь-дипольного взаимодействия.

Список сокращений и условных обозначений:

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

«ДИКСИ» – станция «Дифракционное Кино на Синхротронном Источнике»;

ДСР – динамическое светорассеяние;

ИМНЖ – ионная магнитная наножидкость;

МЖ – магнитная жидкость;

МНЖ – магнитная наножидкость;

МРЖ – магнетореологическая жидкость;

МРТ – магнито-резонансная томография;

МУРР – малоугловое рассеяние рентгеновских лучей;

МУРН – малоугловое рассеяние нейтронов;

ОКР – область когерентного рассеяния;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ППМНЖ – поверхностно-покрытая магнитная жидкость;

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия;

СИ – синхротронное излучение;

СПМ – суперпарамагнитные наночастицы;

«СТМ» – станция «СТруктурное Материаловедение»;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

«РСА» – станция «рентгеноструктурного анализа»;

РД – рентгеновская дифракция;

ФМ – ферромагнитные наночастицы;

ОК – олеиновая кислота;

СК – стеариновая кислота;

ЛК – лауриновая кислота;

МК – мирамистиновая кислота;

ПК – пальмитиновая кислота;

МНЖ_ПАК – магнитная наножидкость со стабилизатором – полиакриловой кислотой;

МНЖ_ЛК – магнитная наножидкость со стабилизатором – лимонной кислотой;

рМНЖ_ПАК – разбавленная в 100 раз магнитная наножидкость со стабилизатором –
полиакриловой кислотой;

МНЖ_DEG – магнитная наножидкость синтезированная с помощью диэтиленгликолем.

МНЖ_cryo – магнитная наножидкость синтезированная криохимическим методом.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность всем специалистам, оказывавшим помощь в работе над диссертацией и способствовавшим развитию её автора как научного работника:

- научному руководителю д.ф.-м.н. Михаилу Васильевичу Авдееву за непосредственное руководство работой, а также за профессиональные и ценные советы, полученные во время выполнения исследований, поддержку и понимание;
- заведующему кафедрой нейтронографии физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова чл. - корр. РАН, д.ф.-м.н., профессору Виктору Лазаревичу Аксену и профессору кафедры д.ф.-м.н. Сергею Антоновичу Гончарову за поддержку и терпеливое участие в обсуждениях данной работы;
- сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» - д.ф.-м.н. Яну Витаутасовичу Зубавичусу, к.ф.-м.н. Алексею Александровичу Велигжанину, к.ф.-м.н. Александру Николаевичу Артемьеву, к.ф.-м.н. Станиславу Павловичу Беседину, к.ф.-м.н. Павлу Владимировичу Дороватовскому к.х.н. Храмову Евгению Владимировичу, Георгию Сергеевичу Петерс, Светогорову Роману Дмитриевичу – за помощь в проведении экспериментов и за обсуждение полученных результатов;
- сотруднику ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН д.х.н. Владимиру Владимировичу Волкову за ценные консультации и обсуждение режимов работы программного пакета ATSSAS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Baraton M.I. Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles. // American Scientific Publishers. Los-Angeles, CA, 2002. 328 p.
- [2] Shi D. NanoScience in Biomedicine. // Springer-Verlag New York, LLC. 2009. 565 p.
- [3] Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch. Atomic force microscope. // Physical Review Letters. 1986. V.56, №9, p.930–933.
- [4] Foster A., Hofer W. Scanning Probe Microscopy. Atomic Scale Engineering by Forces and Currents. Nanoscience And Technology. // Springer. 2006. 281 p. doi:10.1007/0-387-37231-8.
- [5] Wickramasinghe H.K. Progress in scanning probe microscopy. // Acta materialia. 2000. 48, P.347-358.
- [6] Bhushan B. Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology. // Springer. Nanoscience and Technology. 2010. 956p. doi:10.1007/978-3-642-03535-7.
- [7] Srajer G., Lewis L.H., Bader S.D., Epstein A.J., Fadley C.S., Fullerton E.E., Hoffmann A., Kortright J.B., Krishnan K.M., Majetich S.A., Rahman T.S., Ross C.A., Salamon M.B., Schuller I.K., Schulthess T.C., Sun J.Z.. Advances in nanomagnetism via X-ray techniques. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. V. 307, P. 1-31.
- [8] Shull R.D. Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles. // IEEE Trans. Mag. 1993. V. 29. P. 2614 - 2615.
- [9] Шлиомис М.И. Магнитные жидкости. // Успехи физических наук. 1974. Т.112, №. 17, С.427-458.
- [10] Rosensweig R.E. Ferrohydrodynamics. // Cambridge: University Press, 1985. 368p.
- [11] Avdeev M.V., Bica D., Vékás L., Marinica O., BalasoIU M., Aksenov V.L., Rosta L., Garamus V.M., Schreyer A. On possibility of using short chain length mono-carboxylic acids for stabilization of magnetic fluids. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V.311, P. 6-9.
- [12] Vekas L., Avdeev M.V., Bica D. Magnetic nanofluids: Synthesis and Structure. Nanoscience and Its Applications in Biomedicine. // Ed. Shi D. Berlin: Springer Verlag. 2009.p.645.
- [13] Massart R., Dubois E., Cabuil V., Hasmonay E. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1995. V. 149. P. 1.
- [14] Hajdu A., Tombácz E., Illés E., Bica D., Vékás L. Magnetite Nanoparticles Stabilized Under Physiological Conditions for Biomedical Application. // Progress in Colloid & Polymer Science. 2008. V. 135. P. 29-37.

- [15] Vekas L., Avdeev M.V., Bica D. Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications. // *China Particuology*. 2007. V.5, P.43–49.
- [16] Tombácz E., Bica D., Hajdú A. Illés, E., Majzik, A., Vékás, L. Surfactant double layer stabilized magnetic nanofluids for biomedical application. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. V. 20. P. 204103.
- [17] Zavisova V., Koneracká M., Múková M., Lazová J., Juríková A., Lancz G., Tomašovičová N., Timko M., Kováč J., Vávra I., Fabián M., Feoktystov A.V., Garamus V.M., Avdeev M.V., Kopčanský P. Magnetic fluid poly(ethylene glycol) with moderate anticancer activity. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. V. 323. P. 1408.
- [18] Bica D., Vekas L., Avdeev M.V., Marinică O., V. Socoliuc, Bălăsoiu M., Garamus V.M. Sterically stabilized water based magnetic fluids: synthesis, structure and properties. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. V. 311. P. 17-21.
- [19] Авдеев М.В., Аксенов В.Л. Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей. // *Успехи Физических Наук*. 2010. Т.180, С.1009.
- [20] Lopez-Ortega A., M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A.G. Roca, J. Nogues, Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic ‘core/shell’ nanoparticles. // *Phys. Rep.* 553 (2015) 1-32.
- [21] R. Skomski, J.M.D. Coey, Giant energy product in nanostructured two-phase magnets. // *Phys. Rev. B*. 1993. 48, P. 15812.
- [22] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. // *Успехи химии*. Т.74, вып.6, С.539-574. 2005.
- [23] Chikazumi S., Taketomi S., Ukita M., Mizukami M., Miyajima H., Setogawa M., Kurihara Y., Physics of magnetic fluids. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1987. V.65, P.245-251. [doi:10.1016/0304-8853\(87\)90043-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90043-6)
- [24] Lu A.-H., Schmidt W., Matoussevitch N., Bonnermann H., Spliethoff B., Tesche B., Bill E., Kiefer W., Schuth F. Nanoengineering of a Magnetically Separable Hydrogenation Catalyst. // *Angewandte Chemie*. 2004. V.116, P. 4403-4406. doi: 10.1002/ange.200454222.
- [25] Tsang S.C., Caps V., Paraskevas I., Chadwick D., Thompsett D. Magnetically Separable, Carbon-Supported Nanocatalysts for the Manufacture of Fine Chemicals. // *Angewandte Chemie*. 2004. V.116, p. 5763-5767. doi: 10.1002/ange.200460552.
- [26] Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. // *Biomaterials*. 2005. V.26, p.3995-4021. [doi:10.1016/j.biomaterials.2004.10.012](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012)

- [27] Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Verveka P., Goglio G., Demourgues A., Portier J., Pollert E., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical applications. // *Progress in Solid State Chemistry*. 2006. V.34, P.237-247. [doi:10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.010](https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.010)
- [28] Li Z., Wei L., Gao M.Y., Lei H. One-Pot Reaction to Synthesize Biocompatible Magnetite Nanoparticles. // *Advanced Materials*. 2005. V.17, Issue 8, P.1001-1005. [doi:10.1002/adma.200401545](https://doi.org/10.1002/adma.200401545)
- [29] Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic Nanoparticles. // *Chemical Communications*. 2003. P.927-934. [doi:10.1039/B207789B](https://doi.org/10.1039/B207789B).
- [30] Elliott D.W., Zhang W.-X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. // *Environmental science & technology*. 2001. V.35, №24, P. 4922-4926. [doi:10.1021/es0108584](https://doi.org/10.1021/es0108584).
- [31] Takafuji M., Ide S., Ihara H., Xu Z. Preparation of Poly(1-vinylimidazole)-Grafted Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Metal Ions. // *Chemistry of Materials*. 2004. V.16, P.1977-1983. [doi:10.1021/cm030334y](https://doi.org/10.1021/cm030334y).
- [32] Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. // М. «Мир»:1989. 357с.
- [33] Eijkel J.C.T., van der Berg A. Nanofluidics: what is it and what can we expect from it? // *Microfluid Nanofluid*. 2005. V.1, P.249-267.
- [34] Berkovski B. Bashtovoy V. *Magnetic fluids and Applications Handbook*. // Begell House, Wallingford. 1996. 831p.
- [35] Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. // М.: Мир. 1993г. 272 с.
- [36] Нанотехнологии. Азбука для всех. Под ред. Ю.Д. Третьякова. // М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 2-е изд. 148 с.
- [37] <http://www.ferrotec.com/usa/index.html>.
- [38] <http://www.sigma-hc.co.jp/english/index.html>.
- [39] Scheret C., Figueiredo Neto A.M. Ferrofluids: properties and applications. // *Brazilian Journal of Physics*, 2005. V.35, №3A, P.718-727.
- [40] Bragg W.H. The structure of the spinel group of crystals. // *Philosophical Magazine*. 1915. V.30 (176), P.305-315. [doi:10.1080/14786440808635400](https://doi.org/10.1080/14786440808635400).
- [41] Белов К.Л. Электронные процессы в магнетите. // *Успехи Физических Наук*. 1993. Т.163, №5. с.53-66. [doi: 10.3367/UFNr.0163.199305c.0053](https://doi.org/10.3367/UFNr.0163.199305c.0053)
- [42] Fernandez-Pacheco A. *Studies of Nanoconstrictions, Nanowires and Fe₃O₄ Thin Films Electrical Conduction and Magnetic Properties. Fabrication by Focused Electron/Ion Beam*. // Springer-Verlag Berlin Helderberg. 2011. P.53. [doi:10.1007/978-3-642-15801-8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-15801-8).

- [43] Kim Do K., Mikhaylova M., Zhang Yu., Muhammed M. Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. // *Chemistry of Materials*. 2003. V. 15, P.1617-1627.
- [44] Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides. Structure, properties, reactions occurrences and uses. // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. Ch. 2. P.33.
- [45] Neel L. Proprietes Magnetiques des Ferrites: Ferrimagnetisme et Antiferromagnetisme. // *Les Annales de Physique*. 1948. Vol.3, P.137.
- [46] Gossuin Y., Gillis P., Hocq A., Vuong Q.L., Roch A. Magnetic resonance relaxation properties of superparamagnetic particles. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2009. V.1 P.299-310. doi:10.1002/wnan.036
- [47] Gorter E. W. Philips Res. Rept. 1954. V. 9, No. 4. P. 295-320; Пер. на русск. яз. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов. // *Успехи Физических Наук*. 1955. Т.57, С.279. продолжение
Gorter E W Philips Res. Rep. 9 403 (1954); Пер. на русск. яз. Гортер Е.В. // *Успехи Физических Наук*. 1955. Т.57, С.435.
- [48] Shull C., Wollan E., Koehler W. Neutron Scattering and Polarization by Ferromagnetic Materials. // *Physical Review*. 1951. V. 84, Issue 5, P. 912-921.
- [49] Frenkel J. and Dorfman J. Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies. // *Nature*. 1930. V.126, P.274-275. doi:10.1038/126274a0.
- [50] Leslie-Pelecky D., Rieke R.D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. // *Chemistry of materials*. 1996. V.8, P.1770-1783.
- [51] Sadeh B., Doi M., Shimizu T., Matsui M.J. Dependence of the Curie temperature on the Diameter of Fe₃O₄ Ultra-fine Particles. // *Journal of the Magnetism Society of Japan*. 2000. V.24, P.511-514.
- [52] Николаев В.И., Шипилин А.М. О влиянии обрыва обменных связей на точку Кюри. // *Физика Твёрдого Тела*, 2003. Т.45, Вып.6, С.1029-1030.
- [53] Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии. // *Российский Химический Журнал*. 2000. Т.44, Вып. 6, С.23-31.
- [54] Pankhurst Q.A., Connolly J., S.K. Jones and Dobson J. Application of magnetic Nanoparticles in biomedicine. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003. V.36, R167-R181.
- [55] Neel L. Influence of thermal fluctuations on the magnetization of ferromagnetic small particles // *Comptes Rendus Académie des Sciences*. 1949. V. 228. № 6. С. 664-668.
- [56] Coffey W.T., Crothers D.S., Dormann J.L., Geoghegan L.J., Kalmykov Yu.P., Waldron J.T., Wickstead A.W. The effect of an oblique magnetic field on the superparamagnetic relaxation

- time. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995. V.145, P. L263-L267.
[doi:10.1016/0304-8853\(94\)00863-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)00863-9)
- [57] Coffey W.T., Crothers D.S., Dormann J.L., Geoghegan L.J., Kalmykov Yu.P., Waldron J.T., Wickstead A.W. Effect of an oblique magnetic field on the superparamagnetic relaxation time. // *Physical Review B*. 1995. V.52, P.15951-15965.
- [58] Elmore W.C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structure. // *Physical Review*. 1938a. V.54, №4, P.309-310.
- [59] Бибик Е. Е. Приготовление феррожидкости. // *Коллоидный Журнал*. 1973. Т. 36, № 6, С. 1141 – 1142.
Бибик Е. Е., Лавров И. С. Способ получения феррожидкости. А. С. № 457666 СССР, МКИ СОIG 49/08. 1974
- [60] Papell S.S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. – US Patent 3,215,572. 1965. Papell: US Patent 2315571 (1963)
- [61] Rosensweig R.E., Nestor J.W., Timmins R.S. Ferrohydrodynamic fluids for direct conversion of heat energy. // *Mater. Assoc. Direct Energy Convers. Proc. Symp. AICHE-I. Chem. Eng. Ser. 5*, 1965. p. 104-118; discussion, P. 133-137.
- [62] Rosensweig R.E., Kaiser R. Study of ferromagnetic liquids, phase I. // NTIS Rep. No. NASW-1219; NASA Rep. NASA-CR-91684. NASA Office of advanced Research and Technology, Washington, D.C. 1967.
- [63] Khalafalla S.E., Reimers G.W. Procède De Preparation De Liquide Magnetique. // 1973. Patent, page 73 272 90
- [64] Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. // *IEEE transactions on magnetics*. 1981. V.17, №2, P.1247–1248. doi: [10.1109/TMAG.1981.1061188](https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188)
- [65] Wen N., Tang Q., Chena M., Wu L., Synthesis of PVAc/SiO₂ lattices stabilized by silica nanoparticles. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. V. 320, P. 152–158.
- [66] Wuang S.Ch., Neoh K.G., Kang En-Tang, Packb D.W. and Leckband D.E. Synthesis and functionalization of polypyrrole-Fe₃O₄ nanoparticles for applications in biomedicine. // *Journal of Materials Chemistry*. 2007. V.17, P.3354–3362.
- [67] Gupta A.K., Wells S., Surface modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization and cytotoxicity studies. // *IEEE Transactions on Nanobioscience*. 2004. V.3, №1. P.66–73.
- [68] Shan G.B., Xing J.M., Luo M.F., Liu H.Z., Chen J.Y. Immobilization of *Pseudomonas delafieldii* with magneticpolyvinyl alcohol beads and its application in biodesulfurization. // *Biotechnology Letters*. 2003. V. 25 N.23. P. 1977–1981.

- [69] Burugapalli K., Koul V., Dinda A.K. Effect of composition of interpenetrating polymer network hydrogels based on poly (acrylic acid) and gelatin on tissue response: a quantitative in vivo study. // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2004. V.68A, №2, P.210–218.
- [70] D'Souza A.J., Schowen R.L., Topp E.M. Polyvinylpyrrolidone – drug conjugate: synthesis and release mechanism. // *Journal of Controlled Release*. 2004. V. 94. N.1. P. 91–100.
- [71] Brigger I, Dubernet C, Couvreur P. Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis. // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2002. V.54, P.631–651.
- [72] Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. // *Journal of Materials Chemistry*. 2004. V.14, P.2161-2175. doi:10.1039/B402025A.
- [73] Wuang S. C., Neoh K.G., Kang E.T. Pack D.W., Leckband D.E. Heparinized Magnetic Nanoparticles: In-Vitro Assessment for Biomedical Applications. // *Advanced Functional Materials*. 2006. V.16, P.1723. doi:10.1002/adfm.200500879
- [74] Duguet E., Vasseur S., Mornet S. et al. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine. // *Nanomedicine*. 2006. V.1, No. 2, P.157-168. doi:10.2217/17435889.1.2.157.
- [75] Fortin J. P., Wilhelm C., Servais J. Menager C., Bacri J.-C., Gazeau F. Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia. // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. V.129, P.2628-2635.
- [76] Avdeev M. V., Mucha B., Lamszus K., Vekas L., Garamus V.M., Feoktystov A.V., Marinica O., Turcu R., Willumeit R. Structure and in Vitro Biological Testing of Water-Based Ferrofluids Stabilized by Monocarboxylic Acids. // *Langmuir*. 2010. V.26. P.8503-8509. doi:10.1021/la904471f.
- [77] Lübbe A. S., Alexiou C., and Bergemann C., Clinical Applications of Magnetic Drug Targeting. // *Journal of Surgical Research*. 2001. V.95, P.200.
- [78] Alexiou Ch., Schmid R., Jurgons R., Bergemann Ch., Arnold W. and Parak F.G. Targeted Tumor Therapy with Magnetic Drug Targeting: Therapeutic Efficacy of Ferrofluid Bound Mitoxantrone. // In "Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications", Ed. Stefan Odenbach, Springer. 2002. P. 233-251.
- [79] Brusentsov N.A., Nikitin L.V., Brusentsova T.N., Kuznetsov A.A., Bayburtskiy F.S., Shumakov L.I., Jurchenko N.Y. Magnetic fluid hyperthermia of the mouse experimental tumor. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. V.252, p.378.
- [80] Sun C., Lee J.S.H., Zhang M. Magnetic Nanoparticles in MR Imaging and Drug Delivery. // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008. V.60, №11, P.1252–1265. doi:10.1016/j.addr.2008.03.018.

- [81] Boyer C., Whittaker M.R., Bulmus V., Liu J. and Davis T.P. The desing and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for Nanomedicine applications. // NPG Asia Materials. 2010. V.2, №1, P.23-30.
- [82] Neuberger T., Schopf B., Hofmann H., Hofmann M., Rechenberg B. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and liminations of a new drug delivery system. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2005. V.293, P.483-496.
- [83] Wang Y.M., Cao X., Liu G.H., Hong R.Y., Chen X.F., Li H.Z., Xu B., Wei D.G. Synthesis of Fe₃O₄ magnetic fluid used for magnetic resonance imaging and hyperthermia. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2011. V.323. P.2953-2959.
- [84] Gandhi S.N., Brown M.A., Wong J.G., Aguirre D.A., Sirlin C.B. MR Contrast Agents for Liver Imaging: What, When, How. // RadioGraphics. 2006. V.26, №6, P.1621-1636.
- [85] Johnson G.A., Benveniste H., Black R.D., Hedlund L.W., Maronpot R.R., Smith B.R. Histology by magnetic resonance microscopy. Magnetic Resonance Quarterly 1993. V.9, №1, P. 1-30.
- [86] Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2009. V.603, p. 95-98.
- [87] Велигжанин А.А. Развитие методов анализа структуры некристаллических и наноразмерных материалов с использованием синхротронного излучения. Диссертация кандидата физико-математических наук 01.04.01 / Велигжанин Алексей Александрович – М., 2011. – 134 с .
- [88] Корнеев В.Н., Шлектарев В.А., Забелин А.В., Аульченко В.М., Толочко Б.П., Шарафутдинов М.Р., Медведев И., Горин В.П., Найда О.В., Вазина А.А. Новая версия малоугловой рентгеновской аппаратуры для исследования биологических структур на станции ДИКСИ КЦСИ и НТ. // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. 2008. № 12. С. 61–68.
- [89] Korneev V., Sergienko P., Matyushin A. et al. Current status of the small-angle station at Kurchatov center of synchrotron radiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2005. V. 543, №1, P. 368–374.
- [90] Korneev V. N., Sergienko P. M., Shlektarev V. a. et al. DICSИ station at KCSR and NT: Determination of optimal requirements to the formation of an SR beam using cylindrical x-ray optical zoom lenses // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007. Vol. 1, no. 1. Pp. 99–104.

- [91] Хейкер Д.М., Ковальчук М.В., Корчуганов В.Н., Шилин Ю.Н., Шишков В.А., Сульянов С.Н., Дороватовский П.В., Рубинский С.В., Русаков А.А. Станция рентгеноструктурного анализа материалов и монокристаллов, включая нанокристаллы, на СИ из вигглера накопителя “Сибирь-2”. // Кристаллография. 2007, Т.52, № 6, С.1145-1152.
- [92] Хейкер Д.М., Ковальчук М.В., Шилин Ю.Н., Шишков В.А., Сульянов С.Н., Дороватовский П.В., Русаков А.А. Станция белковой кристаллографии на пучке СИ из поворотного магнита накопителя “Сибирь-2”. // Кристаллография. 2007, Т.52, № 2, С.374-380.
- [93] Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. // М: Физматлит. 2007. 672с.
- [94] Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях. // Успехи химии. 2001. Т.70, Вып.5, С.429-463.
- [95] Камерон Дж.Г. и Паттерсон А.Л. Рентгенографическое определение размеров частиц. // Успехи физических наук. 1939. Т. 22, № 4, С. 442-448.
- [96] Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen. Nachr. Ges. Wissen. Cottin. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918. V.2, P.98-100.
- [97] Seljakow N. Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von fein-kristallinischem Bau. // Zeitschrift für Physik. 1925. V. 31, P. 439–444.
- [98] Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. // М: Наука. 1986. 280с.
- [99] Свергун Д.И., Штыкова Э.В., Волков В.В., Фейгин Л.А. Рентгеновское малоугловое рассеяние, синхротронное излучение и структура био- и наносистем. // Кристаллография. 2011. Т.56, №5, С.777–804.
- [100] Штыкова Э.В. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния в структурной диагностике надмолекулярных комплексов. Диссертация доктора химических наук 01.04.18 / Штыкова Элеонора Владимировна. – М., 2015. – 343 с.
- [101] Тернов И.М. Синхротронное излучение. // Успехи физических наук. 1995. Т.165, №4, С.429-456.
- [102] Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria. // Journal of Applied Crystallography. 1992. V.25, P.495-503.
- [103] Petoukhov M.V., Franke D., Shkumatov A.V., Tria G., Kikhney A.G., Gajda M., Gorba S., Mertens H.T.D., Konarev P.V., Svergun D.I. New developments in the ATSAS program

- package for small-angle scattering data analysis. // *Journal of Applied Crystallography*. 2012. V.45, P.342-350.
- [104] Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. // М.: Наука, 1985.
- [105] Ingham B., Li H., Allen E.L., Toney M.F. SAXSFit: A program for fitting small-angle X-ray and neutron scattering data. // E-print arXiv:0901.4782.
- [106] Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V., Koch M.H.J., Svergun D. I. PRIMUS - a Windows-PC based system for small-angle scattering data analysis. // *Journal of Applied Crystallography*. 2003.V.36, p.1277-1282.
- [107] Волков В.В. Спектроскопия и малоугловое рассеяние в решении обратных задач исследования многокомпонентных систем. Диссертация доктора химических наук 01.04.18 / Волков Владимир Владимирович. – М., 2013. – 343 с.
- [108] Svergun D. I., Konarev P. V., Volkov V. V., Koch M. H. J., Sager W. F. C., Smeets J., Blokhuis E. M. A small angle x-ray scattering study of the droplet-cylinder transition in oil-rich sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions. // *Journal of Chemical Physics*. 2000. V. 113. P. 1651 – 1665.
- [109] Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E. Algorithm 573 NL2SOL An Adaptive Nonlinear Least-Squares Algorithm [E4]. // *ACM Transactions on Mathematical Software*. 1981, V.7, No.3. P.369-383.
- [110] Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. // М.: Техносфера. 2004. 144с.
- [111] Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров. (Под редакцией Яминского И.В.), М.: Научный мир, 1997. 86с. http://www.rffi.ru/rffi/ru/books/o_59033#1
- [112] Tadmor R., Rosensweig R.E., Frey J., Klein J. Resolving the Puzzle of Ferrofluid Dispersants. // *Langmuir*. 2000. V.16. p. 9117-9120.
- [113] Hammersley A.P. FIT2D V9.129. Reference Manual. ESRF Int. Rep.: ESRF98HA01T., 3.1. 1998.
- [114] Larson A.C., von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS). // Los Alamos National Laboratory, Report LAUR 86-748, 2000.
- [115] Goganov D. A., Kazansky B. V., Lepik I. P. et al. Position-Sensitive Soft X-Ray Detectors and Their Application. // *Instruments and Experimental Techniques*. 2015. V. 58. No. 1. P. 107–113. Детектор ЛКДО.
- [116] Avdeev M.V., Bica D., Vékás L., Aksenov V.L., Feoktystov A.V., Marinica O., Rosta L., Garamus V.M., Willumeit R. Comparative structure analysis of non-polar organic ferrofluids stabilized by saturated mono-carboxylic acids. // *Journal of Colloid and Interface Science* 2009. V.334, P.37-41.

- [117] Halavaara J., Tervahartiala P., Isoniemi H., Höckerstedt K. Efficacy of sequential use of superparamagnetic iron oxide and gadolinium in liver MR imaging. // *Acta Radiologica*. 2002. V.43, P.180-185. doi:10.1080/028418502127347727.
- [118] Benderbous S., Corot C, Jacobs P, Bonnemain B. Superparamagnetic agents: physicochemical characteristics and preclinical imaging evaluation. // *Academic Radiology*. 1996. V.3, Suppl. 2, p.S292-S294. doi:10.1016/S1076-6332(96)80560-5
- [119] Williamson G.K., Hall W.H. X-ray Line Broadening From Filled Aluminium and Wolfram. // *Acta Metallurgica*. 1953. V.1, P.22-31.
- [120] *Порохова А.В., Авдеев М.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Векаш Л., Аксенов В.Л. Модуляция размера наномagnetита с покрытием монокарбонными кислотами, диспергированного в неполярный растворитель. // *Известия вузов. Физика*. 2010. № 3/2. С. 176-180.
- [121] *Шуленина А.В., Авдеев М.В., Аксенов В.Л., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Хойду, А. Томбац Е. Исследование структуры биосовместимых магнитных наножидкостей методами рассеяния синхротронного излучения. // *Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия*. 2012. №2, С.38-43.
- [122] Аксенов В.Л., Авдеев М.В., *Шуленина А.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Rosta L., Garamus V.M., Vekas L. Рассеяние нейтронов и синхротронного излучения в неполярных магнитных жидкостях. // *Кристаллография*. 2011. Т.56, №5, С.848-858.
- [123] Иванов А.О. Фазовое расслоение магнитных коллоидов. // *Коллоидный журнал*. 1995. Т. 57. №1. С. 347-353.
Ivanov, A. O. (1995). Phase separation of magnetic colloids. *Kolloidnyj Zhurnal*, 57(3), 347-353.
- [124] Buscher K., Helm C.A., Gross C. et al. Nanoparticle Composition of a Ferrofluid and Its Effects on the Magnetic Properties. // *Langmuir*. 2004. V. 20, P.2435-2444.
- [125] Matei G., Airinei A., Creanga D.-E. Submicron Structure in Biocompatible Ferrouids. // *Acta Physica Polonica A*. 2006. V.109, P.405-409.
- [126] Яхно Т.А., Яхно В.Г. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей. // *Журнал технической физики*. 2009. Т.79, вып.8, С.133-141.
- [127] Яхно Т.А., Казаков В.В., Санина О.А., А.Г.Санин, Яхно В.Г. Капли биологических жидкостей, высыхающие на твердой подложке: динамика морфологии, массы, температуры и механических свойств. // *Журнал технической физики*. 2010. Т.80, Вып.7, С.17-23.

- [128] Быков И.В. Развитие и автоматизация методов измерения рельефа и локальных свойств биологических объектов в атомно-силовой микроскопии. Диссертация кандидата физико-математических наук 01.04.01 / Быков Иван Вадимович. – М., 2010. – 116 с.
- [129] Петренко В.И., Аксенов В.Л., Авдеев М.В., Булавин Л.А., Rosta L., Vekas L., Garamus V.M., Willumeit R. Анализ структуры водных феррожидкостей методом малоуглового нейтронного рассеяния. // Физика Твёрдого Тела. 2010.Т. 52, вып.5, с.913-916.
- [130] Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. // Chemical Reviews. 2004. V. 104, P.3893-3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>
- [131] Feldmann C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. //Advanced Functional Materials. 2003. V.13. №.2, P.101-107.
- [132] Caruntu D., Remond Y., Chou N.H., Jun M.-J., Caruntu G., He J., Goloverda C., O'Connor C.J., Kolesnichenko V. Reactivity of 3d Transition Metal Cations in Diethylene Glycol Solutions. Synthesis of Transition Metal Ferrites with the Structure of Discrete Nanoparticles Complexed with Long-Chain Carboxylate Anions. // Inorganic Chemistry. 2002. V. 41, P. 6137-6146. <https://doi.org/10.1021/ic025664j>
- [133] Goloverda G., Jackson B., Kidd C., Kolesnichenko V. Synthesis of ultrasmall magnetic iron oxide nanoparticles and study of their colloid and surface chemistry. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2009. V. 321, P. 1372-1376.
- [134] Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. // Chemical reviews. 2011. T. 112, №. 4, P. 2373-2433.
- [135] Lee J.-H., Jang J.-T., Choi J.-S., Moon S. H., Noh S.-H., Kim J., Kim J.-G., Kim I.-S., Park K. I., Cheon J. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. // Nature Nanotechnology. 2011. V.6, P.418-422.
- [136] [SHSS_7] Sun X., Huls N.F., Sigdel A., Sun S. Tuning Exchange Bias in Core/Shell FeO/Fe₃O₄ Nanoparticles. // Nano Letters. 2012. V.12, P. 246-251.
- [137] Polishchuk D., Nedelko N., Solopan S., Slawska-Waniewska A., Zamotckyi V., Tovstonolytcin A., Belous A. Profound interfacial Effect in CoFe₂O₄/ Fe₃O₄ and Fe₃O₄/CoFe₂O₄ core shell nanoparticles.// Nanoscale Research Letters. 2018. 13:67.
- [138] Moon S.H., Noh S.-h., Lee J-H., Shin T.-H., Lim Y., Cheon J.. Ultra interface regime of Core-ShellMagnetic Nanoparticles for Effective Magntism Tailoring. // Nano Letters 2017. V. 17, P.800-804.

- [139] Балашою М., Авдеев М.В., Аксенов В.Л. Исследование кластеров в водных магнитных жидкостях методом малоуглового рассеяния нейтронов. *Обзор // Кристаллография*. 2007. Т.52, С. 528–532.
- [140] Петренко В. И., Авдеев М. В., Булавин Л. А., Алмаши Л., Григорьева Н. А., Аксенов В. Л. Влияние избытка поверхностно-активных веществ на устойчивость магнитных жидкостей на основе слабополярного растворителя по данным малоуглового рассеяния нейтронов. // *Кристаллография*. 2016. Т.61, №1, С.132–137.
- [141] [YST_13] Yelenich O.V., Solopan S.O., Trachevskii V.V., Belous A.G. Synthesis and properties of AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) nanoparticles produced by deposition from diethylene glycol solution // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. V.58, P.901-905. Original Russian Text Yelenich O.V., Solopan S.O., Trachevskii V.V., Belous A.G. published in *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 2013, Vol. 58, No. 8, pp. 1014–1019.
- [142] [PDP_19] Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. // *Zeitschrift fur Krist*. 2014. V. 229. № 5. P. 345–352.
- [143] [W_20] Wojdyr M. Fityk: A general-purpose peak fitting program. // *Journal of Apply Crystallography*. 2010. V. 43. No 5 PART 1. P. 1126–1128.
- [144] Kuklin A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S., Balasoju M., Ivankov O.I., Sirotin A.P., Murugova T.N., Petukhova T.B., Gorshkova Yu.E., Erhan R.V., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Gordeliy V.I. New opportunities provided by modernized small-angle neutron scattering two-detector system instrument (YuMO). // *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. V. 291, № 012013, P. 1-7.
- [145] Tomaszewski P.E. Structural phase transitions in crystals. I. Database. // *Phase Transition*, 1992. V. 38, P.127 – 220. <https://doi.org/10.1080/01411599208222899>
- [146] Beaucage G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. // *Journal of Apply Crystallography*. 1996. V. 29. P. 134.
- [147] Tomchuk O.V., Bulavin L.A., Aksenov V.L., Garamus V.M., Ivankov O.I., Vul' A.Y., Dideikin A.T., Avdeev M.V. Small-angle scattering from polydisperse particles with a diffusive surface. // *Journal of Applied Crystallography*. 2014. V. 47. P. 642-653.
- [148] Avdeev M.V., Tomchuk O.V., Ivankov O.I., Alexenskii A.E., Dideikin A.T., Vul' A.Ya. On the structure of concentrated detonation nanodiamond hydrosols with a positive ζ potential: analysis of small-angle neutron scattering. // *Chemical Physics Letters*, 2016. V. 658, P. 58-62.
- [149] Heydeurich A.V., Westmeier R., Rederson N., Poulsen H.S., Kristensen H.G. Preparation and purification of cationic solid lipid nanospheres—effects on particle size, physical stability and cell toxicity. // *International Journal of Pharmaceutics*. 2003. V.254. № 1. P. 83-87.

- [150] Ferreira T.A.S., Waerenborgh J.C., Mendonca M.H.R.M., Costa F.M., Nunes M.R. Structural and morphological characterization of Fe Co₂ O₄ and Co Fe₂ O₄ spinels prepared by a coprecipitation method. // *Solid State Sciences*. 2003. V. 5, P. 383-392.
- [151] Ferreira F. F., Granado E., Carvalho Jr.W., Kycia S.W., Bruno D., Droppa Jr R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2005. V.13, №1, P.46-53.
- [152] Mørup S., Hansen M.F., Frandsen C. 1.04 Magnetic Nanoparticles. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering /Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition). 2019. Vol.1, P. 89-140. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11338-4>
- [153] Anthore R., Gauthier S., Martinet A., Petipas C. Concentration-dependent correlations in ferrofluids studied by small-angle scattering of synchrotron X-radiation. // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1980. Vol.16(2), P.197–202.
- [154] Bissell P.R., Chantrell R.W., Hoon S.R., Lambrick D.B., Tanner B.K. Small-angle X-ray scattering study of ferrofluids. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1992. Vol.104, P.1551–1552.
- [155] Blasing J., Strassburger G., Eberbeck D. Determination of particle size distribution and correlation of particles in ferrofluids under the influence of magnetic fields. // *Physica Status Solidi*. 1994. Vol.146, P.595–602.
- [156] Lal J., Abernathy D., Auvray L., Diat O., Greubel G. Dynamics and correlations in magnetic colloidal systems studied by X-ray photon correlation spectroscopy. // *European Physical Journal E*. 2001. Vol.4, P.263–271.
- [157] Kruse T., Krauthaeuser H.-G., Spanoudaki A., Pelster R. Agglomeration and chain-formation in ferrofluids: Two-dimensional x-ray scattering. // *Physical Review B*. 2003. Vol. 67, P.094206.
- [158] Pelster R., Spanoudaki A., Kruse T. Microstructure and effective properties of nanocomposites: ferrofluids as tunable model systems. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2004. Vol. 37, P.307–317.
- [159] Wagner J., Autenrieth T., Robert A., Härtl W., Grübel G. Structure and dynamics of complex liquids with magnetic dipole–dipole interactions by means of static and dynamic X-ray scattering // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005. Vol.289, P.54–57.
- [160] Wagner J., Fischer B., Autenrieth T. Field induced anisotropy of charged magnetic colloids: A rescaled mean spherical approximation study. // *Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol.124, P.114901.

- [161] Rozynek Z., Józefczak A., Knudsen K.D., Skumiel A., Hornowski T., Fossum J.O., Timko M., Kopanský P., Koneracká M. Structuring from nanoparticles in oil-based ferrofluids. // *Eur. Phys. J. E.* 2011. Vol. 34, P. 28–35.
- [162] Wiedenmann A., Heinemann A. Field-induced ordering phenomena in ferrofluids observed by small-angle neutron scattering. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2005. Vol. 289, P.58–61.
- [163] Pop L.M., Odenbach S. Investigation of the microscopic reason for the magnetoviscous effect in ferrofluids studied by small angle neutron scattering // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2006. Vol.18, P.S2785–S2802.
- [164] Klokkenburg M., Erné B.H., Wiedenmann A., Petukhov A.V., Philipse A.P. Dipolar structures in magnetite ferrofluids studied with small-angle neutron scattering with and without applied magnetic field // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics.* 2007. Vol. 75, P.051408.
- [165] Laskar J.M., Philip J., Raj B. Light scattering in a magnetically polarizable nanoparticle suspension. // *Physical Review E.* 2008. Vol.78, P.031404.
- [166] Laskar J.M., Brojabasi S., Raj B., Philip J. Comparison of light scattering from self assembled array of nanoparticle chains with cylinders. // *Optics Communications.* 2012. Vol.285, P. 1242–1247.
- [167] Aksenov V.L., Avdeev M.V., Balashoiu M., Bica D., Rosta L., Torok Gy., Vekas L. Aggregation in non-ionic water-based ferrofluids by small-angle neutron scattering. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2003. Vol. 258-259, P.452-455.
- [168] Charles S.W. Alignment of biological assemblies using magnetic fluids — A review. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 1990. Vol.85, P.277-284.
- [169] Pyanzina E., Kantorovich S., Cerda J.J., Ivanov A., Holm C. How to analyse the structure factor in ferrofluids with strong magnetic interactions: a combined analytic and simulation approach. // *Molecular Physics.* 2009. Vol.107, P.571–590.
- [170] Cerda J.J., Elfimova E., Ballenegger V., Krutikova E., Ivanov A., Holm Ch. Behavior of bulky ferrofluids in the diluted low-coupling regime: Theory and simulation // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics.* 2010. Vol.81, P.011501.
- [171] Veligzhanin A.A., Frey D.I., Shulenina A.V., Gruzinov A.Yu., Zubavichus Ya.V., Avdeev M.V. Characterization of aggregate state of polydisperse ferrofluids: Some aspects of anisotropy analysis of 2D SAXS in magnetic field. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2018. Vol.459, P. 285-289.

- [172] Фрей Д.И. Анализ структуры и механизмов агрегации магнитных жидкостей методом анизотропного малоуглового рассеяния. Магистерская диссертация 03.03.01 // Фрей Дмитрий Ильич – М., 2014. – 56с.
- [173] Avdeev M.V., Feoktystov A.V., Kopcansky P., Lancz G., Garamus V.M., Willumeit R., Timko M., Koneracka M., Zavisova V., Tomasovicova N., Jurikova A., Csachc K., Bulavin L.A. Structure of water-based ferrofluids with sodium oleate and polyethylene glycol stabilization by small-angle neutron scattering: contrast-variation experiments // *Journal of Applied Crystallography*. 2010. Vol.43, P.959–969.
- [174] Pedersen J. S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1997. Vol.70, P.171–210.
- [175] Novak E., Minina E., Pyanzina E., Kantorovich S., Ivanov A. Structure factor of model bidisperse ferrofluids with relatively weak interparticle interactions. // *Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol.139, P.224905.
- [176] Kantorovich S., Ivanov A.O. Formation of chain aggregates in magnetic fluids: an influence of polydispersity. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. Vol.252, P.244–246.
- [177] Kantorovich S.S. Chain aggregate structure in polydisperse ferrofluids: different applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005. Vol.289, P.203–206.
- [178] Naumenko V., Nikitin A., Kapitanova K., Melnikov P., Vodopyanov S., Garanina A., Valikhov M., Ilyasov A., Vishnevskiy D., Markov A., Golyshev S., Zhukov D., Alieva I., Abakumov M., Chekhonin V., Majouga A. Intravital microscopy reveals a novel mechanism of nanoparticles excretion in kidney. // *Journal of Controlled Release* 2019. Vol.307, P.368–378.
- [179] Еленич А.В., Солопан С.А., Трачевський В.В., Белоус А.Г. Синтез и свойства наночастиц AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$), полученных методом осаждения из раствора диэтиленгликоля. // *Журнал неорганической химии*, 2013. Т.58, № 8, С. 1014–1019.
- [180] Yelenich O.V., Solopan S.O., Greneche J.M., Belous A.G. Synthesis and properties MFe_2O_4 ($M = Fe, Co$) nanoparticles and core – shell structures. // *Solid State Sciences*. 2015. Vol. 46, P.19-26.
- [181] Yelenich O.V., Solopan S.O., Belous A.G. Polyol Synthesis and Properties of AFe_2O_4 Nanoparticles ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) with Spinel Structure. // *Solid State Phenomena*. 2013. Vol.200, P.149-155. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.149>.
- [182] Nagorny A.V., Petrenko V.I., Avdeev M.V., Yelenich O.V., Solopan S.O., Belous A.G., Gruzinov A.Yu., Ivankov O.I., Bulavin L.A. Structural aspects of magnetic fluid

stabilization in aqueous aragose solution. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 431, P.16-19.

- [183] Nagorni A.V., Petrenko V.I., Avdeev M.V., Solopan S.O., Yelenich O.V., Belous A.G., Veligzhanin A.A., Gruzinov A.Yu., Zubavichus Ya.V., Bulavin L.A. Structure of water-based magnetic liquids by small-angle x-ray scattering. Romanian Journal of Physics, 2016, Vol.61, p. 483-490.
- [184] Абрамов Н.В., Горбик П.П. Свойства ансамблей наночастиц магнетита и магнитных жидкостей для применения в онкотерапии. // Поверхность. 2012. Вып.4(19), С.246-265.
- [185] Канторович С.С. Микроструктурные и магнитные свойства феррожидкостей, феррогелей, анизотропных и анизометричных магнитных коллоидов. Диссертация доктора физико-математических наук 01.04.11. / Канторович Софья Сергеевна. – Екатеринбург, 2019. – 385с.

Список иллюстративного материала

Рисунок 1.1. Схематическое изображение однодоменной магнитной частицы с оболочкой в МНЖ.....	14
Рисунок 1.2. Схематическое изображение ПП МНЖ: (а) однослойное покрытие ПАВ, (б) двухслойное покрытие ПАВ.....	16
Рисунок 1.3. Схематическое изображение частиц с адсорбированными на их поверхности заряженными ионами в ИМНЖ в различных средах: (а) кислотная среда, (б) щелочная среда.....	17
Рисунок 1.4. (а) Обратная структура шпинели, состоящая из ГЦК решетки кислорода, с октаэдрическими (В) и тетраэдрическими (А) позициями, заполненными катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . (б) Схема обменных взаимодействий, присутствующих в магнетите.....	18
Рисунок 1.5. Структура магнетита Fe_3O_4 . (а) сочленение полиэдров (тетраэдров и октаэдров) в Fe_3O_4 , (б) – шаровая модель изображения элементарной ячейки Fe_3O_4 ; (с) расположение октаэдров и тетраэдров в структуре шпинели [44].....	19
Рисунок 1.6. Обратная структура шпинели для магнетита [48]. (а) Показана лицевая сторона элементарной ячейки. (б) Ферримагнитная организация в магнетите, иллюстрация плоскости (111).....	20
Рисунок 1.7. Качественная зависимость коэрцитивной силы H_c от диаметра частицы.....	22
Рисунок 1.8. Кривая зависимости намагниченности от величины внешнего магнитного поля.....	23
Рисунок 1.9. Схема технологического процесса синтеза МНЖ на основе метода химического осаждения.	26
Рисунок 1.10. Биомедицинские применения магнитных наночастиц в составе МНЖ.....	31
Рисунок 1.11.: Принципиальная схема станции «СТМ». Установка условно разделена на четыре зоны: А) Блок формирования пучка; В) блок камеры образца и XAFS-измерений; С) блок малоуглового рассеяния; D) блок детекторов. 1, 3, 9 – моторизованные коллиматоры; 2 – монохроматор -”бабочка”; 4 – мониторирующая ионизационная камера (воздух); 5 – камера образца (газовая среда + температура); 6 – детектирующая ионизационная камера (Xe + Ar); 7 – детектор флуоресценции (ДЭЛГ или ФЭУ); 8, 15 – Imaging Plate; 10 – вакуумная камера малоуглового рассеяния; 11 – шлюз ввода образцов; 12 – ионизационная камера контроля поглощения; 13 – видеокамера контроля пучка и положения образца; 14 – линейный координатный детектор.....	35
Рисунок 1.12. Коллимационная схема измерения малоуглового рассеяния на станции «СТМ».....	37

Рисунок 1.13. Оптическая схема станции «ДИКСИ».....	38
Рисунок 1.14. Оптическая схема станции «РСА» на канале 2.6.....	40
Рисунок 1.15. Общий вид кривой МУРР на неоднородном объекте (на рисунке $Q=q$ – вектор рассеяния) [94]. R_1 – радиус агрегатов, R_2 – радиус частиц, составляющих фрактальный агрегат, R_g – радиус инерции агрегата, D – фрактальная размерность.....	44
Рисунок 1.16. Основные узлы атомно-силового АСМ (а) [111]. (б) – качественная зависимость силы Ван-дер-Ваальса от межатомного расстояния.....	47
Рисунок 1.17. Универсальная измерительная головка с юстировочным столиком модели AU028NTF с открытой жидкостной ячейкой, (а) – общий вид, (б) - комплект частей юстировочного столика 1 – юстировочный столик; 2 – открытая жидкостная ячейка; 3 – подложки; 4 – ключ.....	50
Рисунок 1.18. Установка образца. (а) - подложка с образцом установлена в ячейку, (б) - взаимное расположение юстировочного столика и прижимов 1 – юстировочный столик, 2 – ячейка, 3 – клипсы, 4 – зондовый датчик; (в) - ячейка установлена на предметный столик.....	50
Рисунок 1.19. Изображение калибровочной решетки TGZ3 в жидкости до калибровки.....	51
Рисунок 1.20. Изображение калибровочной решетки TGZ3 в жидкости после калибровки. Период решетки 2.4 мкм, высота ступеньки 533 нм.....	51
Рисунок 2.1. Схематическое изображение структуры ПАВ (а) и исследуемой МНЖ (б).....	54
Рисунок 2.2. Сопоставление экспериментальных дифрактограмм от декалина и ОК (на врезке исходная двумерная дифрактограмма) (а), сопоставление дифрактограмм магнитных жидкостей с разной стабилизацией в интервале двух самых интенсивных рефлексов (220) и (311) магнетита (б) и пример уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы для образца СК(в).....	56
Рисунок 2.3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (а) и нейтронов (б), а также кривые статической намагниченности (в) на магнитных жидкостях с разной стабилизацией. На врезке – полученные распределения по размерам.....	58
Рисунок 2.4. Дифрактограммы от водных МНЖ. (а) – сопоставление дифрактограмм от концентрированной и разбавленной МНЖ_ПАК; (б) – сравнение дифрактограмм от МНЖ с разными стабилизаторами.....	62
Рисунок 2.5. Зависимость полуширины рефлекса от угла рассеяния для МНЖ_ПАК (а) и МНЖ_ЛК (б).....	63
Рисунок 2.6. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и теоретические кривые, полученные в программах GNOM и MIXTURE. На врезке – полученные распределения по размерам.....	65

Рисунок 2.7. Сравнительный анализ данных РД и МУРР на водных МНЖ.....	66
Рисунок 2.8. Сравнение восстановленных из данных МУРР распределений наночастиц магнетита по размерам для водных и органических МНЖ.....	67
Рисунок 2.9. Схема измерений АСМ в «жидких условиях» с магнитным полем.....	69
Рисунок 2.10. Изображения МНЖ в оптическом микроскопе: (а) осадок после высыхания МНЖ без магнитного поля; (б) осадок после высыхания МНЖ в магнитном поле.....	70
Рисунок 2.11. АСМ-изображения. (а) осадка МНЖ на поликоре, полученного при обычном высушивании (полуконтактный режим сканирования); (б) осадка МНЖ на поверхности свежесколотой слюды, полученного при высушивании в магнитном поле (полуконтактный режим сканирования); (в) частиц МНЖ в жидких условиях при высаживании на поверхности свежесколотой слюды в магнитном поле (контактный режим сканирования).....	72
Рисунок 2.12. Процесс собирания частиц магнетита в жидкости в магнитном поле подложки в оптическом микроскопе.....	73
Рисунок 2.13. Сравнение АСМ профилей, измеренных в «жидких условиях», для частиц МНЖ и подложки (свежесколотая слюда).....	73
Рисунок 2.14. Гистограммы распределения по размерам агрегатов в МНЖ для трех видов АСМ с аппроксимацией логнормальным распределением (1). В таблице – параметры распределения R_0 и S	74
Рисунок 2.15. (а) – экспериментальная кривая МУРР с подгонкой программой GNOM, (б) – распределения по размерам агрегатов в исследуемой МНЖ по данным АСМ и МУРР.....	75
Рисунок 3.1. Экспериментальные кривые МУРР порошков (а) и графики в координатах Гинье (б).....	82
Рисунок 3.2. Экспериментальные кривые МУРР на порошках магнитных наночастиц: (а) однофазные образцы магнетита (квадраты) и кобальт-феррита (треугольники); (в) двухфазный образец со структурой «ядро-оболочка» (круги), (б), (г) – соответствующие распределения по размерам. Сплошная линия на рисунках (а) и (б) отображает расчетную кривую.....	83
Рисунок 3.3. Дифрактограммы для всех образцов порошков нормированные на максимум интенсивности.....	85
Рисунок 3.4. Экспериментальные рентгенограммы (точки) и аппроксимации (линии) по методу Ритвельда с указанием позиций пиков (вертикальные черточки) для однофазных порошков Fe_3O_4 (а) и $CoFe_2O_4$ (б) и двухфазного образца со структурой типа «ядро-оболочка» $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ (с). На вставке представлена фазовая диаграмма композиционного порошка с	

указанием весовых процентных долей компонент в композиционном материале.....87

Рисунок 3.5. Экспериментальные кривые МУРН на порошках магнитных наночастиц: (а) однофазные образцы магнетита (квадраты) и кобальт-феррита (треугольники); (б) двухфазный образец со структурой «ядро-оболочка» (круги). Сплошная линия на рисунке (б) отображает суперпозицию экспериментальных данных для однофазных образцов из рисунка (а) с учетом их содержания в композитном материале. Пунктирными линиями изображены степенные зависимости и аппроксимация Гинье с соответствующими радиусами инерции.....89

Рисунок 3.6. Результаты рентгенодифракционного эксперимента МНЖ с частицами со структурой «ядро-оболочка»: (а) – экспериментальные дифрактограммы для всех образцов, (б) – сравнение профилей самого интенсивного рефлекса (311) магнитных частиц в МНЖ, (в) - нормированные на максимум интенсивности дифрактограммы МНЖ с учетом вычитания фона (вставка – фазовая диаграмма с указанием весовых процентов долей компонентов для частиц с многослойной структурой «ядро-оболочка» с двумя магнитными материалами с указанием весовых процентных долей компонентов).93

Рисунок 3.7. Экспериментальные кривые МУРР для МНЖ разного состава (а) и соответствующие им графики Гинье (б).....94

Рисунок 3.8. Восстановленные из МУРР распределения по размерам магнитных наночастиц в исследуемых МНЖ.....95

Рисунок 3.9. Экспериментальные кривые МУРР на порошках магнитных наночастиц и магнитных коллоидов на их основе: (а) однофазные образцы магнетита и феррита кобальта; (в) двухфазный образец со структурой «ядро-оболочка», (б), (г)– соответствующие распределения по размерам магнитных частиц96

Рисунок 4.1. Специализированная магнитная ячейка для МУРР на МНЖ во внешнем магнитном поле. Однородное внешнее магнитное поле (напряженность до 0.2 Тл) индуцируется на помещаемом в центре капилляре с образцом (толщина 0.7 мм) посредством пропускания тока через дипольные электрические катушки. Щель между катушками составляет 2 мм. Ячейка располагается перпендикулярно пучку СИ. Поле направлено перпендикулярно пучку СИ....101

Рисунок 4.2. Иллюстрация эволюции экспериментальных двумерных картин рассеяния МУРР (логарифмическая шкала) во внешнем магнитном поле для МНЖ с разным взаимодействием частиц. Все картины рассеяния подобны для состояния «без поля»; для иллюстрации показан

только случай MF2. Карты рассеяния для состояния «В поле» в случае MF2 и MF1 схожи; для примера приведена карта рассеяния для MF2.....101

Рисунок 4.3. Экспериментальные кривые МУРР для всех образцов после усреднения по углу ϕ изотропных картин рассеяния, соответствующих состоянию «без поля». На вставке показаны функции распределения по расстояниям, полученные из экспериментальных кривых с помощью косвенного Фурье-преобразования.....102

Рисунок 4.4. Эволюция ϕ -срезов в двумерных картинах рассеяния (интенсивность рассеяния как функции радиального угла ϕ при фиксированном q) для МНЖ MF2 (а) и MF3 (б) со слабым и сильным взаимодействием частиц, соответственно, при возрастании напряженности внешнего магнитного поля. Для удобного сравнения срезов при различных значениях В данные поделены на среднюю интенсивность среза. (с) Параметр анизотропии как функции внешней напряженности магнитного поля для рассматриваемых МНЖ. Линии соответствуют наилучшей подгонке согласно формуле (4.2); параметры принимают следующие значения: $P_{max} = 0.15 \pm 0.05$, $W=(9 \pm 2) \text{ mT}$ (MF2); $P_{max}=1.02 \pm 0.03$, $W=(23 \pm 1) \text{ mT}$ (MF3).....103

Рисунок 4.5. q -сечения двумерных картин рассеяния вдоль (красный цвет) и перпендикулярно (синий цвет) направлению магнитного поля для двух изучаемых МНЖ (а – MF2, б – MF3); сравнение с расчётами в соответствии с моделью (4.5). Параметры модели: $R_{mean}=3.5 \text{ nm}$, $\sigma=0.37$, $N_{agg}=2$, $l=14 \text{ nm}$, $\eta=50\%$; (б) $R_{mean} = 7.5 \text{ nm}$, $\sigma=0.25$, $N_{agg}=20$, $l=26.3 \text{ nm}$, $\eta=97\%$.)....106

Рисунок 4.6. Двумерные модельные картины рассеяния МУРР (логарифмическая шкала), рассчитанные по формулам (4.5) и (4.4) для двух изучаемых МНЖ.....107

Рисунок 4.7. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния для МНЖ_DEG и МНЖ_сгуо без поля (а), график Гинье для этих же МНЖ (б) и распределение частиц магнетита по размерам (в).....109

Рисунок 4.8. Дифрактограммы МНЖ в капилляре. (а) – экспериментальные дифрактограммы от МНЖ_DEG и МНЖ_сгуо; (б) – сравнение дифрактограмм от МНЖ в интервале самых интенсивных рефлексов (113) (224) (115) и (404); (в) - пример уточнения структуры образца МНЖ_сгуо по методу Ритвельда; (г) – сравнительный анализ результатов РДА и МУРР.....114

Рисунок 4.9. Сравнение дифрактограмм от высушенных МНЖ (основные пики).....115

Рисунок 4.10. Экспериментальные кривые МУРН для МНЖ без поля (а) и распределение частиц магнетита по размерам (б)116

Рисунок 4.11. Схематическая λ - ϕ диаграмма состояний магнитных жидкостей, состоящих из дипольных твердых сфер. I – суперпарамагнитный газ (приближение твердых сфер); II – межчастичные магнитные корреляции в приближении эффективного поля; III – образование

равновесных невзаимодействующих цепочек; IV – зона образования колец; V – область образования перколирующих сеток; VII – микроструктура неизвестна [185].....118

Рисунок 4.12. Иллюстрация эволюции экспериментальных 2D картин рассеяния МУРР (логарифмическая шкала) во внешнем магнитном поле для МНЖ_DEG (а) и МНЖ_sguo (б)..120

Рисунок 4.13. Азимутальные зависимости интенсивности рассеяния МНЖ.....121

Рисунок 4.14. Полевые зависимости для частиц магнетита в составе МНЖ_sguo и МНЖ_DEG. Сплошная линия – аппроксимация функцией Ланжевена.....121

Рисунок 4.15. (а) Продольные и поперечные (относительно направления внешнего магнитного поля) сечения 2D интенсивностей МУРР для образца МНЖ_sguo. Кривые получены с помощью усреднения по соответствующим секторам с раствором 25о. (б) Распределения по размерам, полученные из обратки сечений.....123

Рисунок 4.16. Одномерные МУРР кривые после усреднения по различным секторам вдоль и перпендикулярно внешнему магнитному полю для МНЖ_sguo (а). Угол кругового сектора выбирался равным 25 градусов. (б) – Распределение частиц магнетита по размерам.....123

Рисунок 4.17. Эффективный структурный фактор агрегатов в МНЖ_DEG (синяя линия) и МНЖ_sguo (красная линия).....124

Публикации по теме диссертации

Статьи:

1. **Порохова А.В.**, Авдеев М.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Векаш Л., Аксенов В.Л. *Модуляция размера наномангнетита с покрытием монокарбоновыми кислотами, диспергированного в неполярный растворитель*. Известия вузов. Физика. № 3/2. с. 176-180. (2010).
2. Аксенов В.Л., Авдеев М.В., **Шуленина А.В.**, Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Rosta L., Garamus V.M., Vekas L. *Рассеяние нейтронов и синхротронного излучения в неполярных магнитных жидкостях*. Кристаллография 56, №5, с.848-858 (2011).
3. **Шуленина А.В.**, Авдеев М.В., Аксенов В.Л., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Хойду А., Томбац Е. *Исследование структуры биосовместимых магнитных наножидкостей методами рассеяния синхротронного излучения*. Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. №2, с.38-43 (2012).
4. **Шуленина А.В.**, Авдеев М.В., Беседин С.П., Волков В.В., Хойду А., Томбац Е., Аксенов В.Л. *Распределение по размерам агрегатов наночастиц в водной магнитной жидкости из данных атомно-силовой микроскопии*. Кристаллография 57, №6, с.948-954, 2012.
5. Veligzhanin A.A., Frey D.I., **Shulenina A.V.**, Gruzinov A.Yu., Zubavichus Ya.V., Avdeev M.V.. *Characterization of aggregate state of polydisperse ferrofluids: Some aspects of anisotropy analysis of 2D SAXS in magnetic field*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 459, pp.285-289 (2018).
6. Нагорный А. В., Авдеев М. В., Еленич А. В., Солопан С. А., Белоус А. Г., **Шуленина А.В.**, Турченко В.А., Соловьев Д.В., Булавин Л.А., Аксенов В.Л. *Структурные особенности магнитных наночастиц $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ по данным рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов*. Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. №8, с. 3–9 (2018).

Тезисы докладов

1. **Порохова А.В.**, Авдеев М.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Аксенов В.Л., Векаш Л. *Модуляция размера наномангнетита с покрытием монокарбоновыми кислотами, диспергированного в неполярный растворитель*. Сборник тезисов. II Всероссийская конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (ММПСН-2009), Москва, 27-29 мая 2009г. с. 327-328.

2. **Порохова А.В.**, Аксенов В.Л., Авдеев М.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Garamus V.M., Willumeit R., Vekas L. *Влияние поверхностного стабилизатора на размер наночастиц магнетита в магнитных жидкостях по данным рассеяния синхротронного излучения и нейтронов.* Тезисы докладов VII Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2009), 16-21 ноября 2009, с.93.
3. **Порохова А.В.** *Комплексные исследования наномангнетита, диспергированного в неполярный органический растворитель с помощью синхротронного излучения и нейтронов.* Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», Москва, 12-15 апреля 2010 г., Сборник тезисов, секция «Физика», т.2, с. 253-254.
4. **Порохова А.В.**, Беседин С.П., Авдеев М.В., Аксенов В.Л. *АСМ исследование наночастиц магнетита биосовместимой магнитной жидкости.* XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 6-10 декабря 2010г. Тезисы докладов «НКРК 2010», с. 210.
5. **Shulenina A.V.**, Avdeev M.V., Aksenov V.L., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Hajdu A., Tombacz E. *Structural features of ferrofluid by X-ray and synchrotron scattering.* “Structural aspects of biocompatible ferrocolloids: stabilization, properties control and application” 19-20 August 2011, Dubna, Russia. Book of Abstracts, p.32.
6. Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Chernyshov, **Shulenina A.V.** *Current possibilities and future prospects of in-situ structural monitoring of nanomaterials at Kurchatov synchrotron radiation source.* “Structural aspects of biocompatible ferrocolloids: stabilization, properties control and application” 19-20 August 2011, Dubna, Russia. Book of Abstracts, p.38.
7. **Shulenina A.V.**, Avdeev M.V., Besedin S.P., Volkov V.V., Hajdu A., Tombacz E., Aksenov V.L. *Aggregate size distribution in aqueous magnetic fluid by in-liquid atomic force microscopy and small-angle X-ray scattering.* “Moscow International Symposium on Magnetism” Moscow, Russia, August 21-25, 2011. Book of Abstracts, p.242.
8. **Шуленина А.В.**, Авдеев М.В., Зубавичус Я.В., Аксенов В.Л. *Структурные исследования агрегатов наночастиц магнетита биосовместимой магнитной жидкости по данным рассеяния синхротронного излучения и атомно-силовой микроскопии.* Тезисы докладов VIII Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2011), 14-18 ноября 2011, с.93.

9. Avdeev M.V., Veligzhanin A.A., **Shulenina A.V.**, Gruzinov A.Yu., Zubavichus Y.V. *Aggregate state of ferrofluids by anisotropy analysis of 2D SAXS in magnetic field*. "Moscow International Symposium on Magnetism" Moscow, Russia, July 1-5, 2017. Book of Abstracts, p. 401 (2017).
10. **Шуленина А.В.**, Авдеев М.В., Велигжанин А.А., Петерс Г.С., Нагорный А.В., Аксенов В.Л., Еленич А.В., Солопан С.А., Белоус А.Г., Турченко В.А., Соловьев Д. В. *Исследования структуры композиционных магнитных наночастиц с помощью рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов*. Сборник тезисов докладов «Совещания пользователей Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований», Москва, 20-23 ноября 2017г. с. 140 (2017).
11. **Шуленина А.В.**, Авдеев М.В., Велигжанин А.А., Петерс Г.С., Нагорный А.В., Аксенов В.Л., Еленич А.В., Солопан С.А., Белоус А.Г. *Влияние способа синтеза биосовместимых магнитных наножидкостей на параметры агрегатов наночастиц*. Сборник тезисов IX ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. Москва, 5 апреля 2018г. с. 48-49 (2018).
12. **Шуленина А.В.**, Авдеев М.В., Велигжанин А.А. *Малоугловое рентгеновское рассеяние в исследовании порошков и водных дисперсий наночастиц $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ и их отдельных компонент*. Сборник тезисов докладов XXV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2018». Секция «Физика». Подсекции: "Сверхпроводящие и электронные свойства твердых тел", "Физика твердого тела", место издания Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова Москва, тезисы, с. 373-374 (2018).