

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019 г.

Работа выполнена на кафедре нейтронографии физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».

Научный руководитель: **Авдеев Михаил Васильевич**
доктор физико-математических наук, начальник сектора, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований.

Официальные оппоненты: **Ерин Константин Валерьевич**
доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры общей и теоретической физики, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь;

Штыкова Элеонора Владимировна
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биоорганических структур отдела рентгеновских и синхротронных исследований, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва.

Ведущая организация: Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук (ИМСС УрО РАН), г. Пермь.

Защита состоится «19» марта 2020 года, начало в 15.00, на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. академика И.В. Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 520.009.01, к. ф. -м.н.

В.А. Демин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена экспериментальным исследованиям структурных характеристик коллоидных систем с наночастицами магнетита, включая биосовместимые системы, на основе данных методов рассеяния рентгеновского, в том числе синхротронного, излучения.

Актуальность темы исследования

Современные исследования в области физики конденсированного состояния затрагивают обширное количество фундаментальных систем, в структуру которых входят наночастицы с различным химическим составом. Большой интерес специалистов различного профиля проявляется к магнитным наножидкостям (МНЖ), основу которых составляют магнитные наночастицы [1, 2]. Отличительной особенностью МНЖ является одновременное сочетание текучести и чувствительности к магнитному полю. Хотя первые магнитные жидкости 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 различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), 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? Использование МНЖ в таких биомедицинских приложениях, как новые методы лечения онкологических заболеваний и направленной доставке лекарств, требует создание безопасных для человека биосовместимых МНЖ, которые обладали бы минимальной токсичностью, были бы химически устойчивы и легко выводились бы из организма. Все обозначенные проблемы требуют детальных структурных исследований уже на первых этапах синтеза.

До сих пор синтез концентрированных (объемная доля магнитного материала $\varphi_m > 1\%$) водных МНЖ без агрегации наночастиц представляет собой сложную задачу [3-5]. В последние годы наблюдается прогресс в развитии методов синтеза концентрированных водных МНЖ, объединяющих в той или иной степени стерическую и электростатическую стабилизации [3, 5-8]. Однако, получить полностью неагрегированные водные МНЖ не удается. В этой связи описание структуры агрегатов в различных условиях является актуальной задачей, важной 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 [9]. Более надежно агрегация в МНЖ может быть зарегистрирована методами рассеяния различных излучений (свет, рентгеновские лучи, нейтроны) [10]. Использование неразрушающих рентгеновских или нейтронных дифракционных методов позволяет извлекать структурную информацию как о фазовом составе материала, так и о размере кристаллитов и распределении наночастиц по размерам. Для решения структурных задач в нанометровом масштабе в дополнение к дифракционным методам можно также рассматривать сканирующую зондовую микроскопию [4] (например, метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), которая обладает сравнительно высоким пространственным разрешением, но требует специальных модификаций образцов.

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, позволяющих 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 рентгеновской дифракции (РД) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) 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) получение информации о степени агрегации данных частиц является важным и необходимым для решения проблемы структурной стабилизации магнитных частиц в водных (в том числе физиологических) средах. Основная сложность заключается здесь в том, 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, совершенствования методики анализа данных малоуглового рассеяния. 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 с органическими растворителями. В этой связи, важным является сравнение структурной организации наночастиц магнетита в разных средах.

Цель диссертационной работы состояла в проведении сравнительного структурного анализа практических 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 компонент;

4) выявление специфических особенностей различных структурных методов для получения взаимодополняющей информации.

Научная новизна работы определяется достижением следующих приоритетных результатов.

1. Впервые показано, что использование насыщенных кислот приводит к уменьшению среднего размера для магнетита в МНЖ и более узким функция распределения частиц по размеру.

2. На базе метода жидкостной атомно-силовой микроскопии предложена и проведена новая 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 МУРР на водных МНЖ со стабилизатором олеатом натрия во внешнем магнитном поле. Выявлены упорядочения на разных масштабах, соответствующие внутренней организации агрегатов и образованию цепочек из них.

Практическая значимость работы.

Полученные данные о закономерностях процесса образования наночастиц магнетита разного размера в нанодисперсиях могут использоваться для разработки и усовершенствования практических методов получения МНЖ с регулируемым распределением по размерам и, соответственно, 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. Результаты исследований позволяют существенно улучшить полезные для практических применений характеристики такого рода систем.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Подтверждено, что использование насыщенных кислот в качестве стабилизаторов МНЖ 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 малый размер частиц во всех образцах.

7. На основе анализа анизотропии 2D МУРР на водных МНЖ, 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 МНЖ, близко к поведению Ланжевена. Это объясняет эффект быстрого насыщения анизотропии при сравнительно малом параметре диполь-дипольного взаимодействия.

Апробация результатов исследования.

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих российских и международных конференциях: Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (Hercules-2009), Гренобль-Париж, Франция, март-апрель 2009 г.; Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях (ММПСН-2009), Москва, май 2009 г.; VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2009), Москва, ноябрь 2009 г.; Workshop “Structural aspects of biocompatible ferrocolloids: stabilization, properties control and application”

Гестхахт, Германия, Январь 2010 г.; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010, Москва, апрель 2010 г.; XIV Национальная конференция по росту кристаллов (НККР-2010), Москва, декабрь 2010 г.; Workshop “Structural aspects of biocompatible ferroc colloids: stabilization, properties control and application” (BIOFC 2011) Dubna, August 2011; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011), Москва, август 2011 г.; VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии (РСНЭ-НБИК 2011), Москва, ноябрь 2011 г.; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017), Москва, июль 2017 г.; Совещание пользователей Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований, Москва, ноябрь 2017 г., IX Ежегодная конференция Нанотехнологического общества России, Москва, апрель 2018 г., XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2018», Москва, апрель 2018 г.

Публикации автора. По теме диссертационной работы опубликовано 6 печатных работ в рецензируемых научных журналах из списка ВАК. Кроме того, результаты работы также были опубликованы в 12 тезисах 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 и интерпретация результатов 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы и конкретные задачи исследования, научная новизна и практическая ценность полученных результатов; описана структура работы (в том числе представлены сведения об апробации работы) и изложены основные научные положения и результаты, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. Рассмотрены современные методы синтеза наночастиц магнетита в составе МНЖ. Основываясь на различных физико-химических свойствах нанодисперсий магнетита согласно литературным данным, приведена классификация МНЖ. Обзор включает описание характеристик актуальных стабилизаторов МНЖ и основные примеры использования наночастиц магнетита для медико-биологических целей. На основе анализа литературных данных показано, что в настоящее время отсутствует целостное представление о том, какие структурные факторы влияют на эффективность стабилизации наночастиц магнетита, а также какую роль играет структура агрегатов в процессах, приводящих к нарушению агрегационной устойчивости в биосовместимых МНЖ.

Во второй части первой главы приводится описание методов структурного анализа материалов и оборудования, на котором были получены экспериментальные результаты. Рассмотрены рентгенодифракционные методики, реализуемые на используемых в работе экспериментальных установках, а также возможности АСМ. Для метода МУРР изложен принцип работы программ обработки экспериментальных данных – GNOM, SAXSfit, MIXTURE и POLYMIX. Необходимость использования различных методов структурного анализа в данной работе определяется взаимодополняемостью полученной информации, поскольку в рамках только одного метода невозможно получить достоверную информацию о структуре материалов.

Рентгеновские дифрактограммы и кривые МУРР были получены на двух специализированных станциях источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» – «Структурное материаловедение (СТМ)» и «ДИКСИ» (НИЦ «Курчатовский институт»). Также в работе использовался лабораторный малоугловой дифрактометр «АМУР-К» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН). Все измерения проводились при комнатной температуре в режиме пропускания. МНЖ помещались в тонкостенные кварцевые капилляры, которые запаивались. Изменения картин МУРР МНЖ в присутствии внешнего магнитного поля наблюдалось в

специальной магнитной ячейке, которая позволяла варьировать величину магнитного поля в пределах до 250 мТл. Эксперименты по АСМ проводили с помощью микроскопа Интегра Аура (фирмы «НТ-МДТ»), съемка изображений осуществлялась при комнатной температуре полуконтактным и контактными методами как в высушенном, так и в жидком состоянии. Для получения АСМ изображений в жидкости использовалась универсальная измерительная головка с открытой жидкостной ячейкой, в которой частицы магнетита фиксировались с помощью магнитного поля (напряженность 238 и 36.2 мТл) на поверхности свежесколотой слюды.

Во второй, третьей и четвертой главах представлены полученные в диссертационной работе результаты, и проводится их обсуждение.

Во **второй главе** представлен сравнительный анализ структур органических и водных МНЖ. Методами синхротронной РД, МУРР и АСМ исследованы разные МНЖ: коллоидные растворы наночастиц магнетита на основе слабополярных (органических) и сильнополярных (водных) растворителей. Рассматриваемые МНЖ разрабатывались для использования в качестве контрастных агентов в магниторезонансной томографии, носителей лекарственных препаратов и других биомедицинских приложений.

В первой части изучается влияние вида ПАВ на конечные параметры функции распределения наночастиц по размерам в МНЖ, синтезируемых посредством диспергирования наномангнетита в слабополярный органический растворитель (декалин). В качестве стабилизаторов рассмотрен ряд насыщенных монокарбоновых кислот с разной длиной углеводородной цепи (лауриновая (ЛК), миристиновая (МК), пальмитиновая (ПК) и стеариновая (СК) кислоты), которые сравниваются с классическим для МНЖ стабилизатором – ненасыщенной олеиновой кислотой (ОК).

В дифрактограммах МНЖ (рис. 1) хорошо идентифицируются вклады рассеяния на растворителе (декалине) и магнетите. Так как МНЖ представляет собой разбавленный коллоидный раствор, то большой вклад дает широкий пик от 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. Для самых интенсивных рефлексов (220) и (311) (рис.1(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 ОКР. Этот предварительный вывод был подтвержден с помощью уточнения по методу Ритвельда.

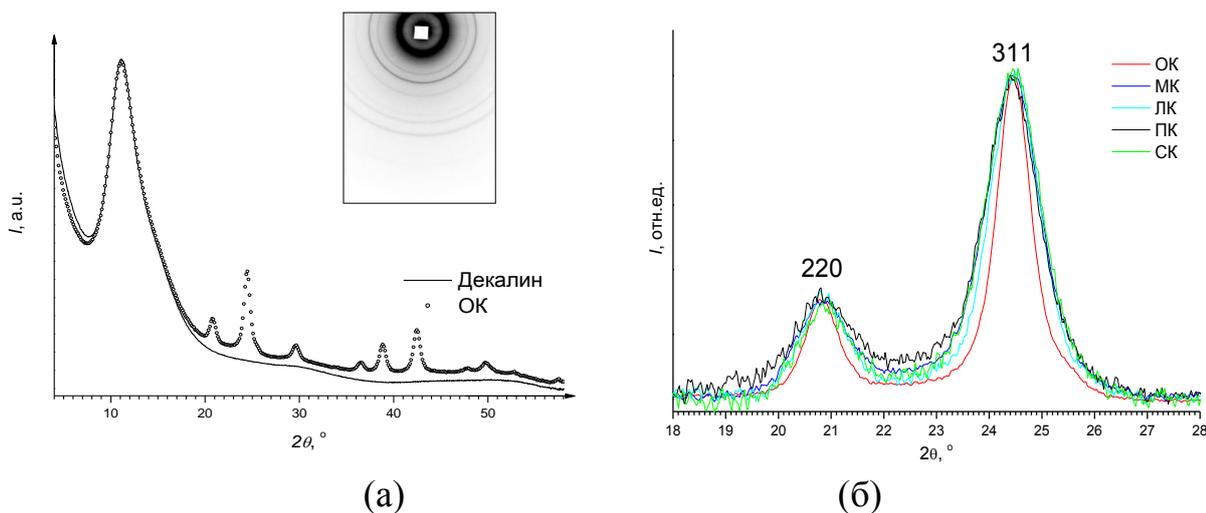


Рис.1. Экспериментальные дифрактограммы от декалина и МНЖ со стабилизацией олеиновой кислотой (на врезке - исходная двумерная дифрактограмма) (а); сопоставление дифрактограмм МНЖ с разной стабилизацией в интервале двух самых интенсивных рефлексов (220) и (311) магнетита (б).

Показательные результаты экспериментов МУРР демонстрируются на рис.2. Кривые для трех МНЖ с насыщенными карбоновыми кислотами (ЛК, ПК, СК) практически совпадают, в то время как для МНЖ с ненасыщенной ОК наблюдаются существенные отличия от других кривых. Высокий контраст между магнетитом и растворителем (в сравнении с контрастом между стабилизационными оболочками из водородсодержащих компонент и растворителем) позволяет говорить о том, что преимущественно регистрируемые кривые рассеяния дают информацию о распределении размеров дисперсного магнетита в данных МНЖ. Распределение по размерам наночастиц было определено методом косвенного Фурье-преобразования экспериментальных кривых рассеяния в программе GNOM в приближении полимодального распределения жестких сфер (вставка на рис.2).

Для МНЖ, стабилизированных насыщенными карбоновыми кислотами, наблюдается узкое симметричное распределение с максимумом около 6 нм. МНЖ с ОК в качестве стабилизатора характеризуются более крупными, в среднем, частицами с более широким распределением по размерам. Результаты МУРР сравниваются с данными малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и магнитометрии [12, 3]. Сопоставление кривых, приведенных на рис.2, с нейтронными данными выявляет сходство, как в отношении исходных экспериментальных кривых, так и в отношении восстановленных из них размерных распределений.

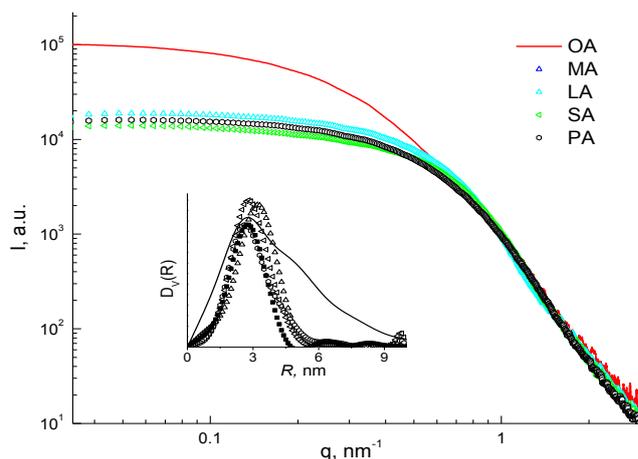
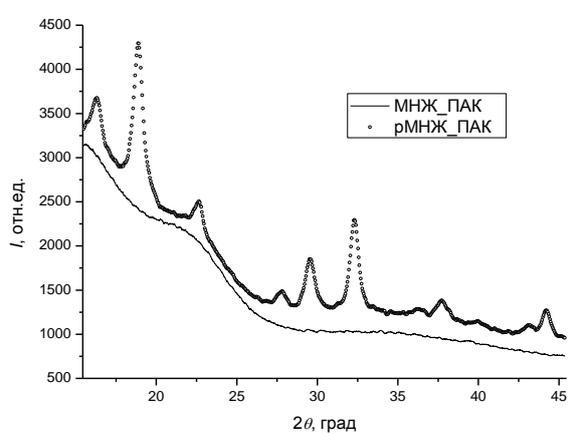
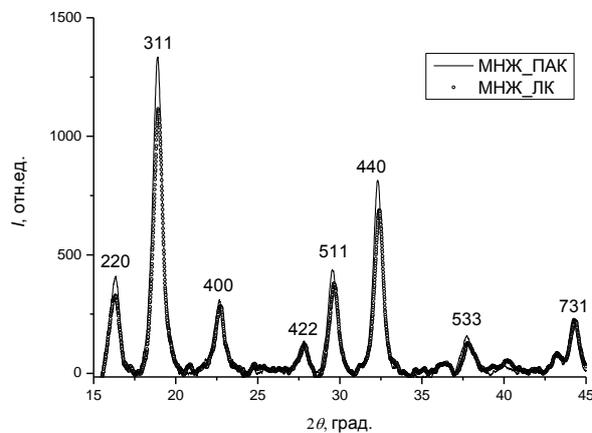


Рис.2. Кривые МУРР от МНЖ с разной стабилизацией. На вставке – распределения по размерам наномангнетита.

Во второй части приводятся результаты исследования структуры МНЖ на водной основе. В данном случае определение структурных характеристик МНЖ проводится с целью получения стабильных дисперсных неагрегирующих наночастиц магнетита. Для предотвращения агрегации наночастицы магнетита покрывались соединениями, повышающими боисовместимость МНЖ, включая полиакриловую (ПАК) и лимонную (ЛК) кислоты. Дифрактограммы от МНЖ со стабилизацией ПАК для двух концентраций, различающихся в 100 раз, представлены на рис. 3(а).



(а)



(б)

Рис. 3. Дифрактограммы от водных МНЖ. (а) – сопоставление дифрактограмм от концентрированной и разбавленной МНЖ_ПАК; (б) – дифрактограммы от МНЖ с разными стабилизаторами.

Дифрактограмма для разбавленного образца (pMNJ_ПАК) не содержит вклада узких дифракционных пиков, характерных для фазы магнетита, которые четко проявляются для концентрированного образца МНЖ_ПАК ($\varphi_m = 1.9\%$). Следовательно, концентрация магнетита в образце pMNJ_ПАК ($\varphi_m = 0.019\%$) находится ниже порога обнаружения данным

методом, а основной вклад в картину рассеяния вносят растворитель и стенки капилляра. Разностные кривые рассеяния после вычитания фоновой кривой приведены на рис.3(б). Положения дифракционных пиков для двух МНЖ с разными стабилизаторами совпадают между собой в пределах экспериментальной погрешности. Расчет области когерентного рассеяния (ОКР) производился для наиболее сильных дифракционных пиков МНЖ (рис. 3(б)) по формуле Селякова-Шеррера. В результате средние значения размеров составили 9.59 и 9.54 нм для МНЖ_ПАК и МНЖ_ЛК, соответственно. Полученные оценки размера кристаллитов сравнивались с распределением наночастиц магнетита по размерам, восстановленным из данных МУРР (рис.4.) Следует отметить, что ход кривой рассеяния для образца рМНЖ_ПАК полностью аналогичен двум концентрированным образцам. Это означает, что чувствительность метода МУРР существенно выше в сравнении с методом РД.

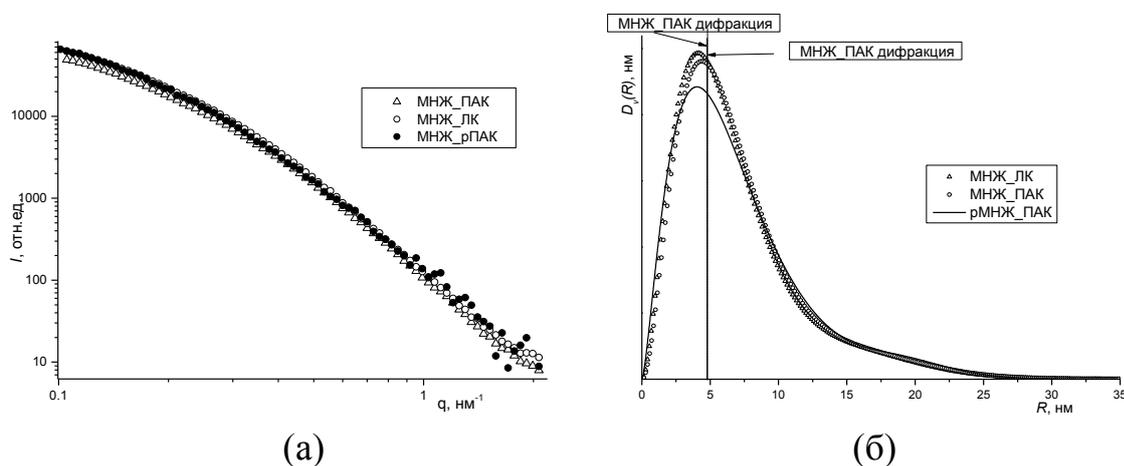


Рис. 4. (а) –кривые МУРР, (б) – Сопоставление результатов РД и МУРР.

Обработка кривых МУРР (рис.4(б)) по двум различным алгоритмам, реализованным в программах GNOM и MIXTURE, дала близкие функции распределения наночастиц магнетита по размерам для разных образцов. Во всех исследованных МНЖ явно присутствует фракция крупных частиц с размерами до 60 нм. Установлено, что размер ОКР практически совпадает с максимумом распределения по размерам из МУРР. Интересно, что наблюдаемый характер агрегации в образцах с разной стабилизацией практически совпадает. Это указывает на близкие структурные параметры стабилизационных оболочек из ПАК и ЛК. Принимая во внимание существенное различие по длине двух ПАВ, можно заключить, что ПАК адсорбируется на поверхности магнетита в плоской конфигурации.

В третьей части проводится сравнительный анализ распределений частиц наномангнетита по размерам, полученных методами АСМ и МУРР.

Для высаживания агрегатов из МНЖ на подложку использовалось неоднородное магнитное поле. По высотным профилям АСМ определяли диаметр осажденных частиц с построением функции распределения по размерам. Измерения проводились как в высушенном состоянии, так и в жидкой фазе. Основные результаты исследования с помощью АСМ представлены на рис.5.

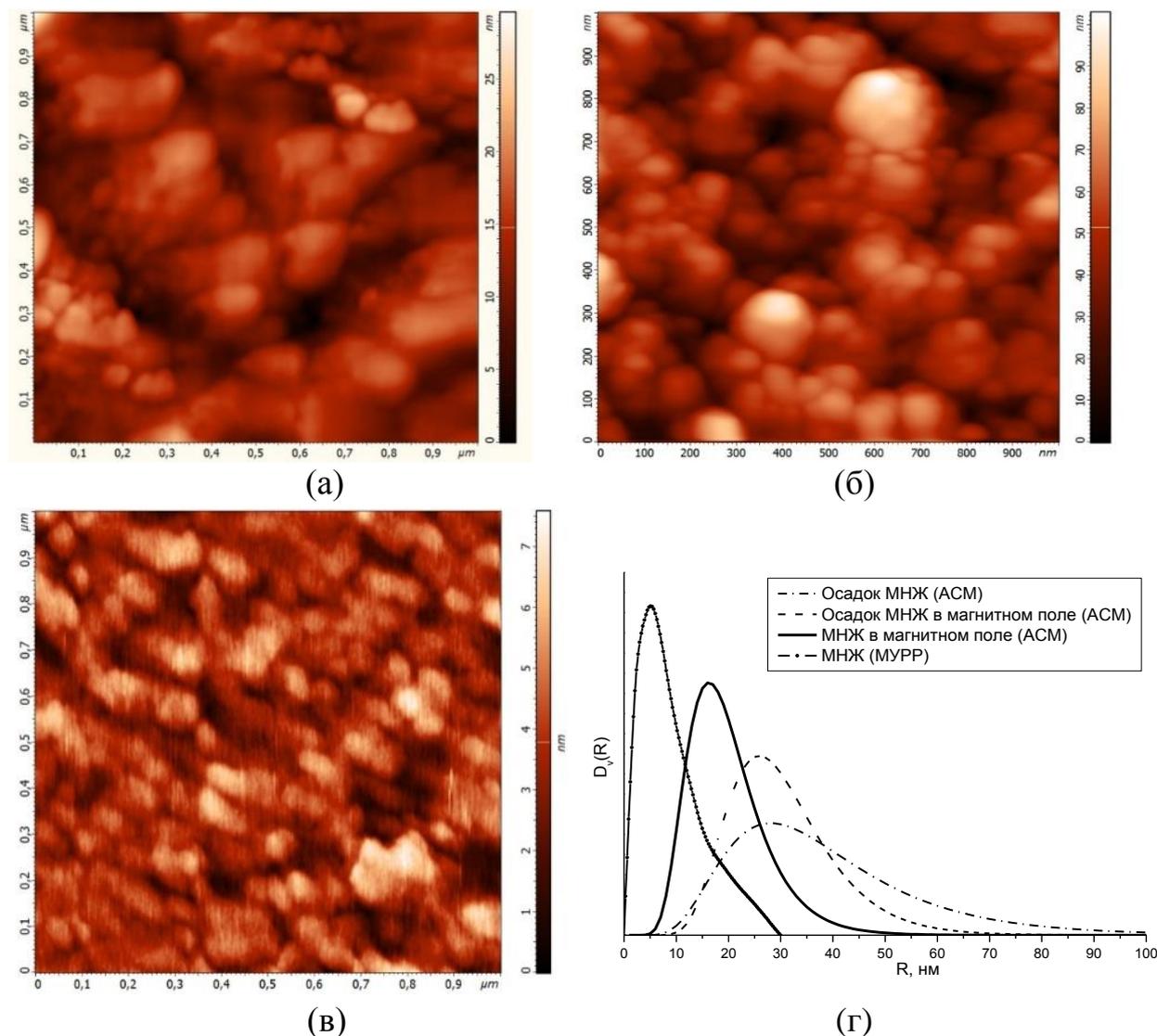


Рис. 5. АСМ-изображения: (а) осадок МНЖ на поликре (обычное высушивание, полуконтактный режим сканирования); (б) осадок МНЖ на поверхности свежесколотой слюды, (сушка в магнитном поле, полуконтактный режим); (в) частицы МНЖ в жидких условиях в магнитном поле (контактный режим); (г) – результаты АСМ и МУРР для МНЖ_ПАК.

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. Размер частиц при АСМ-сканировании в жидких условиях (рис. 5в) лежит в диапазоне 14-58 нм. Уменьшается количество агломератов (размер 180 нм). Существенно меньше становится и средняя шероховатость, 0.88 нм, что косвенно свидетельствует о плотном и равномерном заполнении поверхности частицами. Сравнение результатов АСМ и МУРР (рис.5 (г)) показало, что область влияния агрегатов на $D_V(R)$ из МУРР лежит в районе максимума распределения $D_V(R)$ из жидкостной АСМ. Данные жидкостной АСМ наиболее близко отражают ситуацию по наличию агрегатов в исходной МНЖ. 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. Использование АСМ в «жидких условиях» подтвердило достоверность результатов интерпретации кривых МУРР.

Третья глава посвящена структурным особенностям магнитных порошков и коллоидов на основе композиционных магнитных наночастиц.

В первой части проводится исследование структурных характеристик порошков композиционных частиц $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ и их агрегатов в сравнении с порошками отдельных компонент шпинельного типа Fe_3O_4 и $CoFe_2O_4$ с помощью методов МУРР и РД. С помощью синхротронной РД в первом параграфе определяется фазовый состав порошков и рассчитывается ОКР для сравнения с данными из МУРР. Результаты анализа кривых МУРР на порошках композиционных наночастиц $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ с предполагаемой структурой «ядро-оболочка» представлены на рис.7. Для всех изучаемых порошков обработка кривых МУРР дает схожие по характеру распределения. Они состоят из двух ярко выраженных участков, соответствующих малым и большим размерам: четко проявляется относительно узкий максимум в районе 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 феррита кобальта. Композитный порошок характеризуется большой (~ 50 об. %) долей агрегации, что существенно выше, чем в случае отдельных компонент.

Одной из задач, решаемых в данной главе, стояло возможность подтверждения внутренней структуры «ядро-оболочка» у частиц. Однако, в исследуемых частицах, где предполагается, что ядро частицы состоит из магнетита, а оболочка – из феррита кобальта, величины плотности длин

рассеяния близки по значению (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 $\rho = 5.2 \text{ г/см}^3$)). Ввиду малого контраста между ядром и оболочкой наблюдать рассеяние непосредственно от ядра частицы на картине МУРР затруднительно.

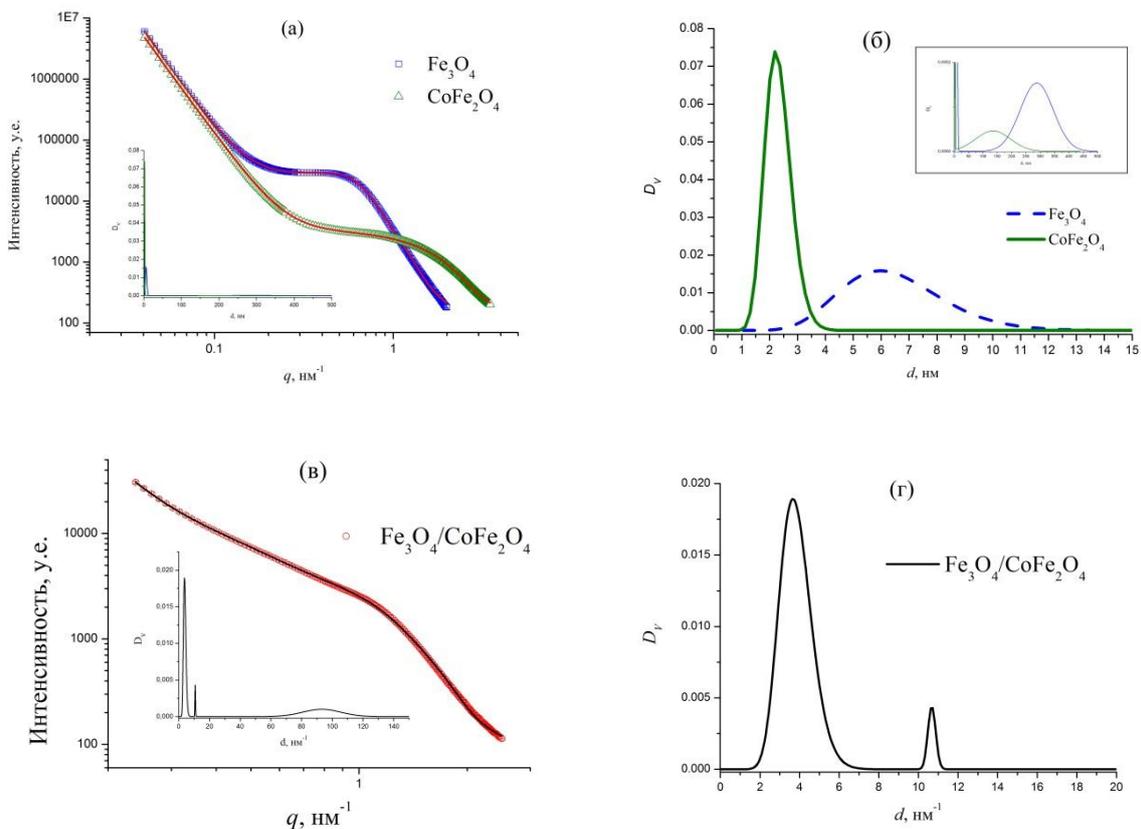


Рис. 7. Результаты анализа кривых МУРР порошков магнитных наночастиц: (а) – однофазные образцы магнетита (квадраты) и феррита кобальта (треугольники); (в) – двухфазный образец со структурой «ядро-оболочка» (круги), (б), (г) – соответствующие распределения по размерам. Сплошная линия на рисунках (а) и (б) отображает расчетную кривую.

Во второй части для данных магнитных порошков наночастиц определяется фазовый состав и средний размер кристаллитов из данных РД в большем угловом диапазоне. Проводится изучение структуры порошков (включая степень агрегации) с помощью МУРН. Полученные результаты сравниваются с МУРР. Следует отметить, что экспериментальные значения характерных размеров (размер кристаллитов и радиус инерции) магнитных частиц из двух методов сохраняют соотношение между собой. Существенным фактором, влияющим на общее рассеяние, является сильное агрегационное состояние порошков.

Продолжение исследований по обнаружению прямого эффекта оболочки через дезагрегацию композиционных частиц и помещение их в жидкую среду со стабилизацией и понижением концентрации проведено в

третьей части. Экспериментальные кривые и определенные распределения частиц по размерам приведены на рис. 8. Исходя из результатов моделирования с помощью программы MIXTURE, делается вывод, что отдельные наночастицы образуют агрегаты во всех исследуемых образцах МНЖ. Основная фракция частиц магнетита в МНЖ содержит отдельные наночастицы с диаметрами 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 частицами феррита кобальта содержится лишь 5.7% агрегатов размером 38 нм, в то время как для МНЖ с композиционными частицами только 38.4% составляют отдельные частицы, остальное – их агрегаты. Общий вид определенных распределений по размерам для всех кривых имеет достаточно широкое распределение по сравнению с распределением от порошков таких же частиц.

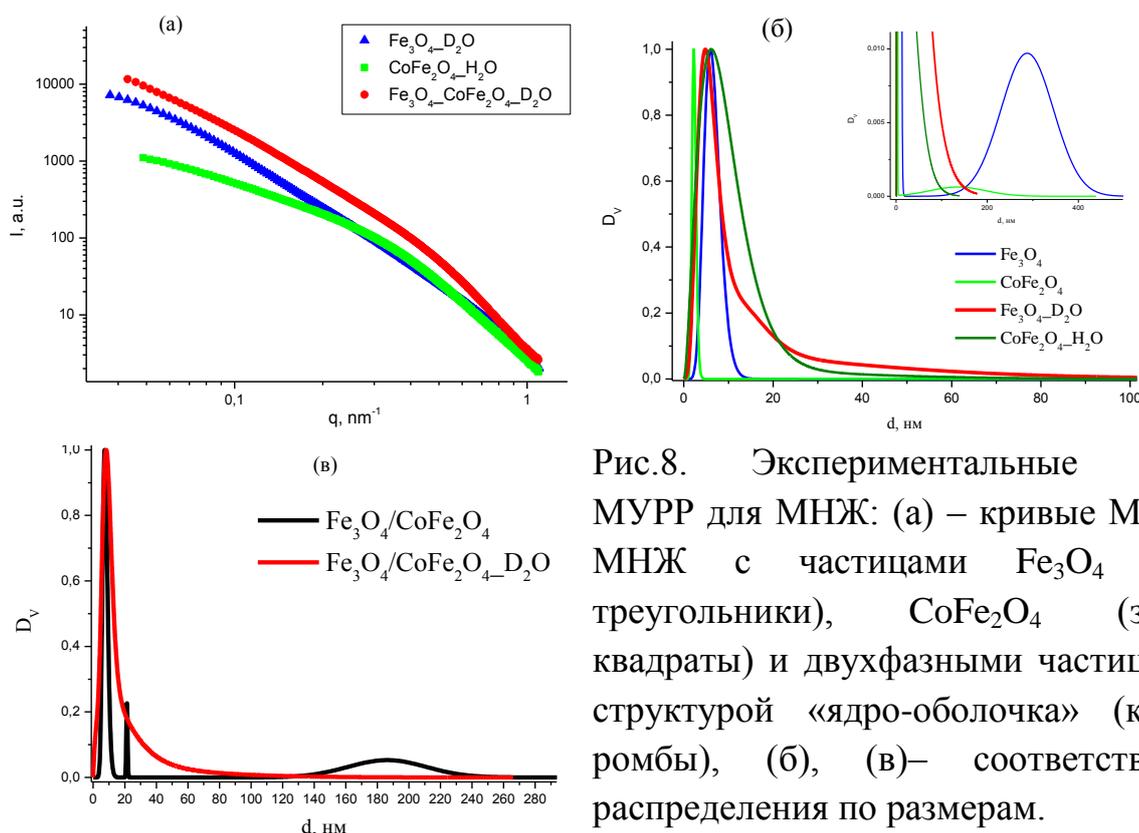


Рис.8. Экспериментальные кривые МУРР для МНЖ: (а) – кривые МУРР от МНЖ с частицами Fe_3O_4 (синие треугольники), CoFe_2O_4 (зеленые квадраты) и двухфазными частицами со структурой «ядро-оболочка» (красные ромбы), (б), (в)– соответствующие распределения по размерам.

В четвертой главе с помощью РД и МУРР анализируются структурные особенности МНЖ на основе магнетита, полученного двумя разными методами: методом осаждения из диэтиленгликоля и криогенным методом. В качестве ПАВ в МНЖ использовался олеат натрия. Исследуемые системы показали сложную внутреннюю структуру, обусловленную как магнитным взаимодействием между частицами в МНЖ, так и влиянием

оболочек ПАВ на частицах. Действие этих факторов приводит к образованию в данных системах различных типов агрегатов, которые значительно влияют на макроскопические свойства систем.

В первой части описывается принцип характеристики агрегационного состояния МНЖ в магнитном поле по анизотропии двумерных картин МУРР. Для получения структурных характеристик агрегатов проанализированы двумерные картины МУРР для разбавленных МНЖ с различной степенью взаимодействия частиц под действием магнитного поля. В частности, первоначально рассматривались классические МНЖ на основе органических слабополярных растворителей (толуол, декалин) с дисперсными наночастицами магнетита (MF2) и кобальта (MF3), покрытыми ОК, и МНЖ на водной основе с диспергированными наночастицами магнетита (MF1), покрытыми двойным слоем олеата натрия. Брлись низкие концентрации магнитных частиц в МНЖ (< 2 об. %), чтобы избежать сложных эффектов взаимодействия в системах. Частичное снятие усреднения расположения агрегатов в системе обеспечивалось за счет приложения внешнего магнитного поля. Обнаруженные при этом эффекты анизотропии в МУРР можно объяснить наличием в МНЖ равновесных цепочечных агрегатов. Влияние внешнего магнитного поля на экспериментальные двумерные картины МУРР от изучаемых МНЖ показано на рис.9.

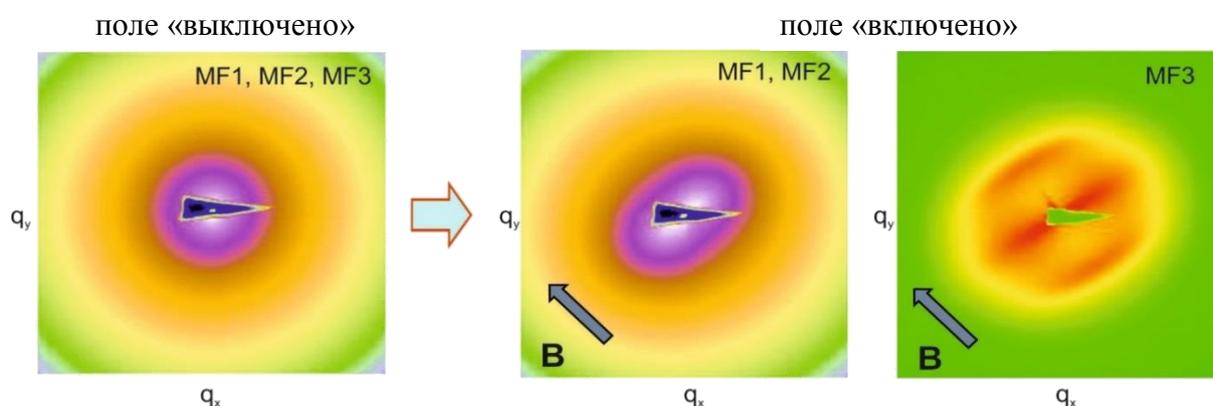


Рис.9. Иллюстрация эволюции экспериментальных 2D картин рассеяния МУРР (логарифмическая шкала) во внешнем магнитном поле для МНЖ с различным взаимодействием частиц. Все картины МУРР подобны картине рассеяния для MF2, когда поле «выключено».

Анизотропия двумерных экспериментальных картин МУРР в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля показывает, что изменения в рассеянии определяются только ориентированием анизотропных по форме агрегатов вдоль поля. Рост агрегатов в поле не происходит. Обнаружено [13], что разработанная модель количественных оценок сформированных цепочек в приближении локальной полидисперсности

работает только для органических МНЖ (MF2 и MF3), которые ведут себя в полном соответствии с теоретическими представлениями для дипольных жидкостей в отношении равновесных агрегатов в виде цепочек преимущественно из больших частиц ($D \approx 10-20$ нм). Данный анализ позволил точно описать такие 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 сцепления в полном соответствии с теорией МНЖ [1].

Вторая часть посвящена определению структурных характеристик водных МНЖ с разным типом стабилизацией по данным МУРР, МУРН и РД аналогично ранее исследуемым системам. Первоначально изучались дифрактограммы МНЖ в капиллярах. В результате уточнения по методу Ритвельда была подтверждена фаза магнетита и определены размеры ОКР. Затем для сравнения и подтверждения выводов о размерах ОКР был проведен рентгенодифракционный анализ высушенных жидкостей. Дифрактограммы высушенных МНЖ уточнялись аналогично жидкостям в капиллярах. Определенные ОКР составляют величины 12 нм для МНЖ_сгуо и 7 нм для МНЖ_DEG. Анализ картин рассеяния МУРР и МУРН в отсутствие внешнего магнитного поля позволил определить размерные характеристики частиц и агрегатов. Исходно предполагалось, что данные МНЖ должны содержать незначительную долю агрегатов. Однако, в результате МУРР анализа показано, что для всех образцов доля агрегатов составляет $\sim 30\%$ частиц. Установлено, что в МНЖ, где синтез частиц осуществлен осаждением из диэтиленгликоля, произошло четкое разделение на фракции отдельных частиц (диаметр 7.9 нм) и агрегатов (диаметр 79.2 нм), в то время как для МНЖ с частицами, синтезированными криогенным методом, распределение широкое с максимальным размером агрегатов 34.6 нм. Полученные данные согласуются в пределах экспериментальной ошибки с результатами МУРН.

Третья часть связана с анализом анизотропных двумерных картин МУРР МНЖ и анализом их одномерных срезов интенсивности. Здесь также приводятся результаты анализа данных МУРР на МНЖ во внешнем магнитном поле, где наблюдается процесс ориентационного упорядочения агрегатов магнитных частиц. На рис.10 приведены картины МУРР для двух крайних случаев – нулевого и максимального внешнего магнитного поля, созданного в магнитной ячейке.

Все изучаемые системы показывают поведение согласно теории Ланжевена в отношении ориентации в них анизотропных агрегатов с

насыщением при относительно слабой напряженности магнитного поля (рис.11). В случае отсутствия внешнего поля все магнитные моменты диполей ориентированы произвольным образом и результирующее поле равно нулю. При приложении магнитного поля диполи ориентируются в направлении поля, однако этой ориентации препятствует тепловое движение.

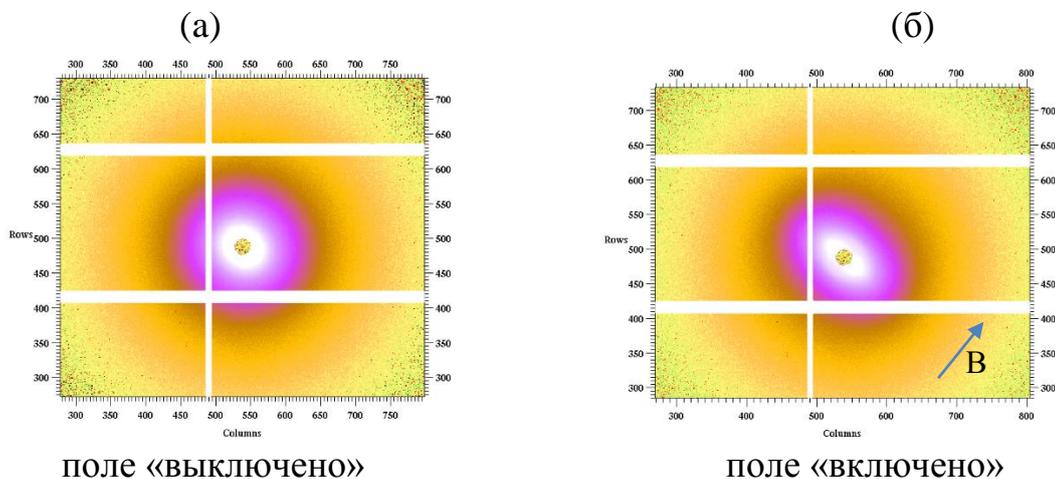
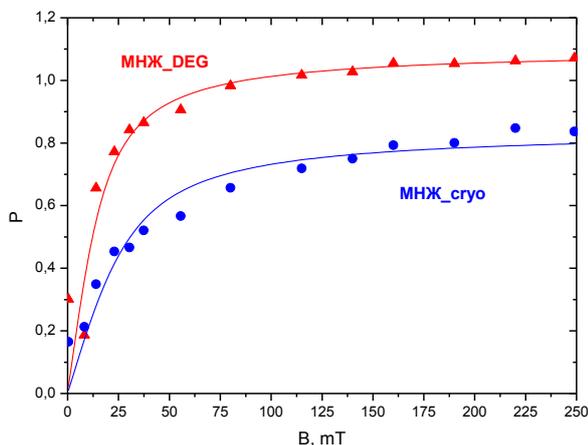


Рис.10. Иллюстрация эволюции экспериментальных 2D картин рассеяния МУРР (логарифмическая шкала) во внешнем магнитном поле на примере биосовместимой МНЖ_cryo.

Для количественной оценки полученных полевых зависимостей был введен и рассчитан коэффициент анизотропии P_{aniso} в зависимости от величины внешнего магнитного поля:



$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\text{mean}}}$$

Рис.11. Полевые зависимости для частиц магнетита в составе МНЖ_cryo и МНЖ_DEG. Сплошная линия – аппроксимация функцией Ланжевена:

$$P = P_{\max} \cdot \left(\coth \frac{B}{W} - \frac{W}{B} \right), \text{ где } W = \frac{kT}{M}.$$

Известно, что магнитное поле стимулирует формирование цепочек из магнитных частиц в МНЖ. Исследуемые биосовместимые МНЖ имеют помимо отдельных частиц фракцию агрегатов и основной вклад в анизотропию вносит поворот агрегатов, а не их удлинение. Сравнение ситуаций отсутствия и наличия внешнего магнитного поля показывает, что из-за большого размера агрегатов насыщение анизотропии (в данном случае поворот всех агрегатов вдоль поля) происходит в сравнительно слабых полях

(249 mT). В то же время роста агрегации во внешнем поле из-за диполь-дипольного взаимодействия не наблюдается, так как анизотропия насыщается. Это существенно отличает данные водные МНЖ от образцов с двойной стабилизацией неионогенными ПАВ, где приложение внешнего магнитного поля приводило к развитию линейного роста агрегатов [14].

Для определения размерных параметров агрегатов магнитных частиц в жидкости были получены одномерные кривые в двух направлениях вдоль и перпендикулярно полю, которые затем сравнивались с кривыми без поля. Установлено, что кривая МУРР продольного рассеяния дает информацию о размерных характеристиках первичных агрегатов и составляет ~ 25 нм для МНЖ_DEG и 22 - 35 нм МНЖ_сгуо. Одновременно, анализ поперечного рассеяния позволяет определить количество первичных агрегатов в цепочке на уровне нескольких единиц. Эффективный структурный фактор агрегатов находили как отношение одномерных кривых МУРР вдоль и перпендикулярно полю (рис. 12), 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). Ситуация по сути близка к цепочечной агрегации в органических МНЖ [14], однако характерное расстояние, определенное как обратное значение к позиции пика, существенно больше размеров частиц: 76 (МНЖ_DEG) и 87 (МНЖ_сгуо) нм, что соответствует размеру агрегатов в этих МНЖ. Более того, есть корреляция между соотношением этого размера для двух МНЖ с размерами одиночных магнитных частиц. На основании данных фактов сделан вывод о наблюдении цепочечных частиц из первичных компактных агрегатов.

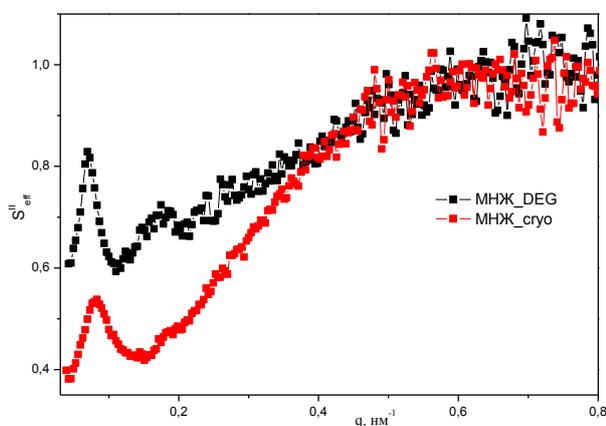


Рис.15. Эффективный структурный фактор для частиц магнетита в МНЖ_DEG (черная линия) и МНЖ_сгуо (красная линия).

В заключении представлены выводы, сформулированные на основе результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы.

В рамках диссертационной работы получены следующие основные результаты:

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Подтверждено, что использование насыщенных кислот в качестве стабилизаторов органических магнитных жидкостей 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 МНЖ, 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 МНЖ, близко к поведению Ланжевена. Это объясняет эффект быстрого насыщения анизотропии при малом параметре диполь-дипольного взаимодействия.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА

Публикации по теме диссертации

1. **Порохова А.В.**, Авдеев М.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Векаш Л., Аксенов В.Л. *Модуляция размера наномангнетита с покрытием монокарбонными 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 конференций

1. **Порохова А.В.**, Авдеев М.В., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Аксенов В.Л., Векаш Л. *Модуляция размера наномангнетита с покрытием монокарбонными 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 наномагнетита, 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).

Список цитируемой литературы

- [1] Шлиомис М.И. *Магнитные жидкости*. Успехи физических наук. Т.112, вып. 17, с. 427-458. 1974.
- [2] Rosensweig R.E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge: University Press. 1985.
- [3] 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 V.334, p.37-41. 2009.

- [4] Massart R., Dubois E., Cabuil V., Hasmonay E. *Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids*. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 149. P. 1.
- [5] Hajdu A., Tombácz E., Illés E. et al. *Magnetite Nanoparticles Stabilized Under Physiological Conditions for Biomedical Application*. // Progr. Colloid.Polym. Sci. V. 135. P. 29. 2008.
- [6] Vekas L., Avdeev M.V., Bica D. *Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications*. // China Particuology. V.5, p.43–49. 2007.
- [7] Tombácz E., Bica D., Hajdú A. et al. *Surfactant double layer stabilized magnetic nanofluids for biomedical application*. // J. Phys. Condens. Matter. V. 20. P. 204103. 2008.
- [8] Zavisova V., Koneracká M., Múková M. et al. *Magnetic fluid poly(ethylene glycol) with moderate anticancer activity*. // J. Magn. Magn. Mater. V. 323. P. 1408. 2011.
- [9] Bica D., Vekas L., Avdeev M.V. et al. *Sterically stabilized water based magnetic fluids: synthesis, structure and properties*. // J. Magn. Magn. Mater. V. 311. P. 17. 2007.
- [10] Авдеев М.В., Аксенов В.Л. *Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей*. // Успехи Физических Наук. Т.180, с.1009. 2010.
- [11] Foster A., Hofer W. *Scanning Probe Microscopy. Atomic Scale Engineering by Forces and Currents*. // Nanoscience And Technology. Springer. 281p. 2006. doi:10.1007/0-387-37231-8.
- [12] 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. V.311, p. 6-9. 2007.
- [13] 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).
- [14] Aksenov V.L., Avdeev M.V., Balasoiu M., Bica D., Rosta L., Torok Gy., Vekas L. *Aggregation in non-ionic ferrofluids by small-angle neutron scattering*. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 258-259, pp.452-455 (2003).