

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей

М.В. Авдеев, В.Л. Аксёнов

Магнитные жидкости (МЖ) представляют собой жидкие дисперсии магнитных наночастиц, покрытых для стабилизации поверхностно-активными веществами. Основная цель представленных в обзоре исследований — определение параметров атомной и магнитной структуры частиц МЖ и характера их взаимодействия в различных условиях посредством малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Жидкая основа МЖ и их близкое к суперпарамагнитному поведение во внешнем магнитном поле позволяет крайне эффективно использовать основные особенности рассеяния нейтронов: сильное различие в рассеянии при изотопном замещении водород–дейтерий и магнитное рассеяние. Предложено обобщение метода вариации контраста в структурных исследованиях полидисперсных и суперпарамагнитных систем. Рассмотрены случаи невзаимодействующих и взаимодействующих (вплоть до образования кластеров) частиц в немагнитных и намагниченных МЖ. Представлены примеры структурного анализа МЖ при их намагничивании с использованием рассеяния поляризованных нейтронов. Сформулированы актуальные задачи дальнейшего развития этого метода для исследований многопараметрических систем.

PACS numbers: 61.05.fg, 61.46. – w, 75.50.Mm

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201010a.1009

Содержание

1. Введение (1009).
 2. Предмет и метод исследования (1011).
 - 2.1. Основные виды магнитных жидкостей.
 - 2.2. Принципы малоуглового рассеяния.
 - 2.3. Особенности малоуглового рассеяния нейтронов на магнитных наночастицах.
 3. Вариация контраста в рассеянии полидисперсными суперпарамагнитными системами (1017).
 - 3.1. Классический подход для монодисперсных немагнитных систем.
 - 3.2. Учёт полидисперсности.
 - 3.3. Учёт магнитного рассеяния и вариация контраста на магнитных жидкостях.
 4. Структура немагнитных магнитных жидкостей (1021).
 - 4.1. Слабовзаимодействующие частицы.
 - 4.2. Взаимодействующие частицы.
 - 4.3. Образование кластеров.
 5. Магнитные жидкости во внешнем магнитном поле (1027).
 6. Заключение (1030).
- Список литературы (1032).

1. Введение

В физике магнетизма вещества разделяют на слабомагнитные и сильномагнитные в зависимости от величины магнитной восприимчивости. В жидком состоянии сильномагнитные вещества в природе не встречаются. Однако уже более сорока лет изучаются и используются синтезированные магнитные жидкости (МЖ) с сильными магнитными свойствами. Такие магнитные жидкости (или феррожидкости) представляют собой [1, 2] высокодисперсные системы из ферромагнитных или ферримагнитных частиц в жидких основах (органические и неорганические жидкости, вода). Каждая частица покрывается слоем (слоями) поверхностно-активного вещества (ПАВ), который изолирует частицы друг от друга и не даёт им слипаться (рис. 1). В результате получается устойчивая и очень чувствительная к внешнему магнитному полю двухфазная жидкая среда, свойства которой весьма близки к свойствам однородной жидкости. Принципиальной особенностью МЖ является размер дисперсных частиц, который варьируется от 3 до 20 нм и более, в зависимости от используемого магнитного вещества. Именно это обстоятельство в совокупности с правильно подобранным ПАВ обуславливает высокую стабильность МЖ [3, 4]. В магнитных жидкостях не происходит фазового расслоения во внешнем магнитном поле, и после снятия поля МЖ практически полностью восстанавливают свои первоначальные характеристики. Это сильно отличает МЖ от магнитных суспензий (магнитореологических жидкостей), состоящих из магнитных частиц размером 1–10 мкм. Магнитные суспензии практически затвердевают при приложении

М.В. Авдеев. Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (49621) 6-26-74. Факс (49621) 6-54-84
E-mail: avd@nf.jinr.ru

В.Л. Аксёнов. Российский научный центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 196-97-69. Факс (499) 196-64-53
E-mail: aksenov@kiae.ru

Статья поступила 22 марта 2010 г., после доработки 21 июня 2010 г.

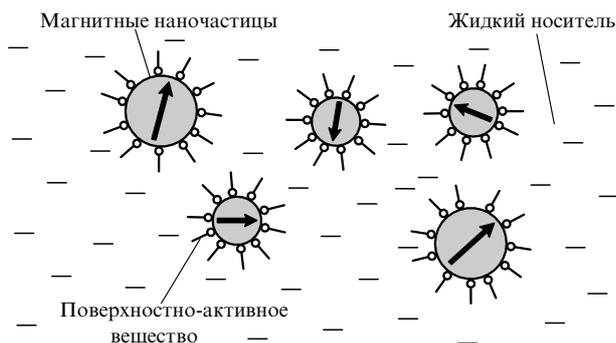


Рис. 1. Принципиальная схема строения магнитных жидкостей. Характерный размер (2–20 нм) магнитных наночастиц, покрытых оболочкой ПАВ, соответствует их однодоменному состоянию намагниченности, обозначенному стрелками.

магнитного поля (что активно используется на практике), и их повторное использование требует передиспергирования слипшихся частиц в жидкие основы. С физической точки зрения, обозначенное различие определяется близостью в МЖ энергии притяжения между коллоидными частицами (магнитное взаимодействие плюс взаимодействие Ван-дер-Ваальса) к тепловой энергии частиц (броуновское отталкивание). Другой важной особенностью МЖ является однодоменное состояние спонтанной намагниченности их частиц, как следствие обозначенных размеров, что обуславливает близкое к суперпарамагнитному поведение МЖ. Исследование жидких систем частиц с магнитным диполь-дипольным взаимодействием определило развитие нового научного направления — магнитной гидродинамики [1–3, 5–7].

Объёмная доля магнитных частиц в высокостабильных МЖ может достигать 25%. МЖ проявляют многообразие необычных свойств, сочетающих в себе магнетизм и текучесть. Так, если отношение энергий притяжения и отталкивания между частицами в системе ненамного больше единицы, то при воздействии на МЖ внешнего магнитного поля может происходить специфическая агрегация наночастиц в линейные цепочки, выстроенные вдоль поля. Такая агрегация резко меняет все свойства МЖ и делает их анизотропными относительно направления магнитного поля, что влечёт за собой пространственное изменение практически всех физических свойств МЖ, включая плотность, вязкость, поверхностное натяжение, проводимость, индуктивность и др. Таким образом, становится возможным управление свойствами МЖ посредством внешнего магнитного поля. МЖ также характеризуются рядом специфических эффектов, связанных с реакцией свободной поверхности МЖ на внешнее магнитное поле. Благодаря отмеченным свойствам, МЖ нашли широкое применение в различных технических устройствах [3, 8]. МЖ могут использоваться как среда для хранения и последующей модификации (функционализации) магнитных наночастиц для применения в таких бурно развивающихся областях, как наноэлектроника [9–11] и биомедицина [12–18].

При исследовании МЖ, как и при их практическом применении, возникает серьёзная проблема приготовления составов с заданными и регулируемыми свойствами, а также устойчивости этих составов. Такая проблема является общей для наносистем и, по существу, она связана с проблемой динамической устойчивости систем

с самоорганизацией. В решении указанной проблемы большое значение имеют структурные исследования, основной целью которых ставится определение параметров атомной и магнитной структуры частиц МЖ и потенциала их взаимодействия, а также изучение влияния на данные характеристики внешнего магнитного поля.

Методы нейтронографии [19–27] сыграли заметную роль в развитии структурного анализа МЖ. Наиболее широко в исследованиях МЖ используется малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), которое позволяет заглянуть в микроструктуру МЖ и, соответственно, связать её с макроскопическими свойствами магнитных жидкостей. К основным факторам, обуславливающим успешное применение нейтронографии, можно отнести возможность контрастирования на основе изотопного замещения водород \leftrightarrow дейтерий и наличие магнитного взаимодействия нейтронов с магнитными атомами. Немаловажным является также то, что благодаря большой проникающей способности нейтронов данный метод не требует специальной подготовки образцов для исследования, поэтому на практике, как правило, исследуются немодифицированные и объёмные (в том числе, промышленные) системы, приготовленные стандартным образом.

Прогресс в использовании МУРН для исследований МЖ связан прежде всего с тем, что данные системы имеют чётко определённую и сравнительно простую для наносистем структуру (см. рис. 1). Наличие строго однородной среды (жидкий носитель) сильно отличает данные системы от твёрдых магнитных наноконпозиционных материалов, таких как магнитные полимерные композиты или феррогели [28], матрицы которых сами по себе являются источниками сильного когерентного рассеяния из-за наличия в них неоднородностей. Жидкая среда-носитель предоставляет широкие возможности для реализации вариации контраста в исследуемых МЖ посредством использования смесей дейтерированных (D) и недеирированных (H) жидкостей с сохранением свойств. Иерархия информации, которая может быть получена с использованием МУРН, схематично показана на рис. 2. Реализация этой схемы позволила заметно продвинуться в понимании физических механизмов стабилизации МЖ, что позволило разработать конкретные рекомендации для производителей [4, 29–34].

Вместе с тем при интерпретации нейтронного рассеяния на МЖ остаётся ряд методических вопросов. Обычно диспергируемые в жидкий носитель магнитные наночастицы обладают сильной полидисперсностью, что затрудняет анализ экспериментальных данных. Задача учёта полидисперсности осложняется и тем, что в МЖ проявляется значительное диполь-дипольное взаимодействие между частицами, которое зависит от взаимной ориентации магнитных моментов частиц и приводит к отклонениям от чисто парамагнитного поведения. Активные исследования МЖ с использованием МУРН инициировали развитие метода вариации контраста для случая полидисперсных и магнитных частиц, а также метода рассеяния поляризованных нейтронов. Оба метода позволяют в той или иной степени разделять информацию о ядерном и о магнитном рассеянии. Отметим, что отмеченные здесь вопросы носят общий характер для растворов наночастиц. Поэтому нам представляется, что назрела необходимость обобщения ре-

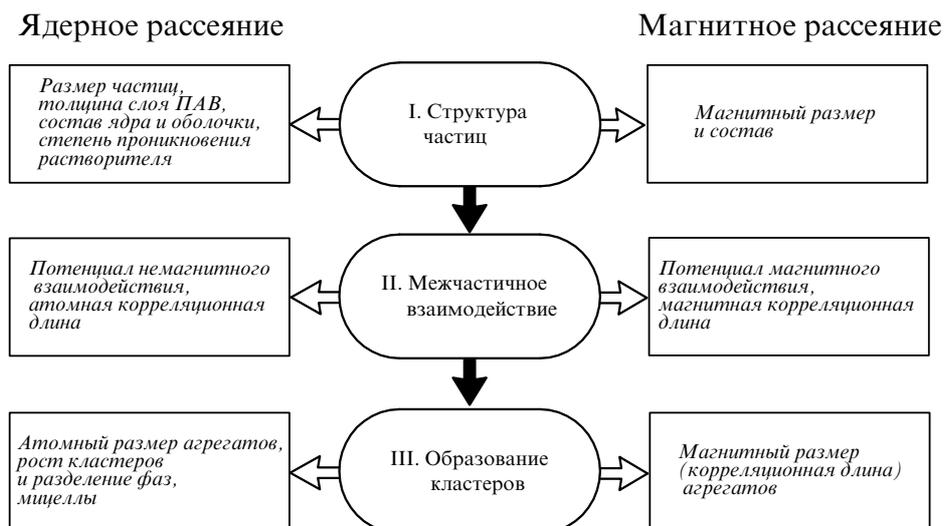


Рис. 2. Иерархия информации в определении микроструктуры МЖ с применением рассеяния нейтронов.

результатов использования метода малоуглового рассеяния нейтронов на магнитных жидкостях.

В настоящем обзоре на основе работ, выполненных с использованием МУРН за последние 20 лет, анализируются современные возможности этого метода в исследованиях МЖ и обсуждаются задачи и направления его дальнейшего развития. Особый акцент делается на определение места МУРН среди различных дополняющих друг друга структурных методов, в частности рентгеновского (синхротронного) рассеяния.

Обзор имеет следующую структуру. В разделе 2 описаны основные типы исследуемых систем и дано краткое введение в метод МУРН, выделены основные особенности использования МУРН при исследовании магнитных наночастиц. В разделе 3 предложено обобщение метода вариации контраста в структурных исследованиях полидисперсных МЖ. В разделе 4 обсуждается так называемый прямой анализ кривых рассеяния МУРН в рамках различных моделей. Рассмотрены случаи не взаимодействующих и взаимодействующих (вплоть до образования кластеров) частиц в немагнитных МЖ. Раздел 5 посвящён вопросам использования неполяризованных и поляризованных нейтронов в МУРН при намагничивании МЖ.

2. Предмет и метод исследования

2.1. Основные виды магнитных жидкостей

В качестве диспергируемых магнитных материалов в МЖ используется широкий диапазон веществ с локальной спонтанной намагниченностью, включая оксиды железа (магнетит, маггемит), ферриты, соединения кобальта и никеля. Синтез МЖ с наночастицами чистых металлов, который приводит к значительному усилению магнитного взаимодействия, предъявляет более жёсткие требования к стабилизации таких систем. Наиболее распространённым способом получения дисперсной системы магнитных наночастиц является реакция осаждения (см., например, [4]). Так, при определённых условиях в водной смеси солей двух- и трёхвалентного железа образуется магнетит с частицами размером от 2 до 20 нм,

который потом с помощью специальных химических процедур переводится в различные жидкие основы. Описание других способов производства магнитных наночастиц для МЖ (термическая декомпозиция, лазерный пиролиз) можно найти в специализированных обзорах (см., например, [4]).

Выделим основные виды стабилизации МЖ. Структуры соответствующих частиц схематично показаны на рис. 3. Стабилизация МЖ на основе органических неполярных растворителей (бензол, гексан, толуол, декалин) осуществляется посредством формирования одиночного слоя ПАВ на поверхности магнитных частиц (рис. 3а) благодаря хемосорбции ПАВ [1, 31, 34, 35]. Классическим ПАВ для этой цели является олеиновая кислота ($C_{18}H_{34}O_2$) — ненасыщенная монокарбоновая кислота с длиной молекулы около 1,8 нм, имеющей изгиб посередине из-за наличия двойной связи. Соответствующая оболочка обеспечивает достаточное неэлектростатическое (стерическое) отталкивание между частицами. Следует отметить, что с помощью флокуляции (ацетон) частицы таких жидкостей могут быть передиспергированы в любую аналогичную среду без заметных потерь в концентрации и стабильности.

В полярных жидких основах, в том числе в воде, взаимодействие между лиофильной головой ПАВ и жидкостью конкурирует с адсорбцией головы ПАВ на поверхности магнитных частиц. Для предотвращения десорбции ПАВ используется двойная стерическая стабилизация [29, 30, 32, 36–38], при которой для описанных выше частиц с одним слоем ПАВ формируют второй слой ПАВ за счёт его физической адсорбции на первом

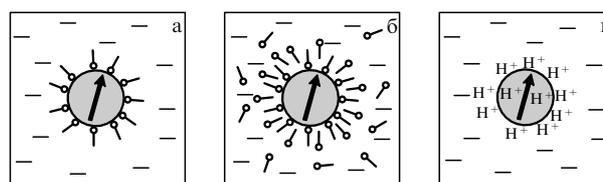


Рис. 3. Основные типы стабилизации МЖ: (а) одиночная стерическая; (б) двойная стерическая; (в) ионная (электростатическая).

слое (рис. 3б). При этом требуется избыток второго ПАВ в растворе. Стабилизация такого рода из-за полярности компонентов раствора (как растворителя, так и ПАВ) не может быть полностью стерической. На границе раздела оболочка – растворитель в той или иной степени всегда присутствует некоторый наведённый заряд, который вносит дополнительный вклад в стабилизацию через образование двойного электрического слоя вокруг частиц [39, 40]. В водной основе может быть реализована чисто электростатическая стабилизация (рис. 3в) за счёт ионов H^+ , OH^- или ионодержущих групп (например, цитрат иона $C_3H_5O(COO)_3^{3-}$) на поверхности магнитных частиц [41, 42]. Данный класс МЖ обладает высокой чувствительностью к рН и ионной силе жидкой основы [43, 44].

В качестве стабилизирующей оболочки вокруг магнитных частиц, главным образом для биомедицинских применений, пытаются использовать также различные полимеры [45, 46]. Интерес к данному виду стабилизации обусловлен двумя факторами. Во-первых, частицы с полимерным покрытием легче поддаются так называемой функционализации: присоединению к ним химических групп, требуемых в тех или иных применениях. Во-вторых, частицы, внедряемые в живые организмы, должны быть биосовместимыми (т.е. не вызывать реакции иммунной системы и не являться токсичными), что может быть более эффективно достигнуто при использовании соответствующих полимерных молекул.

Понимание физических основ механизмов стабилизации МЖ является важной составляющей в развитии синтеза новых классов МЖ с заданными и регулируемые свойствами. Коллоидная природа растворов МЖ предполагает образование в них кластеров как в отсутствие, так и при наличии внешнего магнитного поля. Задача стабилизации МЖ — сделать этот процесс регулируемым и применить его на практике. Использование цепочечных агрегатов частиц МЖ, образующихся во внешнем магнитном поле, уже отмечалось во введении. Казалось бы, образование компактных или разветвлённых (фрактальных) кластеров является отрицательным фактором, снижающим стабильность МЖ. Однако такие кластеры также могут использоваться в приложениях, связанных, например, с сортировкой магнитных материалов [47]. Главной особенностью таких кластеров является то, что они размагничиваются при снятии внешнего магнитного поля. Это позволяет легко (по сравнению с аналогичным процессом в суспензиях) отделять магнитную жидкость от сортируемого материала и использовать её повторно.

2.2. Принципы малоуглового рассеяния нейтронов

Развитие метода малоуглового, в том числе нейтронного, рассеяния можно проследить по работам [20, 48–51]. В этом разделе мы приведём основные классические положения, а в разделах 3–5 будет рассмотрено развитие метода в связи с задачами структурных исследований магнитных жидкостей.

2.2.1. Основные понятия и формулы. В эксперименте МУРН анализируется уширение пучка тепловых нейтронов (длина волны 0,1–1 нм), прошедших через образец, в результате упругого рассеяния нейтронов на неоднородностях размерами 1–100 нм (рис. 4). В отличие от рентгеновского (синхротронного) излучения, рассеяние которого происходит на электронных оболочках атомов,

нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов. Степень этого взаимодействия описывается табличным параметром — длиной рассеяния b_N . Различают когерентную и некогерентную длины рассеяния нейтронов. Когерентная длина рассеяния отвечает испытывающему интерференцию рассеянию, которое, таким образом, является информационным с точки зрения структурного анализа. Некогерентная компонента рассеяния появляется в результате наличия ряда стохастических факторов в системе (различие во взаимной ориентации спинов нейтронов и ядер, изотопное распределение ядер), которые приводят в той или иной степени к нарушению интерференции в рассеянии. Некогерентная составляющая является изотропной и служит источником некоторого фона в нейтронных экспериментах. Основной вклад в неё вносят ядра водорода. Сечение некогерентного рассеяния других элементов, в том числе изотопов водорода, более чем в 10 раз меньше, поэтому замена водорода дейтерием приводит к существенному ослаблению некогерентного фона в экспериментах. Вместе с истинным поглощением нейтронов вследствие ядерных реакций (в целом, сравнительно слабым для тепловых нейтронов) некогерентное рассеяние приводит к дополнительному ослаблению пучка нейтронов при прохождении через исследуемую систему. Последнее слабо зависит от длины волны нейтронов, что позволяет использовать дополнительно в экспериментах МУРН холодные нейтроны (с длиной волны более 1 нм) и, таким образом, существенно расширить диапазон исследуемых корреляций в сторону больших значений (более 100 нм). Наличие такой возможности отличает нейтронные методы от метода рентгеновского (синхротронного) излучения, в котором на больших длинах волн для всех элементов имеет место сильное поглощение. Далее всюду под длиной рассеяния понимается когерентная величина.

Другое принципиальное отличие нейтронного излучения от рентгеновского (синхротронного) излучения — наличие у нейтронов собственного магнитного момента (спин нейтрона равен 1/2). При рассеянии на магнитных атомах существенным становится дополнительное взаимодействие нейтронов с электронной оболочкой атома, которое в первом приближении описывают длиной магнитного рассеяния b_M . Ниже индексы N и M используются для обозначения ядерного и магнитного рассеяния соответственно.

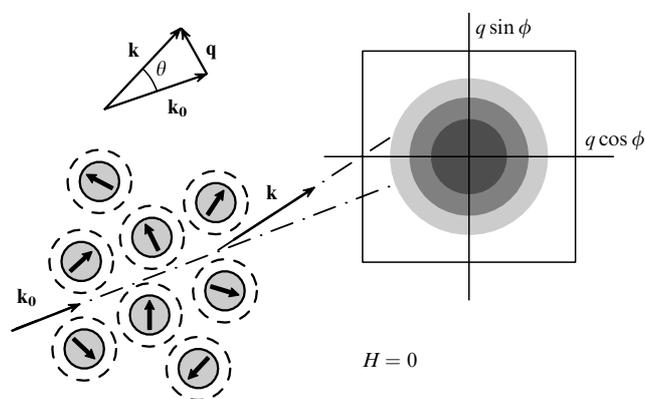


Рис. 4. Принципиальная схема эксперимента по МУРН на МЖ в отсутствие внешнего магнитного поля на образце. Магнитные моменты частиц направлены произвольно.

Задача эксперимента МУРН — определить по измеряемому дифференциальному сечению рассеяния распределение ядерной и магнитной плотностей длин рассеяния (ПДР) $\rho(\mathbf{r})$ внутри неоднородностей и описать возможные корреляции между неоднородностями для различных величин (расположение, ориентация, намагниченность и т.п.). Дифференциальное сечение рассеяния тепловых нейтронов (далее — просто нейтронов) $d\sigma/d\Omega$ является функцией вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ — разности между волновыми векторами падающего (\mathbf{k}_0) и рассеянного (\mathbf{k}) пучков. Так как рассеяние является преимущественно упругим, для модуля вектора рассеяния верно соотношение

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1)$$

где λ — длина волны нейтронов, θ — угол рассеяния. В случае магнитного рассеяния нейтронов длина магнитного рассеяния b_M зависит от угла α между магнитным моментом атома и вектором \mathbf{q} :

$$b_M = b_M^0 \sin \alpha, \quad (2)$$

где b_M^0 рассчитывается из соответствующего терма магнитного атома.

Дифференциальное сечение рассеяния и распределение ПДР связаны между собой через амплитуду рассеяния — фурье-образ распределения ПДР:

$$F_{N,M}(\mathbf{q}) = \int_V \rho_{N,M}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3)$$

Здесь интеграл берётся по всему (когерентному) объёму исследуемой системы (для нейтронов — более 1 мкм³). Для дифференциального сечения рассеяния имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega_{N,M}}(\mathbf{q}) &= |F_{N,M}(\mathbf{q})|^2 = \\ &= \int_V \int_V \rho_{N,M}(\mathbf{r}_1) \rho_{N,M}(\mathbf{r}_2) \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Если исследуемая система изотропна (по отношению к обеим, ядерной и магнитной, компонентам рассеяния, как изображено на рис. 4), то в эксперименте измеряется одномерная функция модуля вектора рассеяния $\langle d\sigma/d\Omega(\mathbf{q}) \rangle_\Omega = d\sigma/d\Omega(q)$, т.е. (4) упрощается следующим образом:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_N}(q) = \int_V \int_V \rho_N(\mathbf{r}_1) \rho_N(\mathbf{r}_2) \frac{\sin(q|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{q|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (5a)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_M}(q) = \frac{2}{3} \int_V \int_V \rho_M(\mathbf{r}_1) \rho_M(\mathbf{r}_2) \frac{\sin(q|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{q|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (5b)$$

В выражении (5б) для магнитной компоненты выделен множитель 2/3 как результат усреднения b_M^2 (см. соотношение (2)) по всем ориентациям магнитных моментов относительно \mathbf{q} . Двойной интеграл в (5a) или в (5b) известен как формула Дебая [49], которая позволяет параметризовать рассеяние и проводить соответствующие подгонки к экспериментальным кривым рассеяния $d\sigma/d\Omega(q)$.

Далее всюду, где это не может привести к недоразумениям, мы опускаем индексы N и M и записываем формулы только для ядерного рассеяния. Для перехода

к магнитному рассеянию в изотропном случае сечение рассеяния, согласно (5), следует умножить на 2/3.

Практические аспекты реализации принципиальной схемы эксперимента МУРН, представленной на рис. 3, можно найти в [49, 50]. Выделение малых углов рассеяния θ (0,05 рад и менее) требует сравнительно сильной коллимации, для чего используются большие пролётные базы (от 1 до 30 м) между коллиматорами, формирующими пучок, а также между образцом и детектором. Существенной особенностью установок МУРН является наличие плоского позиционно-чувствительного детектора с большой площадью (от 50×50 см² до 120×120 см²), охватывающей большой телесный угол в одном измерении. Используемые на практике разрешения детекторов тепловых нейтронов (от 2×2 мм² до 10×10 мм²), а также коллимационное разрешение (0,5–5 см) и разрешение по длине волны (10–20 %) выбираются исходя из оптимального разрешения по q (5–30 %), определяемого потоками нейтронов современных источников нейтронов [27]. Сегодня оптимальный режим проведения эксперимента МУРН в ведущих нейтронных центрах мира [22, 27] обеспечивает потоки на образце порядка 10^6 – 10^7 см⁻² с⁻¹, что определяет характерные времена экспериментов в диапазоне от нескольких десятков минут до нескольких часов (в зависимости от измеряемого сечения рассеяния). Такие потоки позволяют эффективно использовать при коллимации аксиально-симметричную (pin-hole) геометрию. Соответствующая функция разрешения (аппаратная функция) в этом случае довольно симметрична и близка к функции гауссова распределения, что сравнительно легко учитывается при обработке кривых рассеяния [51, 52]. Из (1) видно, что сканирование по q может проводиться посредством изменения как угла рассеяния θ (стационарный режим на непрерывных источниках нейтронов), так и длины волны нейтронов λ (режим времени пролёта на импульсных источниках нейтронов). Принципиальных различий в получении и последующей обработке кривых рассеяния $d\sigma/d\Omega(q)$ для двух способов сканирования при этом не существует.

2.2.2. Рассеяние на изолированных наночастицах. Когда неоднородности представляют собой чётко ограниченные и одинаковые области пространства (например, наночастицы, расположенные в некоторой однородной матрице (растворителе), хаотично распределённые по ориентациям анизотропии формы и не взаимодействующие между собой), выражение (5) можно переписать, учитывая рассеяние на растворителе:

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) &= I(q) = n \int_{V_0} \int_{V_0} (\rho(\mathbf{r}_1) - \rho_s)(\rho(\mathbf{r}_2) - \rho_s) \times \\ &\times \frac{\sin(q|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{q|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = nP(q), \end{aligned} \quad (6)$$

где $d\Sigma/d\Omega(q)$ — дифференциальное сечение рассеяния на единицу объёма образца, которое далее, по традиции, будем называть интенсивностью рассеяния $I(q)$; ρ_s — соответствующая (ядерная или магнитная) ПДР растворителя; V_0 — объём наночастицы; n — объёмная концентрация наночастиц в среде. Двойной интеграл в (6), обозначенный как $P(q)$, имеет смысл формфактора частицы (дифференциального сечения рассеяния на одной частице). Существенным в (6) является переход к

интегрированию по объёму одной частицы с одновременной заменой ПДР в объёме образца в (5) разностями $\rho(\mathbf{r}) - \rho_s$, которые определяют рассеивающую способность частиц и их отдельных компонентов на фоне растворителя (контраст).

Важной особенностью выражения (6) для формфактора является то, что рассеяние, которое может быть надёжно (при достаточно большом отношении сигнал/фон) зарегистрировано, сосредоточено в области малых значений q , отвечающих условию:

$$q \sim \frac{2\pi}{D}, \quad (7)$$

где D — характерный размер частицы.

В случае сферически изотропных частиц $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$, таким образом, для формфактора можно отметить прямую связь с амплитудой рассеяния в виде

$$P(q) = F^2(q), \quad (8)$$

$$F(q) = 4\pi \int_0^{R_{\max}} (\rho(r) - \rho_s) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr, \quad (9)$$

где R_{\max} — максимальный радиус частицы.

Кривую рассеяния (6) можно анализировать, используя инварианты (интегральные параметры) рассеяния. Так, независимо от распределения ПДР, при достаточно малых q справедлив закон Гинье:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} R_g^2 q^2\right), \quad (10)$$

где $I(0)$ — интенсивность рассеяния вперёд; R_g — радиус инерции распределения ПДР внутри частицы,

$$R_g^2 = \frac{\int_{V_0} (\rho(\mathbf{r}) - \rho_s) r^2 d\mathbf{r}}{\int_{V_0} (\rho(\mathbf{r}) - \rho_s) d\mathbf{r}}. \quad (11)$$

Закон Гинье выполняется при условии $qR_g < 1$. Для полностью однородных частиц с плотностью ρ имеем

$$I(0) = nV_0^2(\rho - \rho_s)^2 = \varphi V_0(\rho - \rho_s)^2, \quad (12)$$

где φ — объёмная доля частиц в растворе, разность $\rho - \rho_s$ — контраст частицы. Видно, что абсолютное значение ПДР частицы не играет существенной роли, так как главный фактор — разность между ПДР частицы и растворителя; причём из-за квадратичной зависимости от контраста в эксперименте МУРН невозможно установить, какая плотность больше. Если частица обладает нулевой ПДР (т.е. не рассеивает нейтроны), но находится в среде с ненулевой ПДР, то это эквивалентно ситуации, в которой мы имеем аналогичные частицы с ненулевой плотностью в вакууме. Фактически зависимость (12) от контраста — это отражение хорошо известного в теории дифракции принципа Бабинне [49]. Радиус инерции однородной частицы непосредственно связан с её формой. Предполагая какую-либо форму, из экспериментального значения R_g оценивают её параметры [20, 49].

Для однородных частиц информативен интеграл (инвариант) Порода

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq = 2\pi^2 nV_0(\rho - \rho_s)^2. \quad (13)$$

Определяя одновременно (12) и (13), находим объём частицы из отношения

$$V_0 = 2\pi^2 \frac{I(0)}{Q}. \quad (14)$$

В общем случае отношение (14) носит название объёма Порода. Инварианты рассеяния (параметры Гинье и объём Порода) для неоднородных частиц подробно обсуждаются в разделе 5.

Если у частиц имеется несколько характерных размеров, то на кривой рассеяния можно выделить "изломы", соответствующие данным размерам, исходя из приближения Гинье. Так, для сильноанизотропных частиц типа "стержень" или "диск" имеются два характерных размера (для стержня — длина и диаметр, для диска — диаметр и толщина), для которых можно выделить указанные изломы. Между ними с хорошей точностью выполняется степенной закон

$$I(q) \sim \frac{A}{q^\alpha}, \quad (15)$$

где A — некоторая константа, а показатель степени α принимает значения 1 для вытянутых частиц (тип "стержень") и 2 для сплюснутых частиц (тип "диск"). Степенной закон может проявляться и в других случаях, которые обсуждаются далее в этом разделе и разделе 2.2.3. Возможные значения показателя α приведены в табл. 1.

Таблица 1. Интерпретация показателя степенной зависимости рассеяния (15)

α	Вид структуры
$\alpha = 1$	Вытянутая частица
$\alpha = 2$	Сплюснутая (плоская) частица
$1 < \alpha < 3$	Массовый фрактал, размерность $D = \alpha$
$3 < \alpha < 4$	Фрактальная поверхность, размерность $D_s = 6 - \alpha$
$\alpha = 4$	Гладкая поверхность, $D_s = 4$ (закон Порода)
$4 < \alpha < 6$	Диффузная поверхность, $\alpha = 4 + 2\beta$

В пределе $q \rightarrow \infty$, соответствующем рассеянию на поверхности частиц, интенсивность также подчиняется степенному закону:

$$I(q) \sim \frac{B}{q^\alpha}, \quad (16)$$

где B — некоторая константа, а показатель степени α принимает значения от 3 до 6. Диапазон $3 < \alpha < 4$ соответствует так называемой фрактальной поверхности, которая характеризуется фрактальной размерностью D_s [52–56]. В общем случае фрактальная размерность D вводится через число структурных единиц N , заключённых в шаре радиусом r [57, 58]:

$$N(r) \sim \left(\frac{r}{R_0}\right)^D, \quad (17)$$

где R_0 — радиус структурной единицы. Из (17) для частицы произвольной формы с фрактальной поверхностью ПДР, усреднённая по всем ориентациям частицы, как функция радиуса имеет на поверхности вид

$$\rho(r) \sim r^{D_s-3}. \quad (18)$$

Соответствующее преобразование Фурье даёт связь между фрактальной размерностью поверхности и показателем α :

$$D_s = 6 - \alpha. \quad (19)$$

Соотношение (19) выполняется в диапазоне $\pi/R_0 < q < 2\pi/d_{in}$, где d_{in} — характерная толщина интерфейса (характерный размер поверхностных неоднородностей).

Для полноты изложения укажем, что другой диапазон, $4 < \alpha < 6$, отвечает так называемой диффузной поверхности [55]. Соответствующая функция ПДР на границе раздела имеет особенность другого вида:

$$\rho(r) = \rho \left(\frac{R_{\max} - r}{a} \right)^\beta, \quad R_{\max} - a < r < R_{\max}, \quad (20)$$

где ρ относится к однородному "ядру" частицы, a определяет некоторую эффективную толщину интерфейса, показатель степени β принимает значения в интервале $0 \leq \beta < 1$. В точке $r = R_{\max}$ ПДР вида (20) имеет бесконечную производную. Соответствующая связь с показателем α в (16) выражается как

$$\alpha = 4 + 2\beta. \quad (21)$$

Следует отметить, что в случае частиц с симметричной формой, близкой к сферической, выражение (16) следует рассматривать как описывающее асимптотическое поведение кривой рассеяния. В случае более разветвлённых (несимметричных) или полидисперсных частиц на кривых рассеяния степенная зависимость регистрируется достаточно надёжно. Случай $\alpha = 4$, который отвечает гладкой поверхности, известен как закон Порода.

При анализе рассеяния используют также представление выражения (6) в прямом пространстве:

$$I_{N,M}(q) = 4\pi \int_0^\infty p_{N,M}(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (22)$$

где дополнительно осуществлён переход к сферическим координатам. Функция $p(r)$ может быть найдена из экспериментальной интенсивности рассеяния с помощью косвенного преобразования Фурье [49, 51] — специальной процедуры сглаживания данных малоуглового рассеяния. Так же как и $I(q)$, функция $p(r)$ имеет специфические особенности, позволяющие судить о ПДР внутри частицы. Для полностью однородных и монодисперсных частиц $p(r)$ имеет смысл плотности распределения парных расстояний внутри частицы.

Отметим, что наличие в системе полидисперсных частиц с некоторым распределением по радиусу $D_n(R)$ существенно усложняет интерпретацию рассеяния. Так, в (6) требуется ввести дополнительное интегрирование:

$$I(q) = n \int_0^{R_{\max}} P(q, R) D_n(R) dR, \quad (23)$$

где явно указана зависимость формфактора отдельной частицы от её размера, $D_n(R)$ нормирована на единицу, а n имеет смысл средней объёмной концентрации, $n = \varphi/\langle V \rangle$. При известном формфакторе $P(q, R)$ может быть решена задача по восстановлению $D_n(R)$. В частности, наряду с прямым моделированием (23), активно используется упоминавшееся выше косвенное преобразование Фурье [49, 51].

Как видно из (4), в общем случае сечение рассеяния анизотропно, т.е. зависит от направления вектора \mathbf{q} относительно оси анизотропии частицы. Для анализа рассеяния согласно (4) в общем случае невзаимодействующих частиц нужно, чтобы последние были ориентированы в одном направлении как в отношении анизотропии формы, так и в отношении намагничённости частиц (для магнитных частиц). Анализ анизотропного ядерного рассеяния представляет собой сложную задачу и фактически является отдельной областью развития МУРН. В настоящем обзоре рассматриваются преимущественно частицы, близкие к сферически изотропным. Анизотропия магнитного формфактора в некотором смысле проще для интерпретации, так как описывается строго определённой и сравнительно простой формулой. Для упорядочения в одном направлении магнитных моментов частиц эксперименты проводят во внешнем магнитном поле насыщения. При этом ядерная составляющая рассеяния может оставаться изотропной, что позволяет разделить две компоненты рассеяния. Для повышения эффективности такого разделения используют поляризованные нейтроны, что подробно обсуждается и демонстрируется в разделе 5.

2.2.3. Эффект взаимодействия. При увеличении числа частиц в системе, начиная примерно с их числа, соответствующего объёмной доле $\varphi \sim 5\%$, для рассеяния становится существенным эффект взаимодействия между частицами. Этот эффект может проявляться и при меньших концентрациях, если существует дополнительное взаимодействие между частицами (сильное дисперсионное взаимодействие Ван-дер-Ваальса, кулоновское взаимодействие из-за поверхностного заряда, магнитное притяжение в случае магнитных частиц). В этом случае положение или ориентация частиц уже не могут рассматриваться как независимые — между частицами появляется корреляция. Длина корреляции сравнима с размером частиц, следовательно, соответствующее рассеяние может происходить в области малых значений q . В случае изотропного взаимодействия между монодисперсными частицами соответствующий эффект факторизуется, т.е. в выражении (6) к формфактору $P(q)$ добавляется так называемый структурный фактор $S(q)$:

$$I(q) = nP(q)S(q). \quad (24)$$

При уменьшении концентрации $S(q)$ стремится к единице. Структурный фактор представляет собой фурье-образ функции радиального распределения $g(r)$:

$$S(q) = 1 + 4\pi n \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr. \quad (25)$$

Функция $g(r)$ определяется как среднее по времени распределение плотности центров частиц вокруг выделенной частицы в зависимости от радиуса, отсчитываемого от её центра. Фактически $g(r)$ отражает модуляцию плотности, которая является результатом взаимодействия между частицами или, другими словами, характеризует появление ближнего порядка, свойственного жидкостям на атомном уровне. Согласно теории жидкостей, функция $S(q)$ может быть рассчитана из уравнения Орнштейна–Цернике, которое включает в себя потенциал межчастичного взаимодействия. В общем случае решение этого уравнения представляет

собой крайне сложную задачу. Лишь в нескольких случаях представляется возможным с помощью ряда упрощающих предположений получить явную зависимость $S(q)$ от параметров потенциала взаимодействия. В случае полидисперсных и анизотропных частиц ситуация ещё больше усложняется, что будет обсуждаться в разделах 4, 5.

Специфическая корреляция между частицами также имеет место при их агрегации (кластеризации, полимеризации). Так, в случае фрактальной организации кластера (массовый фрактал) выражение (17) верно не только для интерфейса, но и для целого кластера, при этом под R_0 тогда следует понимать характерный радиус наночастицы, составляющих кластер. Как и в случае поверхности, на кривой рассеяния выделяется степенной закон вида (16), но показатель α в этом случае соответствует массовой (объёмной) фрактальной размерности кластера [55, 56, 59, 60]:

$$D = \alpha. \tag{26}$$

Соответствующий интервал наблюдения (16) составляет $\pi/R_0 > q > \pi/R_{cl}$, где R_0 — характерный радиус частицы, R_{cl} — размер кластера. Данный случай также отражён в табл. 1.

2.3. Особенности малоуглового рассеяния нейтронов на магнитных наночастицах

Как уже отмечалось, при рассеянии на магнитных наночастицах к ядерной компоненте рассеяния добавляется магнитная компонента — результат взаимодействия магнитных моментов нейтронов и частиц. В первичной оценке структурных параметров коллоидных частиц (магнитные наночастицы плюс оболочка ПАВ) в МЖ при малых концентрациях частиц (объёмная доля магнитного материала в МЖ $\varphi_m < 3\%$) можно пренебречь интерференционными эффектами, вызываемыми межчастичным взаимодействием, и рассматривать магнитную жидкость как систему невзаимодействующих частиц. В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты наночастиц в МЖ направлены произвольно, поэтому обе компоненты рассеяния изотропны в отношении направления вектора q . Данный случай отображён на принципиальной схеме эксперимента (см. рис. 4). Учитывая квазисферическую форму дисперсных частиц МЖ, для дифференциального сечения рассеяния на одной частице, согласно (5) и (7), можно записать

$$I(q) \approx F_N^2(q) + \frac{2}{3} F_M^2(q), \tag{27}$$

где F_N и F_M — соответственно амплитуды ядерного и магнитного рассеяния.

Модельное представление "ядерного" (по сути, атомного) и магнитного формфакторов для отдельной частицы приведено на рис. 5. В случае "ядерного" форм-

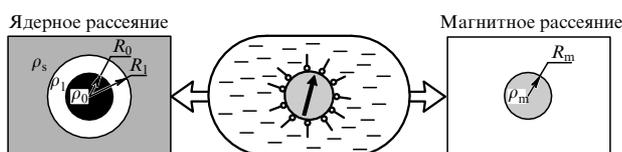


Рис. 5. Модельные представления для "ядерной" и магнитной структур частиц в МЖ, с точки зрения нейтронного рассеяния.

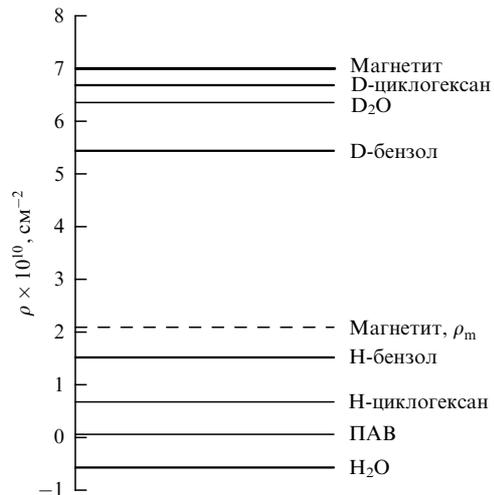


Рис. 6. Схематическая карта ядерных ПДР различных компонентов МЖ. Штриховой прямой обозначена магнитная ПДР магнетита (верхняя оценка).

фактора модель "шар-оболочка" даёт

$$F_N^2(q) = [(\rho_0 - \rho_1) V_0 \Phi(qR_0) + (\rho_1 - \rho_s) V_1 \Phi(qR_1)]^2, \tag{28a}$$

$$\Phi(x) = \frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3}. \tag{28б}$$

Здесь ρ_0, ρ_1, ρ_s — плотности длины ядерного рассеяния центрального "шара" (магнитной наночастицы), оболочки ПАВ и растворителя (жидкого носителя) соответственно; на рис. 6 их значения рассчитаны из плотностных характеристик типичных материалов; V_0, V_1 — объёмы, ограниченные радиусами R_0, R_1 . Разность $h = R_1 - R_0$ определяет эффективную толщину оболочки ПАВ.

Так как оболочка ПАВ и жидкая среда — немагнитные, то магнитный формфактор частиц должен описываться более простой формулой, соответствующей сферической модели:

$$F_M^2(q) = \rho_m^2 V_m^2 \Phi^2(qR_m). \tag{29}$$

Здесь ρ_m — магнитная ПДР наночастицы, распределённая внутри объёма V_m с соответствующим радиусом R_m . Плотность ρ_m может быть рассчитана из кристаллической структуры вещества. Следует отметить, что используемая при этом магнитная длина рассеяния зависит от спин-орбитального взаимодействия. Для некоторых случаев (например, состояние Fe^{3+} в магнетите) существуют различные оценки такого взаимодействия, что приводит к неоднозначности в ρ_m и делает данный параметр неопределённым. Также принято считать, что R_m отличается от R_0 из-за образования немагнитного слоя на поверхности наночастиц, происхождение которого связано с отклонениями спиновых моментов атомов от направления намагниченности домена на границе раздела. Гипотеза о таком слое естественным образом объясняет меньшую удельную намагниченность магнитных наночастиц по сравнению с таковой объёмного материала. Различные эксперименты, включая эксперименты по анализу намагниченности [61–64], эффекту Мёссбауэра [65, 66], структурной дифракции поляризо-

ванных нейтронов [67] и др., дают оценки толщины δ данного слоя в диапазоне $\delta = 0,1-0,8$ нм. Качественное подтверждение обсуждаемых спиновых отклонений получено в теоретических расчётах [68]. Однако следует отметить, что прямого экспериментального доказательства существования немагнитного поверхностного слоя в магнитных наночастицах до сих пор не приведено. Альтернативное объяснение уменьшения удельной намагниченности — понижение магнитного момента во всём объёме наночастицы [69–71].

Для большинства МЖ проявляется определённое соотношение между ПДР их компонентов. На рисунке 6 ПДР магнитных жидкостей сравниваются с ПДР для жидких Н- и D-основ, на рисунке также показана характерная магнитная ПДР магнетита. Н-основы близки по ПДР к оболочкам ПАВ, в то время как D-основы приближаются по ПДР к магнитным ядрам комплексных частиц. В разделе 3 мы рассматриваем возможности общего подхода в анализе кривых рассеяния на МЖ при вариации ПДР жидкой основы (вариация контраста). Полученные результаты далее сравниваются с данными прямого анализа кривых рассеяния на немагнитных (раздел 4) и намагнитных (раздел 5) МЖ.

3. Вариация контраста в рассеянии полидисперсными суперпарамагнитными системами

3.1. Классический подход для монодисперсных немагнитных систем

Классическим методом в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов коллоидными системами является вариация контраста. Этот метод основывается на анализе изменений кривой рассеяния системой, в которой варьируется контраст $\Delta\rho$ — разность между средней длиной рассеяния изучаемых частиц $\bar{\rho}$ и длиной рассеяния однородной среды ρ_s , в которой находятся частицы:

$$\Delta\rho = \bar{\rho} - \rho_s. \quad (30)$$

В общем случае данные вариации контраста на системе невзаимодействующих частиц интерпретируются с помощью подхода базисных функций, предложенного Штурманом ещё в конце 1960-х годов [72, 73]. Данный подход применим для систем монодисперсных и идентичных частиц. Кроме того, предполагается, что частицы являются немагнитными. Тогда интенсивность рассеяния может быть представлена в виде ряда по степеням контраста:

$$I(q) = I_s(q) + \Delta\rho I_{cs}(q) + (\Delta\rho)^2 I_c(q), \quad (31)$$

где $I_c(q)$, $I_{cs}(q)$, $I_s(q)$ — так называемые базисные функции. Функция $I_c(q)$ соответствует "рассеянию на форме" (shape scattering) одной частицы, $I_s(q)$ отвечает рассеянию на флуктуациях плотности (неоднородностях) внутри частицы, а $I_{cs}(q)$ определяет интерференцию между двумя предыдущими вкладками. Базисные функции могут быть найдены экспериментально из измерений $I(q)$ при разных значениях контраста. Как правило, в экспериментах по рассеянию нейтронов контраст в системе изменяют варьированием плотности ρ_s , приме-

няя изотопное замещение водород/дейтерий. Обзор классических работ с использованием обсуждаемого подхода для монодисперсных биологических макромолекул и комплексов можно найти в [74].

Поведение базисных функций в окрестности нуля определяют зависимости интегральных параметров кривой рассеяния (интенсивность рассеяния в нулевой угол $I(0)$, наблюдаемый квадратичный радиус инерции R_g^2 , объём Порода V_p) от контраста:

$$I(0) = nV_c^2(\Delta\rho)^2, \quad (32a)$$

$$R_g^2 = R_c^2 + \frac{\alpha}{\Delta\rho} - \frac{\beta}{(\Delta\rho)^2}, \quad (32б)$$

$$V_p^{-1} = V_c^{-1} + (\Delta\rho V_c)^{-2} \int_{V_c} \rho_f^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (32в)$$

где n — объёмная концентрация частиц; V_c и R_c — объём и соответствующий ему радиус инерции формы; $\rho_f(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}$ — флуктуации ПДР относительно среднего значения внутри частицы. Параметры α , β в квадратичной зависимости наблюдаемого радиуса инерции от обратного контраста также определяются через $\rho_f(\mathbf{r})$:

$$\alpha = V_c^{-1} \int_{V_c} \rho_f(\mathbf{r}) \mathbf{r}^2 d\mathbf{r}, \quad (33a)$$

$$\beta = V_c^{-2} \int_{V_c} \int_{V_c} \rho_f(\mathbf{r}_1) \rho_f(\mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (33б)$$

Параметры α и β описывают относительное распределение "тяжёлых" и "лёгких" (с точки зрения рассеяния) компонентов внутри частицы [49, 73, 74]. При $\alpha > 0$ тяжёлые компоненты в частице расположены преимущественно на периферии, а лёгкие — преимущественно вблизи центра масс, и наоборот при $\alpha < 0$. Значение параметра $\beta \geq 0$ отражает характерную длину между центрами масс различных компонентов в частице. Случай $\beta = 0$ отвечает слоистым замкнутым структурам (например, шару с оболочками). Выражение (32б) может принимать отрицательные значения, квадратичная форма радиуса инерции в нём используется условно (вид закона Гинье для однородных частиц).

В точке $\Delta\rho = 0$ средние ПДР частицы и растворителя совпадают и малоугловой сигнал исчезает при $q \rightarrow 0$, т.е. из (32a) следует, что $I(0) = 0$. Соответствующая плотность растворителя называется в этом случае точкой компенсации. Обычно она выражается в процентах относительной объёмной доли D-компонента в растворителе, с помощью которой варьируется контраст. Таким образом, измеряя точку компенсации, мы экспериментально находим среднюю ПДР частицы, которая является интегральной характеристикой распределения ПДР внутри частицы. Следующий шаг в определении интегральных характеристик в ПДР внутри частицы — анализ зависимости радиуса инерции от контраста (32б), который даёт нам значения α и β .

Особая точка в зависимостях (32) — точка бесконечного контраста $(\Delta\rho)^{-1} = 0$. В этом случае зависимость (32б) пересекает ось R_g^2 в точке R_c^2 , отвечающей радиусу инерции формы частицы, а зависимость (32в) пересекает ось V_p^{-1} в точке V_c^{-1} , отвечающей обратному объёму частицы.

3.2. Учёт полидисперсности

Развитие подхода базисных функций для общего случая полидисперсных частиц предложено в работе [75]. В случае полидисперсных частиц следует усреднить соотношение (31) по функции полидисперсности:

$$I(q) = \langle I_s(q) \rangle + \langle \Delta\rho I_{cs}(q) \rangle + \langle (\Delta\rho)^2 I_c(q) \rangle. \quad (34)$$

Для полидисперсных частиц, покрытых стабилизирующей оболочкой ПАВ одинаковой толщины, средняя плотность $\bar{\rho}$ изменяется от частицы к частице, поэтому контраст включён в усреднение (34). В [75] показано, что при введении модифицированного контраста

$$\Delta\tilde{\rho} = \bar{\rho}_e - \rho_s, \quad (35)$$

где

$$\bar{\rho}_e = \frac{\langle \bar{\rho} V_c^2 \rangle}{\langle V_c^2 \rangle}, \quad (36)$$

выражение (34) преобразуется в выражение классического вида (31) с использованием модифицированных базисных функций:

$$I(q) = \tilde{I}_s(q) + \Delta\tilde{\rho} \tilde{I}_{cs}(q) + (\Delta\tilde{\rho})^2 \tilde{I}_c(q). \quad (37)$$

Модифицированные базисные функции определяются через классические базисные функции и функцию полидисперсности как

$$\tilde{I}_c(q) = \langle I_c(q) \rangle, \quad (38a)$$

$$\tilde{I}_s(q) = \langle I_s(q) \rangle + \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e) I_{cs}(q) \rangle + \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e)^2 I_c(q) \rangle, \quad (38б)$$

$$\tilde{I}_{cs}(q) = \langle I_{cs}(q) \rangle + 2\langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e) I_c(q) \rangle. \quad (38в)$$

Несмотря на усложнение, базисная функция $\tilde{I}_c(q)$ интерпретируется довольно легко. Она представляет собой усреднение "рассеяния на форме" по всем разновидностям частиц, присутствующих в системе.

Зависимости интегральных параметров от модифицированного контраста отличаются от таковых в монодисперсном случае:

$$I(0) = n\langle V_c^2 \rangle (\Delta\tilde{\rho})^2 + n\langle V_c^2 \rangle D, \quad (39a)$$

$$\tilde{R}_g^2 = \frac{\langle V_c^2 R_c^2 \rangle / \langle V_c^2 \rangle + A/\Delta\tilde{\rho} - B/(\Delta\tilde{\rho})^2}{1 + D/(\Delta\tilde{\rho})^2}, \quad (39б)$$

$$\frac{1}{\tilde{V}_p} = \frac{\langle V_c \rangle / \langle V_c^2 \rangle + E/\Delta\tilde{\rho} + F/\Delta\tilde{\rho}^2}{1 + D/\Delta\tilde{\rho}^2}, \quad (39в)$$

где A, B, D, E, F — некоторые параметры, аналогичные α и β в (32), связанные с различными усреднениями по функции полидисперсности. Как видно из (39a), интенсивность для нулевого угла имеет квадратичный минимум в точке $\Delta\tilde{\rho} = 0$. По аналогии с (32), ПДР $\bar{\rho}_e$ может рассматриваться как эффективная точка компенсации, отвечающая данному минимуму. Однако, в отличие от нулевого минимума в зависимости $I(0) \sim \Delta\rho$ для монодисперсной системы, здесь этот минимум — ненулевой, т.е. для полидисперсной системы в эффективной точке компенсации имеет место остаточная интенсивность, за которую отвечает параметр D . Также имеются принципиальные отличия от (32б, в) для наблюдаемых квадратичного радиуса инерции и объёма Порода, которые при $\Delta\tilde{\rho} \rightarrow 0$ стремятся к пределам $-B/D$ и F/D соответ-

венно. В монодисперсном случае данная область обычно не изучается по причине слабого рассеяния (полная компенсация). Таким образом, с одной стороны, усреднение по функции полидисперсности приводит к потере информации, с другой стороны, из-за наличия остаточной интенсивности в эффективной точке компенсации становится возможным более точное исследование её окрестности для определения интегральных характеристик рассеяния.

3.3. Учёт магнитного рассеяния

и вариация контраста на магнитных жидкостях

Как было показано [75], в вышеизложенный формализм модифицированных базисных функций естественным образом может быть введено дополнительное магнитное рассеяние. Последнее не зависит от изменения ПДР растворителя, поэтому единственной функцией, которая изменяется при этом, является $\tilde{I}_s(q)$:

$$\tilde{I}_s(q) \rightarrow \tilde{I}_s(q) + \langle I_M(q) \rangle. \quad (40)$$

Отметим, что при этом выражения (39) не меняют своего вида, а в эффективной точке компенсации, кроме остаточного рассеяния вследствие полидисперсности, имеет место магнитное рассеяние.

Первые эксперименты по вариации контраста на МЖ [76] были проведены в рамках классического подхода, при пренебрежении эффектами полидисперсности и магнитного рассеяния. Позднее остаточная интенсивность в минимуме рассеяния интерпретировалась [77] как чисто магнитное рассеяние. Зависимость интенсивности рассеяния в нулевой угол от содержания D-растворителя в растворе была рассчитана [78] для логнормального распределения по радиусу магнитных частиц, однако на практике (исследование МЖ магнетит/олеиновая кислота/бензол) параметр полидисперсности был принят равным нулю.

Пример использования подхода модифицированных базисных функций [75] представлен на рис. 7 для слабоконцентрированных неполярных МЖ с магнетитом ($\varphi_m = 0,008$), стабилизированным различными монокарбоновыми кислотами. Наряду с олеиновой кислотой (ОК), для стабилизации использовалась насыщенная миристиновая кислота (МК), молекула которой обладает линейной (без изгиба) формой. Как было показано в [31, 79, 80], несмотря на более низкую эффективность стабилизации, с помощью коротких насыщенных кислот (лауриновая (C_{12}) и миристиновая (C_{14}) кислоты) можно синтезировать достаточно концентрированные МЖ. Из вариации контраста следует, что имеется существенная разница между структурами частиц в МЖ, стабилизированных насыщенными кислотами и классической олеиновой кислотой. Для осуществления вариации контраста первоначальные образцы в D-бензоле с $\varphi_m = 0,08$ разбавлялись в 10 раз различными смесями H- и D-компонентов растворителя, что позволяло изменять объёмное содержание D-компонента в диапазоне 10–100%, сохраняя уверенность в том, что мы имеем дело с идентичными образцами. По рисунку 7 можно проследить, как изменяются кривые при различной степени дейтерирования растворителя.

Результаты анализа соответствующих интегральных параметров (интенсивность рассеяния в нулевой угол и наблюдаемый квадратичный радиус инерции), согласно

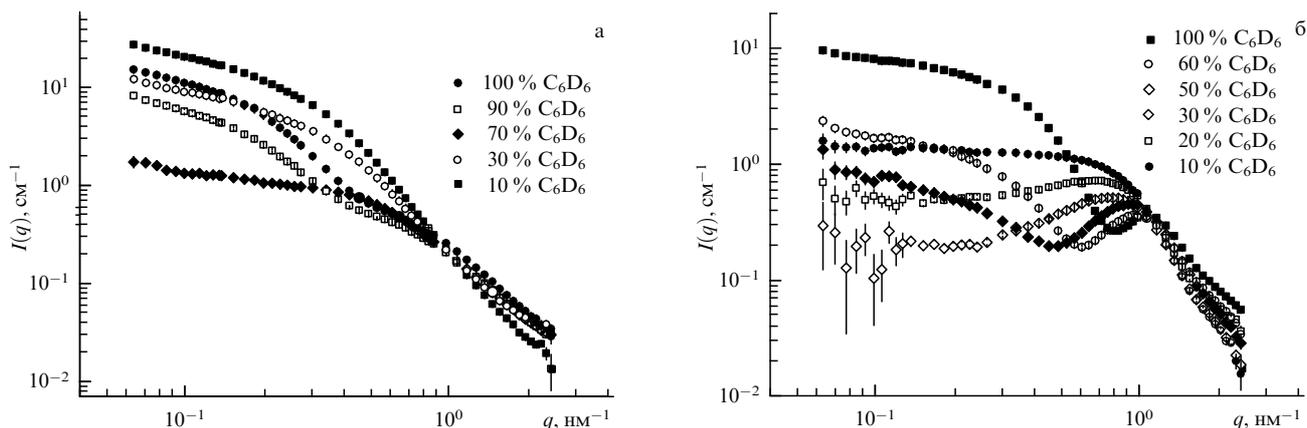


Рис. 7. Кривые МУРН (данные Научно-исследовательского центра в Геестакте (GKSS) (Германия)) при вариации контраста в органических неполярных МЖ с магнетитом ($\varphi_m = 0,008$), стабилизированным олеиновой (а) и миристиновой (б) кислотами в бензоле. Для наглядности показана только часть контрастов. В обозначениях для образцов указан процент D-компонента в растворителе.

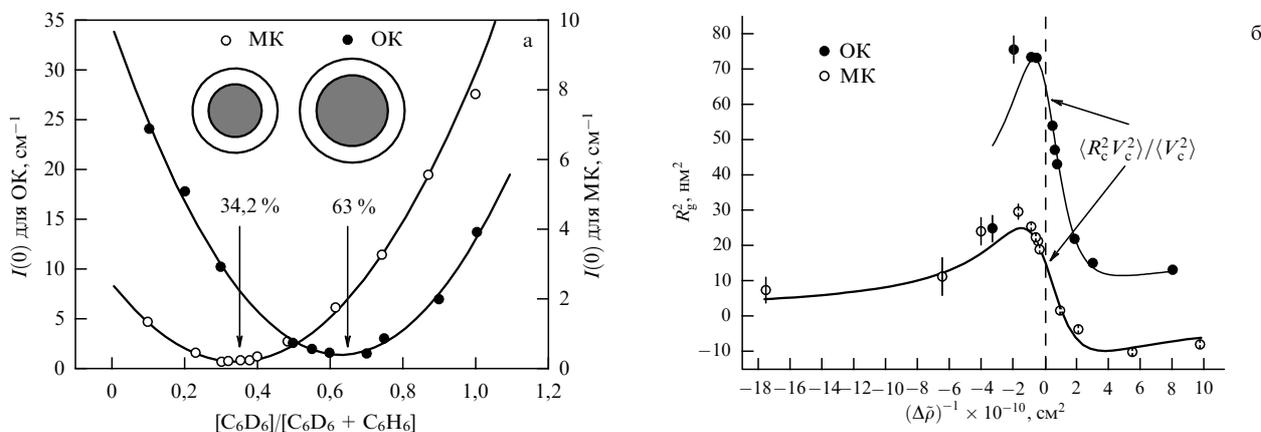


Рис. 8. Изменение интегральных параметров кривых МУРН, приведённых на рис. 7, при вариации контраста на МЖ с магнетитом, стабилизированным олеиновой (ОК) и миристиновой (МК) кислотами в бензоле. (а) Интенсивность рассеяния в нулевой угол как функция относительной объёмной доли D-компонента в растворителе. Стрелками указаны эффективные точки компенсации. Диаграмма объясняет изменение в относительном содержании ПАВ в частице при замене ОК \rightarrow МК в синтезе МЖ. (б) Наблюдаемый квадратичный радиус инерции как функция обратного модифицированного контраста. Результаты подгонки (39б) для образца ОК: $\langle V_c^2 R_c^2 \rangle / \langle V_c^2 \rangle = 64,4 \pm 0,7 \text{ nm}^2$, $A = (-22,3 \pm 0,7) \times 10^{-3}$, $B = (-5,7 \pm 0,3) \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, $D = 2,87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-4}$; для образца МК: $\langle V_c^2 R_c^2 \rangle / \langle V_c^2 \rangle = 15,1 \pm 0,1 \text{ nm}^2$, $A = (-1,34 \pm 0,01) \times 10^{-3}$, $B = (-1,4 \pm 0,4) \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, $D = 1,81 \times 10^{19} \text{ cm}^{-4}$ (параметр D в обоих случаях был предварительно найден из (39а)).

вышеописанной процедуре, приведены на рис. 8. После анализа Гинье для кривых, представленных на рис. 7, рассчитывалась $I(0)$ как функция объёмной доли D-компонента в растворителе (рис. 8а). Минимумы параболических зависимостей дают эффективные точки компенсации, выраженные в процентном содержании D-компонента растворителя, которые использовались далее для определения модифицированного контраста (35). Смещение точки компенсации в сторону меньших значений (34,2 % для МК против 63,0 % для ОК) указывает на то, что объёмная доля ПАВ в составе частиц МЖ увеличилась. Этот факт можно объяснить уменьшением среднего размера частиц стабилизированного магнетита при использовании МК, в то время как толщина оболочки ПАВ в обоих случаях остаётся приблизительно одинаковой (рис. 8а). Следовательно, уменьшается общий размер частиц, что подтверждается анализом (рис. 8б) наблюдаемого квадратичного радиуса инерции как функции обратного модифицированного контраста с соответствующей подгонкой согласно (39б): усреднённый квадратичный радиус инерции частиц $\langle V_c^2 R_c^2 \rangle / \langle V_c^2 \rangle$

изменяется от 64,4 до 15,1 nm^2 , что в сферическом приближении отвечает полным среднеквадратичным радиусам частиц 10,4 и 5,1 нм.

Для нахождения базисных функций можно использовать минимизацию функционала [81]

$$\chi^2 = \frac{1}{N-3} \sum_k \frac{[I_k(q) - I_s(q) - \Delta\tilde{\rho}_k I_{cs}(q) - (\Delta\tilde{\rho}_k)^2 I_c(q)]^2}{\sigma_k^2(q)}, \quad (41)$$

известного из применений классического подхода базисных функций для монодисперсных систем. Здесь $I_k(q)$ и $\sigma_k(q)$ — экспериментальные интенсивность рассеяния и её ошибка в точке q , измеренные при k -м контрасте, N — число контрастов в эксперименте. Для проверки полученных решений функции $\tilde{I}_c(q)$ сравниваются с рассеянием в окрестности точек компенсаций (рис. 9а). Наблюдается практически полное совпадение, что говорит о достаточной надёжности решения. Полученные базисные функции $\tilde{I}_c(q)$ для двух образцов сравниваются на рис. 9б. Важным аспектом использования подхода базис-

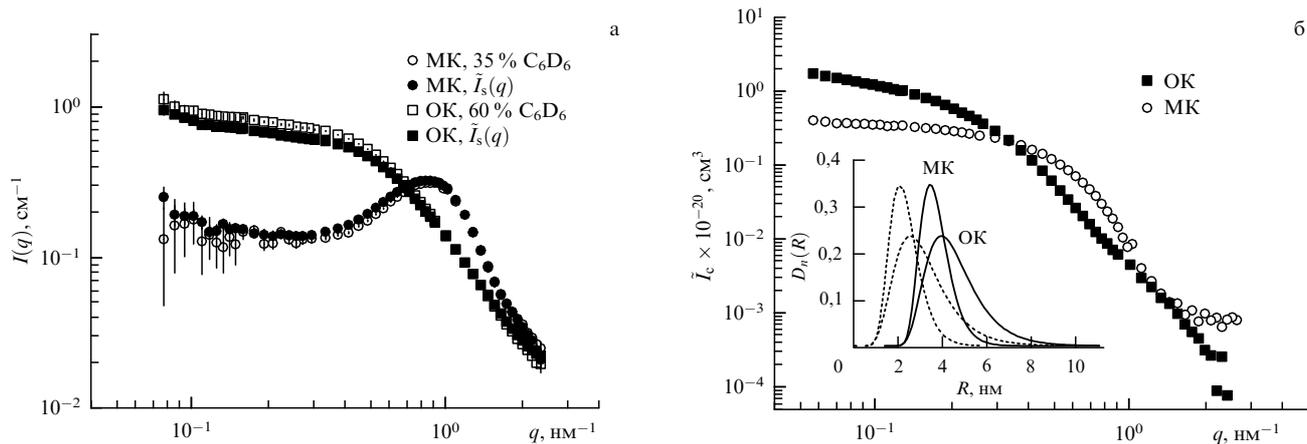


Рис. 9. (а, б) Базисные функции $\tilde{I}_s(q)$ и $\tilde{I}_c(q)$, найденные из кривых, приведённых на рис. 7. На рисунке а функции $\tilde{I}_s(q)$ сравниваются с кривыми МУРН, измеренными в окрестности эффективных точек компенсации. (б) На вставке полученные из $\tilde{I}_c(q)$ функции распределения по радиусу (сплошные кривые) сравниваются с данными рассеяния на образцах с нулевым содержанием D-компонента (пунктирные кривые); по сдвигу разных типов распределений определена толщина оболочки ПАВ, которая для обоих образцов оказалась одинаковой: около 1,4 нм.

ных функций для МЖ является дальнейшее сравнение $\tilde{I}_c(q)$ с рассеянием на чистом магнетите в Н-растворителе. Функция $\tilde{I}_c(q)$ соответствует "рассеянию на форме" частиц, т.е., в том числе, на оболочке, тогда как рассеяние на магнетите отражает рассеяние на центральных "шарах" комплексных частиц. На вставке рис. 9б сравниваются функции распределения по радиусу, полученные из соответствующих кривых с помощью косвенного преобразования Фурье. С учётом структуры частиц, данные функции сдвинуты относительно друг друга на толщину оболочки ПАВ, что даёт возможность оценки этой толщины из данных по вариации контраста. Как видно из рисунка, толщины слоёв ПАВ для двух кислот практически совпадают, составляя около 1,5 нм, что согласуется с изгибом в молекуле ОК, уменьшающим её эффективную длину.

Другой пример анализа базисной функции $\tilde{I}_c(q)$ для МЖ с фрактальными агрегатами [82, 83] приведён на рис. 10, где изменения прослеживаются для водной МЖ со стабилизацией посредством замещения изначального олеата натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ биосовместимым полиэтиленгликолем $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ (молекулярный вес $M_w = 1000$). При малых значениях q проявляется фрактальный режим рассеяния (15) для кластеров с размерами, превышающими разрешение используемой установки, что не даёт возможности проводить анализ Гинье. Для такого случая показано [75], что можно использовать произвольную эффективную точку компенсации в (35). Несмотря на соответствующее усложнение выражений для базисных функций в целом, функция $\tilde{I}_c(q)$ остаётся инвариантной относительно выбора $\bar{\rho}_e$, т.е. при любом выборе $\tilde{I}_c(q)$ представляет собой "рассеяние на форме". Кроме того, согласно (37), функция $\tilde{I}_s(q)$ описывает остаточное рассеяние в эффективной точке компенсации, и она может быть использована для проверки решения, аналогичной проверке в предыдущем примере. Для полученной функции $\tilde{I}_c(q)$ (см. вставку на рис. 10) чётко видны два режима рассеяния: рассеяние на больших фрактальных кластерах (размерность 2,5; размер более 120 нм) и рассеяние на мицеллах из оставшегося в растворе (неадсорбированного) олеата натрия (радиус инерции 1,6 нм). Другие

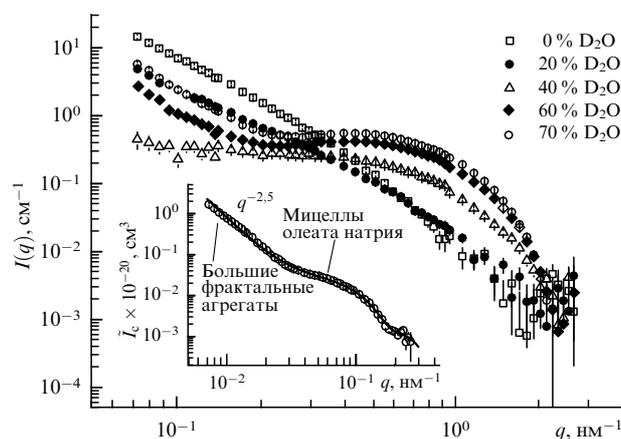


Рис. 10. Изменение кривых МУРН (GKSS) при вариации контраста на водной МЖ, стабилизированной с помощью замещения олеата натрия полиэтиленгликолем, для различного содержания D_2O в растворителе. Для наглядности приведена только часть контрастов. На вставке показана базисная функция $\tilde{I}_c(q)$ с выделенными режимами рассеяния.

примеры анализа данных вариации контраста на сложных кластерных образованиях в водных МЖ можно найти в работах [18, 84, 85].

Рассеяние на монодисперсных или полидисперсных однородных магнитных частицах также может интерпретироваться с помощью подхода модифицированных базисных функций [75]. В частности, это можно видеть на примере МЖ с электростатической стабилизацией магнетита в воде, где вклад в рассеяние от стабилизирующей оболочки ионов достаточно мал [86]. При этом эксперимент проводился в условиях компенсации кулоновского (добавлением соли) и магнитного (разбавлением) взаимодействий. Обнаруженное различие в наблюдаемых "ядерном" (атомном) и магнитном размерах (10,1 нм против 7,2 нм для экспериментального среднеквадратичного радиуса инерции) интерпретировалось как результат разных корреляционных длин ядерного и магнитного рассеяния из-за сильного остаточного взаимодействия Ван-дер-Ваальса (неравномерное распреде-

ление адсорбированного заряда на поверхности магнетита).

4. Структура немагнитных магнитных жидкостей

4.1. Слабовзаимодействующие частицы

Структурные параметры частиц в МЖ могут определяться с помощью прямой подгонки (23) к экспериментальным данным. Для МЖ с отдельными полидисперсными частицами (см. рис. 1) в большинстве случаев $D_n(R)$ представляет собой логнормальное распределение:

$$D_n(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}SR} \exp\left[-\frac{\ln^2(R/R_0)}{2S^2}\right], \quad (42)$$

где параметры R_0 и S характеризуют средний радиус и дисперсию распределения соответственно. Используя формфакторы ядерного (28) и магнитного (29) рассеяния для суммарной интенсивности (27) на слабоконцентрированной МЖ в отсутствие внешнего магнитного поля, получаем модельную функцию

$$I(q) = \left(\frac{4}{3}\right)^2 \pi^2 n \int [(\rho_0 - \rho_1)R^3 \Phi(qR) + (\rho_1 - \rho_s)(R+h)^3 \Phi(q(R+h))]^2 D_n(R) dR + \left(\frac{4}{3}\right)^2 \pi^2 n \rho_m^2 \int (R-\delta)^6 \Phi^2(q(R-\delta)) D_n(R) dR. \quad (43)$$

В общем случае формула (43) имеет довольно большое число свободных параметров. К изменяемым структурным параметрам R_0 , S , h , δ , ρ_1 следует добавить также параметр n (который может содержать как ошибку в определении концентрации другими методами, так и ошибку в приведении кривой МУРН к абсолютному значению), а также остаточный фон. Для получения надёжных подгонок выражения (43) к экспериментальным данным требуется фиксировать некоторые параметры исходя из априорной информации. Так, в [87] для МЖ на основе D-бензола (магнетит, покрытый одиночным слоем олеиновой кислоты) параметры функции $D_n(R)$ были взяты из результатов анализа электронной микроскопии, а δ полагалась равной нулю. Такое упрощение даёт стабильную подгонку (рис. 11), из которой могут быть определены h и ρ_1 . Дейтерированная основа использовалась в МЖ для получения наибольшего (согласно рис. 6) вклада от оболочки ПАВ. Полученные значения для 1%-ной магнитной жидкости ($h = 1,85 \pm 0,05$ нм и $\rho_1 = (0,26 \pm 0,15) \times 10^{10}$ см⁻²) близки к ожидаемым. Отклонение полученного ρ_1 от ПДР жидкого ПАВ ($\rho_1 = 0,077 \times 10^{10}$ см⁻²) можно интерпретировать как результат проникновения дейтерированного растворителя в оболочку. Однако близость ρ_1 к нулю не позволяет прецизионно оценить степень такого проникновения. Тем не менее из точности полученного значения ρ_1 (определяемой точностью измерений методом МУРН) делаем вывод, что растворитель составляет не более 5% объёма оболочки.

При использовании H-растворителей вкладом от оболочки можно пренебречь. Кривая рассеяния имеет более сглаженный вид (см. рис. 11). При этом обнаруживается интересный факт [30, 88]: подгонка совершенно не

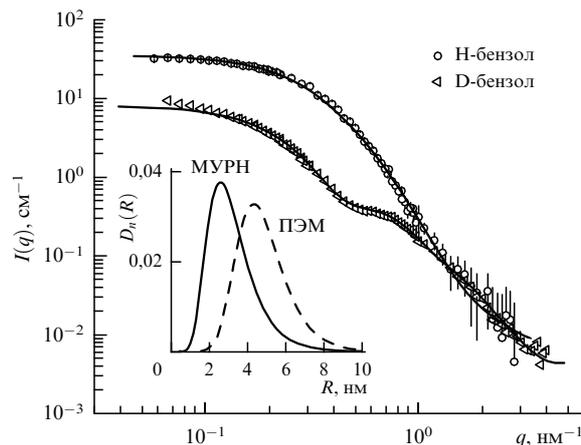


Рис. 11. Подгонка кривых МУРН (данные Объединённого института ядерных исследований (ОИЯИ) и Будапештского нейтронного центра (BNC)) на МЖ в H-растворителе (44) и D-растворителе (43) (бензол). В H-бензоле варьируются параметры $D_n(R)$. В D-бензоле параметры $D_n(R)$ фиксированы, $\delta = 0$, варьируются параметры h , ρ_1 . На вставке сравниваются функции $D_n(R)$, полученные посредством МУРН и ПЭМ (данные Центра фундаментальных и прикладных технических исследований Румынской академии наук (CFATR)).

чувствительна к магнитному члену (для МЖ с магнетитом). Лучшее согласие наблюдается, когда он не учитывается вовсе, т.е. при приведении формулы (43) к виду

$$I(q) \approx \left(\frac{4}{3}\right)^2 \pi^2 n (\rho_0 - \rho_s)^2 \int R^6 \Phi^2(qR) D_n(R) dR. \quad (44)$$

Таким образом, можно заключить, что магнитное рассеяние пренебрежимо мало, по сравнению с ядерным, в случае H-растворителей. Действительно, этот вывод подтверждается на основе данных рассеяния поляризованных нейтронов (см. раздел 5). Причина этого, как будет показано, определяется наличием заметных магнитных корреляций даже в слабоконцентрированных МЖ, которые приводят к уменьшению магнитного рассеяния в целом для используемого q -диапазона. Следовательно, учёт магнитного рассеяния в (43) не точен. При отбрасывании магнитного слагаемого заметные отклонения модельных кривых от экспериментальных наблюдаются только при достаточно малых q (см. рис. 11), при которых всё же значительно влияние магнитной составляющей рассеяния.

Выражение (44) даёт возможность определять параметры функции $D_n(R)$ магнетита по кривым МУРН в H-растворителях. Пример соответствующей подгонки представлен на рис. 11 для того же типа МЖ на основе обычного бензола [89]. По сравнению с просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), МУРН даёт меньшие размеры магнитных наночастиц в МЖ (по отношению к размерам, представленным на вставке к рис. 11, — различие почти в два раза). На эту особенность обращено внимание и в работах [45, 90]. Причина завышения размера наночастиц в ПЭМ может быть связана, на наш взгляд, с разной чувствительностью двух методов к исследуемому диапазону размеров. Стоит также принять во внимание возможное влияние процедуры приготовления образцов для экспериментов с ПЭМ, которое проявляется в виде образования различных агрегатов, эффективно изменяющих распределение учитываемых в

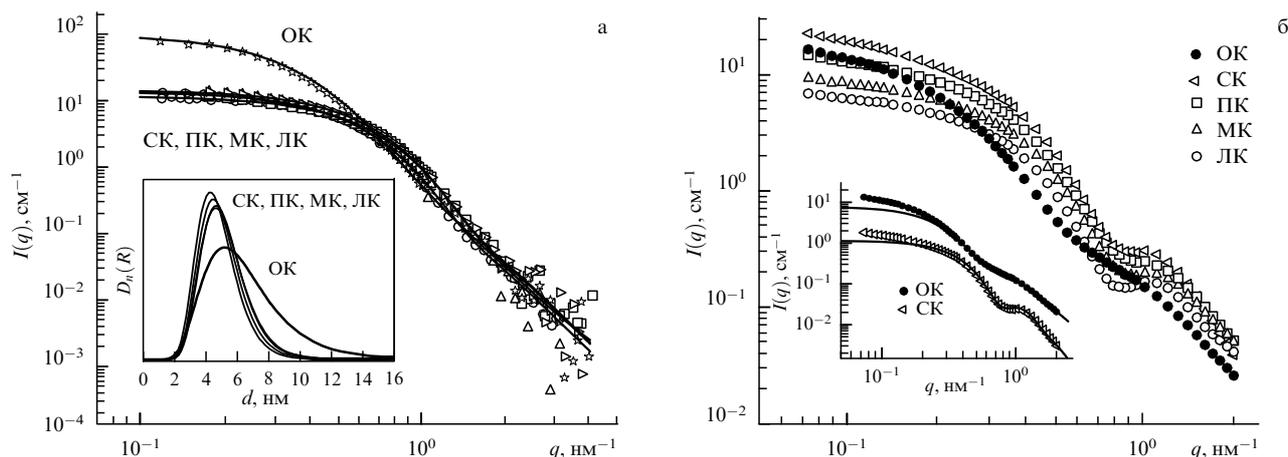


Рис. 12. Кривые МУРН (BNC, GKSS) для МЖ в Н-декалине (а) и 90%-ном D-декалине (б), приведённые к одной концентрации. (а) $\varphi_m = 1,5\%$; линии показывают подгонку моделью (44); на вставке приведены соответствующие функции распределения магнетита. (б) $\varphi_m = 0,6\%$; на вставке приведены примеры подгонки кривых моделью (43); для наглядности значения кривой для СК поделены на 10.

анализе отдельных (неагрегированных) частиц. В [90] предполагается, что причиной обсуждаемого расхождения является отклонение формы магнитных наночастиц от сферической.

Другой хорошо известный способ определения $D_n(R)$ основан на анализе кривой намагниченности (магнитная гранулометрия), содержащей информацию о распределении магнитного размера наночастиц. В целом, данный метод даёт ещё меньшие значения среднего размера, чем МУРН [88, 90]. С одной стороны, это указывает на существование упоминавшегося выше немагнитного слоя на поверхности частиц. Однако существенным для МУРН может быть и влияние структурных факторов, определяемых различными длинами атомной и магнитной корреляций, а также небольшая неравновесная агрегация частиц, что обсуждается в разделах 4.2, 4.3.

Как видно из изложенного выше, использование для $D_n(R)$ данных, полученных с помощью других экспериментальных методов, при подгонке выражения (43), а также учёт магнитного рассеяния в представленном виде являются не вполне корректными. Это подтверждается тем фактом, что для кривых рассеяния на МЖ в D-основах отбрасывание магнитного члена и дополнительное варьирование параметров $D_n(R)$ даёт результаты (см. рис. 11), хорошо согласующиеся с данными для МЖ на H-основах и данными рассеяния поляризованных нейтронов [91].

Пример прямой обработки кривых МУРН для серии МЖ представлен на рис. 12, где демонстрируется влияние замены олеиновой кислоты насыщенными прямыми кислотами с различной длиной углеродной цепи: лауриновой (ЛК), миристиновой (МК), пальмитиновой (ПК) и стеариновой (СК), при стабилизации магнетита в декалине. Показано [31, 34, 92], что существенным отличием от случая стабилизации ОК является наличие конечной функции распределения магнетита по радиусам, обладающей значительно меньшим средним размером и шириной. Это хорошо проявляется при рассеянии в H-растворителе (рис. 12а). Интересно, что несмотря на зависимость эффективности стабилизации МЖ от длины углеродной цепи используемой насыщенной кислоты, соответствующие функции $D_n(R)$ очень близки между собой. В то же время кривые МУРН на МЖ в D-рас-

Таблица 2. Параметры R_0 , S функции распределения (42) магнетита, стабилизированного различными кислотами в декалине, и толщина h оболочки ПАВ, полученные из прямой подгонки кривых МУРН, показанных на рис. 12. Относительные ошибки всех значений не превышают 5 %

ПАВ	R_0 , нм	S	h , нм	R_{dif} , нм*
ОК	3,40	0,38	1,40	4,3
СК	2,55	0,28	1,85	2,3
ПК	2,48	0,28	1,55	2,6
МК	2,65	0,28	1,35	2,5
ЛК	2,51	0,28	1,25	2,8

* Для сравнения приведены значения эффективного радиуса кристаллов магнетита R_{dif} в МЖ, полученные из анализа уширения пиков дифракции синхротронного излучения (данные Курчатова-ского центра синхротронного излучения и нанотехнологий (КЦСИиНТ)).

творителе (рис. 12б) чётко указывают на различную модуляцию рассеяния, в зависимости от длины углеродной цепи используемой кислоты, что отражает разную толщину оболочки ПАВ вокруг наночастиц магнетита. Результаты подгонки кривых рассеяния, приведённых на рис. 12, собраны в табл. 2.

Таким образом, комбинация измерений МУРН на МЖ в H- и D-растворителях при пренебрежении анализом магнитной составляющей рассеяния даёт сравнительно точный и быстрый способ получения структурных параметров частиц МЖ. На первом этапе обработки из измерений в H-растворителе определяют параметры $D_n(R)$, а затем, используя полученные параметры в обработке кривых для D-растворителя, находят параметры h и ρ_1 . Такая обработка помогает выявить влияние различных условий на внутреннюю структуру МЖ, не прибегая к более сложным экспериментам по вариации контраста и экспериментам в магнитном поле с использованием поляризованных нейтронов.

Прямое моделирование кривых рассеяния использовалось также в работах по анализу структуры немагнитных МЖ на основе магнетита в неполярных основах (одиночная стабилизация) [93–95] и водных дисперсий (двойная стабилизация) магнетита [96, 97] и ферритов [98]. Интересный дополнительный приём был предложен при интерпретации кривых рассеяния на

органических МЖ с ферритами типа MnZn с низкой температурой Кюри ($T_C = 340$ К) [99]. Сравнительно небольшое нагревание МЖ позволило исключить магнитную составляющую из кривой рассеяния. Однако при повышении температуры может изменяться и "ядерная" (атомная) структура МЖ вследствие температурной зависимости адсорбции ПАВ на поверхности магнитного материала, что влечёт за собой нарушение стабильности и появление дополнительной агрегации [30].

Наряду с анализом намагниченности и электронной микроскопией, в сочетании с МУРН используют рентгеновскую (или синхротронную) дифракцию на кристаллах магнитного материала, диспергированного в МЖ. Анализ уширения дифракционных пиков (см., например, [100–107]) даёт приблизительные данные о среднем размере кристаллитов (магнитных наночастиц), которые сравниваются с данными по $D_n(R)$ из МУРН. Так, в табл. 2 для сравнения приведены результаты синхротронной дифракции по эффективному радиусу кристаллов магнетита, стабилизированного различными кислотами в декалине [107]. Уменьшение этого радиуса при переходе к насыщенным кислотам подтверждает данные МУРН и доказывает, что эффект не связан с различной агрегацией частиц (при которой средний размер кристаллов магнетита оставался бы неизменным).

Оценку магнитного размера наночастиц можно получить с помощью упомянувшегося выше анализа кривых статического намагничивания (магнитная гранулометрия) [90, 108, 109], а также посредством мёссбауэровской спектроскопии [65, 66] или мюонной спектроскопии (релаксация спина мюона) [110–112]. Использование малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) очень близко по свойствам к нейтронным экспериментам в Н-растворителях. В случае МУРР магнитная компонента рассеяния отсутствует как таковая. Кроме того, вследствие малого контраста между электронными плотностями оболочки ПАВ и растворителя, основное рассеяние приходится на магнитные наночастицы, поэтому МУРР может использоваться для рассматриваемых систем только для определения параметров $D_n(R)$. По сравнению с лабораторными приборами МУРР, современные спектрометры МУРН позволяют измерять меньшие значения q , что важно для точной оценки параметров $D_n(R)$. Современные методы калибровки в МУРН позволяют также, в отличие от метода МУРР, достаточно просто и с хорошей точностью приводить кривые рассеяния к абсолютным значениям сечения рассеяния. С другой стороны, использование синхротронных источников в экспериментах МУРР позволяет охватывать такой же диапазон по q , как и в МУРН, с гораздо меньшим временем измерения. Определение характеристик МЖ с помощью МУРР применялось в работах [93, 105, 107, 113–115].

Если в магнитной жидкости, изначально представляющей собой дисперсию отдельных частиц (см. рис. 1), начинают при каких-либо условиях формироваться агрегаты этих частиц, то тогда основные изменения в кривых рассеяния придутся на область малых значений q . Это — так называемый эффект структурного фактора (см. раздел 4.3). При достаточно больших значениях q , при которых эффект мал или не проявляется вовсе, может быть применено описанное выше моделирование. Данный приём использовался для различных классов МЖ в [30, 45, 116, 117].

4.2. Взаимодействующие частицы

При исследовании эффекта взаимодействия между частицами МЖ с помощью МУРН возникают две принципиальные трудности. Во-первых, частицы обладают сильной полидисперсностью. Во-вторых, магнитное взаимодействие, которое зависит от взаимной ориентации частиц, не является изотропным. Точное математическое описание этих двух особенностей чрезвычайно сложно, поскольку эффект взаимодействия не факторизуется, как для монодисперсных частиц с изотропным взаимодействием, рассмотренных в разделе 2.2.3. На практике, по существу, ограничиваются качественными оценками данного эффекта, прибегая к упрощающим предположениям. Так, в отсутствие внешнего магнитного поля в первом приближении можно записать [118]:

$$I(q) \approx nF_N^2(q) S_N(q) + \frac{2}{3} nF_M^2(q) S_M(q), \quad (45)$$

где $S_N(q)$, $S_M(q)$ — эффективные структурные факторы, соответствующие корреляциям в положении частиц ("ядерный" структурный фактор) и корреляциям между магнитными моментами частиц (магнитный структурный фактор). В выражении (45) мы предполагаем, что $S_N(q)$ и $S_M(q)$ независимы, частицы обладают низкой полидисперсностью, а фактор $S_M(q)$ изотропен.

В МЖ на Н-растворителях, как мы видели в разделе 4.1, магнитным рассеянием можно пренебречь, и, таким образом, ограничиться анализом $S_N(q)$. Для этого используют кривую рассеяния, измеренную при малой концентрации частиц, т.е. соответствующую формфактору $F_N^2(q)$. Отношение кривой, измеренной при большей концентрации, к обозначенной кривой с одновременной калибровкой на концентрацию частиц даёт эффективный структурный фактор $S_N(q)$ в формуле (45). Эта процедура продемонстрирована на рис. 13 для двух типов МЖ на органических основах [30, 89]. Эффективные структурные факторы сглажены, по сравнению с таковыми в системах монодисперсных частиц. В первом случае (рис. 13а) для стабилизации магнетита в бензоле использовали одиночный слой олеиновой кислоты. Характер эффективного структурного фактора указывает на наличие компоненты притяжения в потенциале межчастичного взаимодействия. Об этом свидетельствует возрастание $S_N(q)$ при малых q . Во втором случае (рис. 13б), когда магнетит диспергирован в пентанол с двойным слоем олеиновой и додецилбензолсульфоновой кислот (ДБСК), $S_N(q)$ качественно отличается от эффективного структурного фактора в предыдущем случае: отсутствует подъём в начале кривых, и наблюдается значительное уменьшение $S_N(q)$ при увеличении концентрации частиц. Таким образом, проведённый качественный анализ показывает, что притяжение в дважды стабилизированной МЖ полностью экранировано.

Наблюдаемая разница в характере взаимодействия объясняет значительное различие в магнито-реологических свойствах двух типов МЖ [29, 119]. Так, в концентрированных МЖ на пентаноле практически отсутствует магнито-вязкостный эффект (увеличение вязкости под действием внешнего магнитного поля), который непосредственно связан с образованием цепочечных агрегатов. Полученные данные о взаимодействии частиц подтверждают тот факт, что для образования таких агрегатов необходима достаточно сильная компонента притяже-

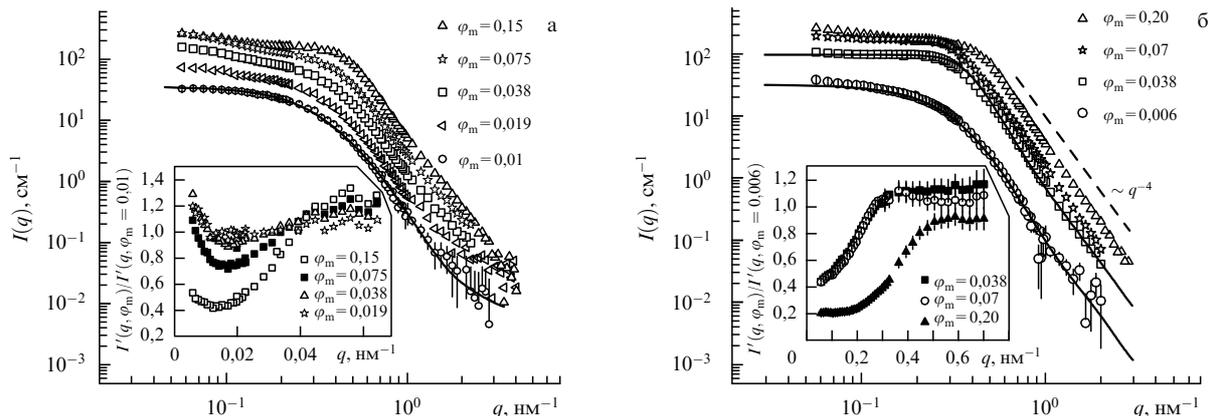


Рис. 13. Экспериментальные кривые МУРН (BNC) при различных объёмных долях магнетита для МЖ на бензоле (а) и пентаноле (б). Сплошными линиями показаны модельные зависимости при наименьших долях φ_m согласно выражению (44) с использованием распределения (42). На вставках показаны эффективные "ядерные" структурные факторы при повышении концентрации.

ния в потенциале взаимодействия, которая, в частности, наблюдается в неполярной МЖ. Однако увеличение толщины слоя ПАВ экранирует притяжение, и цепочечные агрегаты не образуются. Высококонцентрированные МЖ с низким магнитовязкостным эффектом используются, например, в высоковакуумных приводах и подшипниках, где любое образование агрегатов нежелательно. Аналогично, изменение в характере взаимодействия наблюдают [43, 118, 120–123] в ионных МЖ на основе воды при изменении рН и ионной силы раствора. Варьирование последних позволяет регулировать параметр взаимодействия в системе. Для некоторого критического значения параметра стабильности в магнитном поле имеет место обратимое (по отношению к прикладываемому полю) разделение фаз [124–126]. При этом с помощью оптического микроскопа наблюдаются отдельные иглообразные капли, ориентированные вдоль направления поля, которые исчезают при выключении поля. Здесь МУРН используется для описания характера взаимодействия, на основе которого строится фазовая диаграмма данных систем.

Возможности точного описания эффективного структурного фактора в кривых МУРН для МЖ на основе Н-растворителя рассмотрены в [30]. Интегрирование (45) в виде

$$I(q) \approx n \int D_n(R) F_N^2(qR) S_N(qR) dR, \quad (46)$$

где $S_N(qR)$ — структурный фактор, соответствующий монодисперсным частицам с радиусом R , известно как локально-полидисперсное приближение [51]. По существу, это приближение отвечает требованию, чтобы выделенная частица была окружена преимущественно частицами близких размеров. Реализация данного модельного представления затруднена в реальных системах. Тем не менее, учитывая простоту подгонки (46) к экспериментальным данным, его часто используют для качественной оценки радиуса взаимодействия частиц. Для практически невзаимодействующих частиц (например, в дважды стабилизированной МЖ на основе пентанола) для $S_N(qR)$ можно применять аппроксимацию Перкуса–Йевики в модели твёрдых сфер. Точный учёт полидисперсности при описании кривых рассеяния на взаимо-

действующих частицах возможен лишь для ограниченного числа простых модельных потенциалов. Так, для самой простой модели невзаимодействующих сфер в аппроксимации Перкуса–Йевики используют формализм Врия [127, 128], в котором рассеяние представляется в виде довольно большого числа усреднений по $D_n(R)$ ряда специальных функций. Несмотря на громоздкость расчёта, в рамках данного подхода нет принципиальных трудностей при расчёте кривой рассеяния и её подгонки к экспериментальным данным.

Оба подхода (локальное полидисперсное приближение и формализм Врия для системы жёстких сфер) сравнивались в [30] при описании кривых рассеяния (рис. 14) для упомянутой выше МЖ на пентаноле. Показано, что приближение жёстких сфер применимо лишь при небольших концентрациях ($\varphi_m < 6\%$). При более высоких концентрациях наблюдается "смягчение" структурного фактора, которое, по-видимому, связано с

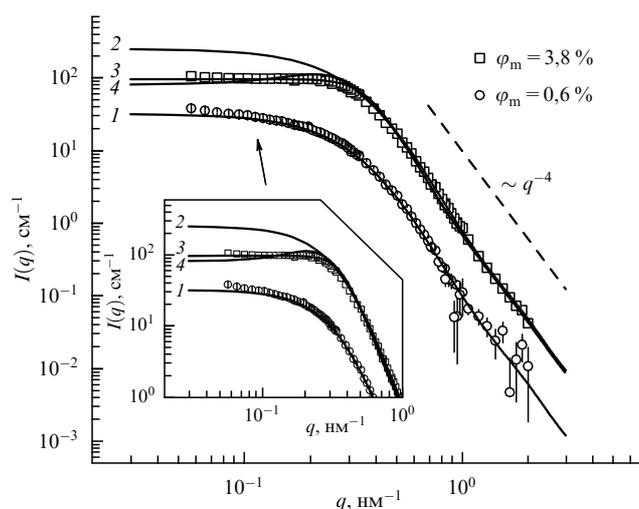


Рис. 14. Приближение экспериментальных данных МУРН (квадраты и кружки) для МЖ на основе пентанола различными моделями: кривые 1, 2 — выражение (44) с использованием распределения (42) для соответствующих концентраций; 3 — подгонка согласно формализму Врия [127]; 4 — подгонка согласно локально-полидисперсному приближению (46) с использованием структурного фактора жёстких сфер. Штриховая кривая соответствует степенному закону Порода.

перекрытием оболочек ПАВ разных частиц при их сближении [30]. В этом случае трудно определить объёмную долю взаимодействующих частиц. Используемая для нормировки объёмная доля жёстких частиц является завышенной, что и приводит к указанному "смягчению". Сравнение вышеуказанных подходов при описании кривой МУРН для $\varphi_m = 3,4\%$ явно показывает (см. рис. 14) преимущества формализма Врия. Радиус взаимодействия (радиус жёстких сфер) варьировался в виде $R + h$ посредством изменения толщины слоя ПАВ. Найденное значение $h \approx 2,3$ нм существенно меньше, чем сумма длин ПАВ, используемых для формирования двойного слоя ($\approx 2 \times 1,8$ нм = 3,6 нм), что указывает на сильное перекрытие подслоёв ПАВ при двойной стабилизации.

В D-растворителях существует вклад от магнитного рассеяния, поэтому, согласно (45), мы имеем дело с двойным эффектом "ядерного" и магнитного структурных факторов. Следует также учитывать, что $S_N(q)$ и $S_M(q)$ при достаточно больших концентрациях начинают коррелировать, так что выражение (45) становится несправедливым. В обработке данных МУРН на магнитных жидкостях, содержащих магнетит со стабилизацией лауриновой кислотой [90] и сополимерами [45], подразумевалось, что $S_N(q) = S_M(q)$. При этом использовалось локальное полидисперсное приближение (46). Вместе с тем имеются указания на то, что эти структурные факторы различны [89]. Для иллюстрации этого на рис. 15 показаны эффективные структурные факторы, полученные для МЖ с магнетитом на основе D-бензола. Видно сильное отличие от случая H-бензола (рис. 13а). Казалось бы, в выражении (45) для определения магнитного структурного фактора $S_M(q)$ можно использовать фактор $S_N(q)$, известный из рассеяния на H-растворах. Однако в выражении (45) не учитывается полидисперсность, что не позволяет его использовать для точных количественных оценок.

Во внешнем магнитном поле оба структурных фактора рассеяния ("ядерный" и магнитный) становятся анизотропными. Так, анизотропия в рассеянии наблюдается [44, 129, 130] для H-растворов (т.е. для ядерной

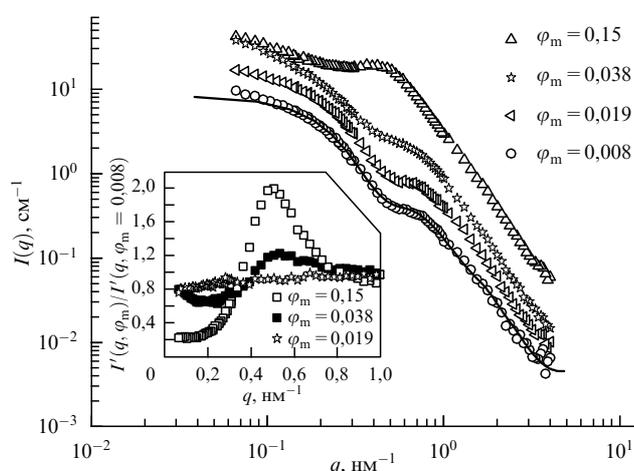


Рис. 15. Экспериментальные кривые (символы) МУРН (BNC) при различных объёмных долях магнетита для МЖ в D-бензоле. Линия показывает модельную кривую при наименьшей доле φ_m , согласно выражению (43) с использованием распределения (42). На вставке приведены эффективные ядерно-магнитные структурные факторы при повышении концентрации.

компоненты рассеяния) в отсутствие цепочечных структур, что указывает на анизотропию в ближнем порядке МЖ. В D-растворах ситуация намного сложнее, так как само магнитное рассеяние в магнитном поле анизотропно из-за появляющейся преимущественной ориентации магнитных моментов частиц (см. выражение (2)). Таким образом, учёт корреляций между магнитными моментами (магнитный структурный фактор) становится крайне сложным. Кроме того, дополнительная сложность может возникать для обоих видов растворов при образовании в достаточно концентрированных МЖ упоминавшихся цепочечных агрегатов из-за наличия преимущественной ориентации магнитных моментов. Такие агрегаты ориентируются вдоль поля, внося дополнительный вклад в анизотропию как ядерной, так и магнитной компонент рассеяния. Наконец, существенное влияние на характер межчастичного взаимодействия во внешнем магнитном поле оказывает полидисперсность частиц. Проблема описания полного двумерного структурного фактора, объединяющего "ядерные" (атомные) и магнитные корреляции, для полидисперсных МЖ до сих пор не решена. Теоретические расчёты двумерного структурного фактора для упрощённых модельных систем приведены в работах [131 – 135].

4.3. Образование кластеров

Метод МУРН крайне чувствителен к кластерообразованию в растворах. Если монодисперсные частицы объединяются в кластер, то, как и в случае взаимодействующих монодисперсных частиц, в интенсивности рассеяния появляется структурный фактор, соответствующий корреляциям между положениями мономеров внутри кластера. Если кластер имеет цепочечную структуру, то ядерное рассеяние на нём в соответствующем интервале q описывается степенной зависимостью (15) с показателем $\alpha = 1$ (см. табл. 1). В случае фрактального кластера также имеем дело с выражением (15), но с показателем степени $1 < \alpha < 3$ (см. табл. 1). При плотной упаковке частиц в кластере кривая рассеяния описывается формфактором самого кластера. Анализ этой кривой идентичен приведённому в разделе 4.1 анализу рассеяния на отдельных частицах, за исключением того, что структуру кластера нельзя описать простой моделью "шар-оболочка". Степенные зависимости МУРН вида (15) часто наблюдаются в H-жидкостях, когда отсутствует вклад от ПАВ и магнитным рассеянием можно пренебречь. Наряду с данными, представленными на рис. 10, примеры таких зависимостей приведены на рис. 16 для размагниченных водных МЖ с двойной стабилизацией на основе различных комбинаций ПАВ [30]. Интервал $q < 0,5$ нм⁻¹, в котором выполняется зависимость (15), соответствует, согласно (7), размерам более 10 нм (уровень I). В двойном логарифмическом масштабе эта зависимость представляет собой линейную функцию с коэффициентом пропорциональности $-\alpha$. Указанные значения этого показателя отвечают рассеянию на фрактальных кластерах (см. табл. 1). В соответствии с минимальным зафиксированным значением q ($0,05$ нм⁻¹) размер кластеров, согласно (7), составляет более 120 нм. Рассеяние для $q > 0,5$ нм⁻¹ определяет уровень II и отвечает структурным единицам, составляющим кластеры. Точки на оси q , где с увеличением q наблюдается отклонение от степенного закона (указаны стрелками на рис. 16а), соответ-

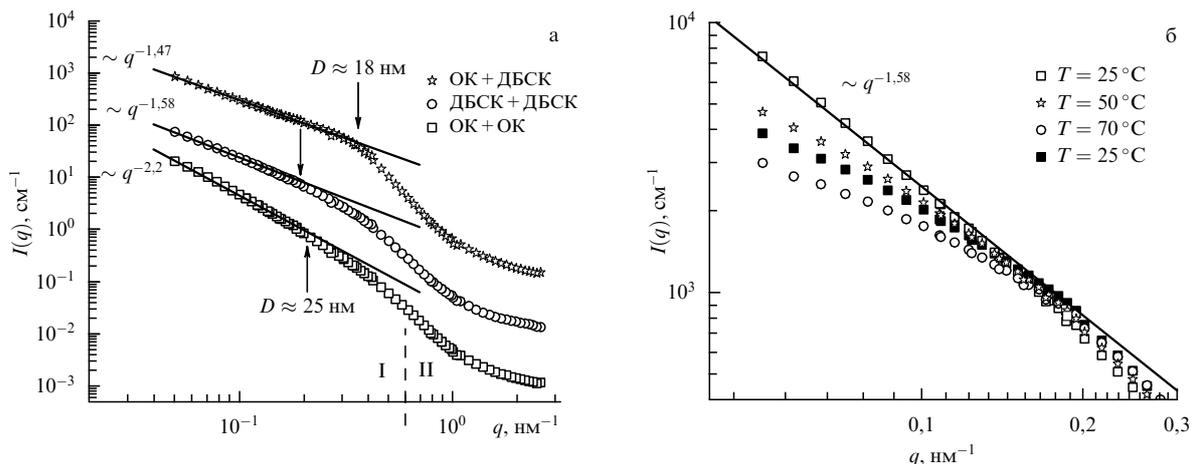


Рис. 16. (а) Экспериментальные кривые МУРН (символы) (GKSS) для магнитных жидкостей на основе лёгкой воды при различных комбинациях ПАВ в двойном стабилизирующем слое. Сплошными кривыми показаны степенные зависимости, соответствующие рассеянию на фрактальных кластерах. Стрелками отмечены точки на кривых рассеяния, в которых степенные зависимости нарушаются. Эти точки используются для оценки размера структурных единиц кластеров. (б) Температурные изменения кривой рассеяния на образце ДБСК + ДБСК. Показан диапазон q , отвечающий заметным изменениям. Температура после повышения до 70°C понижалась затем до комнатной.

ствуют характерному размеру данных структурных единиц, который зависит от образца и лежит между 18 и 25 нм, что превышает размер отдельных частиц магнетита, диспергированных в неполярные и полярные органические среды (см. рис. 11, 12). В работах [30, 136, 137] показано, что поведение кривых на уровне II для таких МЖ не может быть описано рассеянием на системе полидисперсных однородных сфер с логнормальным распределением по радиусам вида (42), как в случае МЖ с отдельными частицами (см. рис. 11–13). Оба фактора позволяют сделать вывод о том, что фрактальные кластеры в исследуемых МЖ формируются из небольших первичных агрегатов (после некоторой конденсации в процессе приготовления). Интересным наблюдением в [30, 33] стала зависимость МУРН от температуры. Оказалось, что уровень I чувствителен к её повышению (рис. 16б): фрактальная размерность кластеров понижается с увеличением температуры, что объясняется разрушением кластеров. Поведение кривых на уровне II практически не изменяется. При уменьшении температуры до комнатной снова наблюдается возрастание МУРН на уровне I, что говорит о новом росте кластеров. Таким образом, можно сделать вывод о том, что первичные агрегаты в водных магнитных жидкостях являются довольно стабильными. Образующиеся из них кластеры разрушаются при повышении температуры, однако их формирование является обратимым.

Пример аналогичного анализа степенных зависимостей МУРН для цепочечных агрегатов в МЖ в отсутствие внешнего магнитного поля можно найти в [116]. Ламеллярные (плоские или дисковидные) структуры с соответствующим показателем $\alpha = 2$ были обнаружены в работах [116, 138].

Корреляция в ориентации магнитных моментов внутри кластера — более сложный вопрос. Если предположить, что все частицы в кластере, с точки зрения намагничивания, остаются независимыми, то в (45) $S_M(q) = 1$. Другая предельная ситуация отвечает полному упорядочению магнитных моментов в кластере. В этом случае атомный и магнитный размеры кластера совпадают и $S_M(q) = S_N(q)$. Последняя ситуация может иметь место

только в случае жёстких цепочечных агрегатов в отсутствие внешнего магнитного поля. В действительности, как правило, мы имеем дело с промежуточной ситуацией, в которой характерная длина корреляции магнитных моментов в кластере охватывает несколько размеров магнитных мономеров, но не превышает размера кластера. Наличие магнитных корреляций в кластерах отражается на кривой намагниченности. Эффективно эта кривая соответствует большему магнитному размеру. Однако ланжевеновское приближение не работает, и следует вводить поправки на взаимодействие. Это также сопряжено с трудностями, так как поправки, используемые для концентрированных МЖ, основываются на подходе среднего поля, правомерном для бесконечной системы. Кластер конечен, поэтому корреляции в ориентациях магнитных моментов на периферии отличаются от таковых в центре. Кроме того, существенным фактором, значительно усложняющим задачу, является полидисперсность частиц.

Более сложный анализ структуры кластеров по данным МУРН с учётом магнитного рассеяния в растворителях с различной степенью дейтерирования был проведён с использованием неполяризованных [36, 45] и поляризованных (в магнитном поле) [37, 117, 139–143] нейтронов. При этом использовались базовые упрощения относительно магнитных корреляций: магнитные моменты частиц рассматривались либо как полностью независимые ($S_M(q) = 1$), либо как полностью скоррелированные ($S_N(q) = S_M(q)$). Последнее упрощение основывается на предположении о том, что в поле насыщения ориентации магнитных моментов полностью скоррелированы внутри кластера, аналогично таковым в объёмном ферромагнетике. Однако применимость данного приближения в случае сильно взаимодействующих парамагнитных (к тому же, полидисперсных) частиц в кластере не очевидна, так как область флуктуации (длина корреляции) относительно направления поля определяется диполь-дипольным взаимодействием, которое, как отмечалось выше, не может охватить весь кластер. Кроме того, внешнее магнитное поле для частиц, взаимодействующих по диполь-дипольному механизму, в

целом, уменьшает влияние одной частицы на другую, поэтому первое упрощение для поля насыщения представляется более приемлемым. Тем не менее, как будет показано в разделе 5, в действительности избавиться от влияния диполь-дипольного взаимодействия даже при сравнительно больших полях не удаётся.

Детектирование и определение структуры кластеров посредством МУРН занимает важное место в комплексном анализе магнитных жидкостей. Отметим ещё раз, что МУРН имеет дело с объёмными немодифицированными образцами, поэтому обнаруживаемые с помощью данного метода кластеры никак не связаны с приготовлением образцов перед экспериментом. В работе [144] была предпринята попытка отслеживания кинетических изменений в структуре кластеров во времени при воздействии на МЖ магнитным полем. Было показано, что характерное время изменения структуры кластеров составляет порядка нескольких минут, однако интенсивность использованного в этих экспериментах нейтронного источника (стационарный реактор мощностью 10 МВт) недостаточно велика для того, чтобы получить за такое время статистически достоверную кривую рассеяния в широком интервале значений q . Тем не менее анализ средней интенсивности рассеяния позволил сделать ряд интересных заключений о динамике роста кластеров при включении и выключении магнитного поля. В работах [145–147] изучался отклик рассеяния поляризованных нейтронов на приложенное к МЖ переменное магнитное поле. Данный стробоскопический подход применялся при анализе магнитного упорядочения в агрегатах частиц концентрированных МЖ с кобальтом. Зафиксированные времена магнитной релаксации в таких экспериментах составляли несколько сотен миллисекунд.

Как и анализ структурного фактора в намагниченных МЖ, анализ рассеяния на цепочечных агрегатах, образующихся в МЖ под действием магнитного поля, представляет собой крайне сложную нерешённую задачу. Принципиальная сложность заключается в том, что анизотропия потенциала взаимодействия в намагниченных МЖ совпадает с анизотропией образующихся вытянутых агрегатов. Соответствующие компоненты рассеяния можно некоторым образом разделить с помощью так называемых сдвиговых (shearing) экспериментов [148–151]. Приложение магнитного поля под углом к направлению потока МЖ позволяет детектировать образование вытянутых агрегатов. Однако количественный анализ таких образований пока сталкивается с трудностями.

В исследованиях МЖ важным фактором является определение их устойчивости при разбавлении. В двойной стерической (рис. 3б) и электростатической (рис. 3в) стабилизациях используется равновесное распределение стабилизирующих агентов между поверхностью частиц и объёмом растворителя. Сильное разбавление (в несколько тысяч раз) оптимальных на практике составов ($\phi_m \sim 0,1–20\%$) может нарушать данное распределение и приводить к десорбции ПАВ. При этом стабильность МЖ ухудшается, что проявляется в резком усилении кластерообразования и появлении фазовых расслоений. В этом случае, ввиду относительно малой концентрации частиц и смещения размеров кластеров и фазовых неоднородностей в субмикронный диапазон, МУРН не может эффективно применяться для детектирования и

анализа соответствующих неоднородностей. Основными используемыми методами в указанном случае являются динамическое рассеяние света [39, 40] и оптические методы [32].

Кроме упомянутых выше кластеров, в МЖ с помощью МУРН наблюдаются более сложные спиральные образования [116], агломераты магнитных частиц и ПАВ [37, 117, 140–143] и упорядоченные псевдокристаллические структуры, индуцированные внешним магнитным полем [102, 152–155]. Последние образуются при значительном усилении взаимодействия между частицами за счёт использования сильномагнитных материалов (чистых металлов Co, Ni, Fe вместо их оксидов) или увеличения размера частиц. Наряду с линейной агрегацией начинается рост цепочек вширь с проявлением их объёмной структуры, обладающей псевдокристаллическим упорядочением.

На данный момент трудно провести чёткую классификацию наблюдаемых в МЖ кластеров и связать их образование со способами приготовления МЖ. Во многих случаях кластерообразование является специфической проблемой используемого подхода в стабилизации. МУРН здесь выступает как диагностический метод, позволяющий надёжно детектировать кластеры и получать информацию об их внутренней структуре. Последовательное изучение процессов формирования и роста кластеров в МЖ требует синтеза модельных МЖ со строго определённой начальной структурой (особенно это касается водных систем), подобной той, которую мы имеем в случаях полярных и неполярных органических МЖ с отдельными частицами.

5. Магнитные жидкости во внешнем магнитном поле

Если во время эксперимента МУРН к МЖ прикладывается магнитное поле, то магнитное рассеяние становится частично анизотропным по отношению к радиальному углу φ в плоскости детектора (совпадающей с хорошей точностью с плоскостью вектора \mathbf{q}). Для слабоконцентрированных ($\phi_m \sim 1\%$) и чисто суперпарамагнитных МЖ при насыщении намагничивания магнитное рассеяние становится полностью анизотропным, в то время как ядерное рассеяние сохраняет изотропию [156, 157]:

$$I(q, \varphi) \sim \langle F_N^2(q) \rangle + \langle F_M^2(q) \rangle \sin^2 \varphi, \quad (47)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по функции распределения по размерам. Анализируя двумерные экспериментальные карты рассеяния с учётом анизотропии $\sin^2 \varphi$, можно разделить вклады ядерного и магнитного рассеяния. Если магнитное поле не вносит существенных структурных изменений в МЖ, то сумма разделённых вкладов вида $\langle F_N^2(q) \rangle + 2/3 \langle F_M^2(q) \rangle$ должна давать кривую рассеяния, полученную в отсутствие магнитного поля. Описанная процедура разделения ядерной и магнитной компонент рассеяния была успешно применена в исследовании классических неорганических МЖ (магнетит/ОК/бензол) [88, 158]. Анализ анизотропной двумерной картины рассеяния МУРН использовался в ранних работах по исследованию агрегированных водных МЖ [159–161].

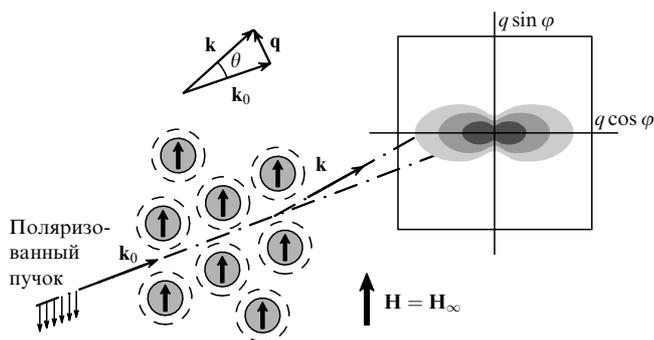


Рис. 17. Принципиальная схема эксперимента по МУРН с поляризованными нейтронами на МЖ в магнитном поле насыщения. Магнитные моменты всех частиц ориентированы вдоль поля.

Дополнительные уравнения для анизотропного рассеяния в магнитном поле могут быть получены при поляризации нейтронного пучка (рис. 17). В иностранной литературе соответствующая методика известна как SANSPOLE (Small Angle Neutrons Scattering with POLarization) [157]. Описание первых экспериментов в этом направлении можно найти в [162]. В этом случае с помощью специального устройства (поляризатор) магнитные моменты нейтронов падающего пучка ориентируются в одном направлении, коллинеарном магнитному полю \mathbf{H} в образце. Другое устройство — спин-флиппер — регулирует ориентацию спина нейтрона относительно \mathbf{H} . Двум относительным ориентациям спина нейтрона, "против поля" и "по полю", соответствуют различные двумерные интенсивности рассеяния:

$$I^+(q, \varphi) \sim \langle F_N^2(q) \rangle + \left(\langle F_M^2(q) \rangle - 2P \langle F_N(q) F_M(q) \rangle \right) \sin^2 \varphi, \quad (48a)$$

$$I^-(q, \varphi) \sim \langle F_N^2(q) \rangle + \left(\langle F_M^2(q) \rangle + 2P\varepsilon \langle F_N(q) F_M(q) \rangle \right) \sin^2 \varphi, \quad (48b)$$

где P — степень поляризации пучка, ε — эффективность спин-флиппера в отношении его способности перевернуть спин нейтрона. В отличие от (47), выражения (48) содержат перекрёстное слагаемое $\langle F_N(q) F_M(q) \rangle$ с амплитудами ядерного и магнитного рассеяния. К сожалению, из-за полидисперсности это слагаемое не может быть использовано так же эффективно, как в случае монодисперсных частиц, в котором из уравнений (48) непосредственно получаем отношение $F_N(q)/F_M(q)$. Тем не менее, с точки зрения набора статистики, выражения (48) являются более точными. Наиболее простой путь экспериментального разделения изотропной и анизотропной компонент рассеяния в (48) — это радиальное усреднение интенсивности в окрестности углов $\varphi = 0$ и $\pi/2$ на плоскости детектора, которые соответствуют направлениям вдоль и поперёк направления \mathbf{H} . Такое усреднение приводит к системе четырёх уравнений:

$$I^+(q, 0) = I_{\parallel}^+(q) = \langle F_N^2(q) \rangle, \quad (49a)$$

$$I^+\left(q, \frac{\pi}{2}\right) = I_{\perp}^+(q) = \langle F_N^2(q) \rangle + \langle F_M^2(q) \rangle - 2P \langle F_N(q) F_M(q) \rangle, \quad (49b)$$

$$I^-(q, 0) = I_{\parallel}^-(q) = \langle F_N^2(q) \rangle, \quad (49b)$$

$$I^-\left(q, \frac{\pi}{2}\right) = I_{\perp}^-(q) = \langle F_N^2(q) \rangle + \langle F_M^2(q) \rangle + 2P\varepsilon \langle F_N(q) F_M(q) \rangle, \quad (49г)$$

с помощью которой по экспериментальным данным находят функции $\langle F_N^2(q) \rangle$, $\langle F_M^2(q) \rangle$ и $\langle F_N(q) F_M(q) \rangle$. Для проверки анизотропии типа $\sin^2 \varphi$ дополнительно проводят усреднение (48) по всему углу φ . В этом случае $\sin^2 \varphi$ в (48) заменяется своим средним значением $1/2$:

$$\langle I^+(q, \varphi) \rangle_{\varphi} = I^+(q) = \langle F_N^2(q) \rangle + \frac{1}{2} \langle F_M^2(q) \rangle - P \langle F_N(q) F_M(q) \rangle, \quad (50a)$$

$$\langle I^-(q, \varphi) \rangle_{\varphi} = I^-(q) = \langle F_N^2(q) \rangle + \frac{1}{2} \langle F_M^2(q) \rangle + P\varepsilon \langle F_N(q) F_M(q) \rangle. \quad (50b)$$

Полученная из системы уравнений (50) функция $\langle F_N(q) F_M(q) \rangle$ сравнивается с такой же функцией, найденной из системы (49).

Анализ малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов применялся в исследовании неорганических МЖ с одиночной стабилизацией [26, 31, 163], для которых выше представлены данные рассеяния неполяризованных нейтронов. На рисунке 18 показаны двумерные интенсивности рассеяния на двух МЖ ($\varphi_m \approx 1\%$) с дейтерированной основой (99%-ный D-циклогексан) для двух поляризационных состояний нейтронного пучка. Разделённые согласно (49) компоненты рассеяния представлены на рис. 19. "Ядерный" формфактор хорошо описывается моделью "шар-оболочка" (см. результаты подгонки в подписи к рис. 19), что говорит о независимости положений частиц в растворе. В то же время компонента магнитного рассеяния указывает на некоторые корреляции между магнитными моментами частиц. Действительно, как видно из рис. 19, данные магнитного рассеяния сильно отличаются от результатов модели "независимодействующие полидисперсные

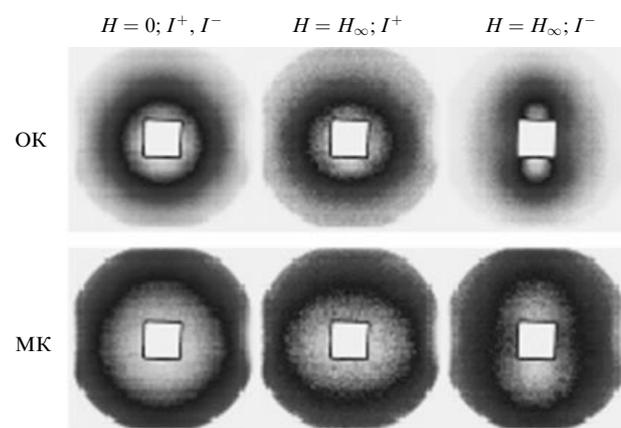


Рис. 18. Экспериментальные двумерные интенсивности рассеяния (GKSS) в разных поляризационных состояниях падающих нейтронов для двух МЖ (стабилизация магнетита в D-циклогексане с помощью ОК и МК), $\varphi_m \sim 1\%$, $H = 2,5$ Тл. Светлый квадрат в центре детектора — след от поглотителя пучка. Выемки по краям — следы от магнитной системы.

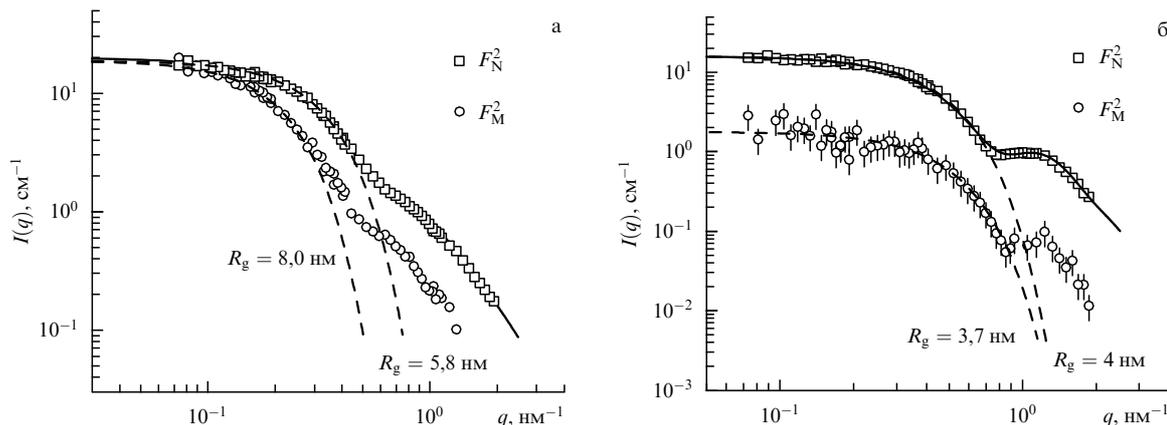


Рис. 19. Разделённые ядерные и магнитные компоненты нейтронного рассеяния по данным рассеяния поляризованных нейтронов, приведённым на рис. 18, для магнитных жидкостей на основе D-циклогексана с магнетитом, покрытым ОК (а) и МК (б). Сплошные кривые — подгонка моделью "шар-оболочка" с учётом полидисперсности (42). Результаты подгонки: образец ОК — $R_0 = 3,4$ нм, $S = 0,38$, $h = 1,38$ нм; образец МК — $R_0 = 2,3$ нм, $S = 0,28$, $h = 1,35$ нм. Штриховые кривые — приближение Гинье (10) с указанием наблюдаемого радиуса инерции.

шары" (см. типичные кривые этой модели на рис. 11–13), а соответствующая длина магнитной корреляции превышает характерный размер магнитных наночастиц. Последнее свойство продемонстрировано на рис. 19 с помощью сравнения аппроксимаций Гинье (10).

Как мы полагаем, наблюдаемый эффект связан с влиянием диполь-дипольного взаимодействия на взаимную ориентацию магнитных моментов даже для МЖ со сравнительно небольшой концентрацией частиц ($\phi_m \approx 1\%$), находящихся в сильном магнитном поле. Полидисперсность частиц является существенным фактором в данном взаимодействии, который значительно усложняет картину магнитных корреляций в МЖ.

Как показано в работе [88], при увеличении концентрации частиц можно условно выделить несколько разновидностей таких корреляций в зависимости от относительного размера взаимодействующих частиц. Уменьшение концентрации до величины менее 1% приводит к ослаблению магнитных корреляций, однако из-за малой статистики существенно понижается точность определения кривых магнитного рассеяния для больших q и становится значительным влияние фона на определение интегральных параметров кривых рассеяния.

Интересной особенностью магнитных корреляций является то, что часто сумма $\langle F_N^2(q) \rangle + 2/3 \langle F_M^2(q) \rangle$ с хорошей точностью совпадает с кривой рассеяния, измеренной в отсутствие магнитного поля, т.е. магнитные корреляции в отсутствие магнитного поля сохраняются при его включении. Пока единственной возможностью представляется объяснить данный эффект наличием сильной корреляции вдоль ориентации магнитных моментов, которая при больших концентрациях является ответственной за образование цепочечных агрегатов в МЖ. Наши данные показывают, что в МЖ существует анизотропный ближний порядок в отношении ориентаций магнитных моментов частиц даже в отсутствие непосредственного контакта между частицами, существенно отличающийся от ближнего порядка в расположении частиц, что уже демонстрировалось при сравнении эффективных структурных факторов на рис. 13а и 15.

В отношении структуры рассмотренных МЖ можно заключить: замена при стабилизации классического ПАВ oleиновой кислоты насыщенными линейными кисло-

тами (ЛК, МК, ПК, СК) приводит к изменению функции распределения по радиусу $D_n(R)$ диспергируемых частиц, что является результатом различной организации адсорбированных молекул на поверхности магнитного материала [31, 34]. При использовании насыщенных кислот в жидкость диспергируется только часть магнитных наночастиц, произведённых в ходе реакции осаждения, с меньшими средним размером и полидисперсностью, по сравнению с таковыми при использовании ОК. С учётом хорошей смешиваемости ОК и насыщенных кислот в растворах, было предложено использовать смеси этих кислот в стабилизационной процедуре для регулирования размера частиц МЖ [164]. Кривая ядерного рассеяния, полученная с использованием поляризованных нейтронов, для смеси ПАВ МК/ОК сравнивается на рис. 20 с аналогичными кривыми для образцов со стабилизацией ОК и МК. Полученная $D_n(R)$ полностью подтверждает предположение о модуляции размера в зависимости от доли насыщенной кислоты в стабилиза-

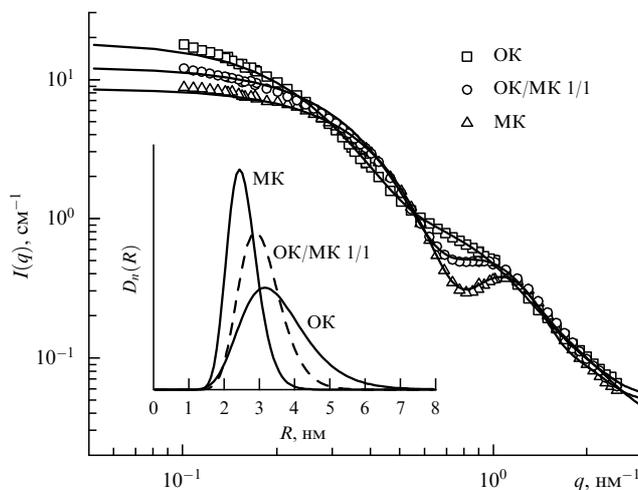


Рис. 20. Изменение ядерной кривой рассеяния (GKSS) при использовании смеси МК/ОК при стабилизации магнетита в D-циклогексанае. Обозначение ОК/МК 1/1 указывает массовое соотношение кислот в смеси. На вставке показаны функции $D_n(R)$, полученные из прямой подгонки кривых моделью "шар-оболочка".

ционной смеси. Более детальный анализ такой зависимости показывает [165], что МК полностью смешивается (в отличие от ЛК) с ОК на поверхности магнетита. Это позволяет довольно точно (5%) изменять характерный размер наночастиц диспергированного магнетита в диапазоне 5–8 нм и может использоваться на практике для регулирования вязкости и магнитовязкостного эффекта в МЖ. Таким образом, несмотря на сложности анализа магнитного рассеяния, разделение на ядерную и магнитную составляющие рассеяния с помощью метода SANSPOLE может эффективно использоваться для получения чисто ядерных кривых рассеяния.

Подобный анализ рассеяния SANSPOLE активно применялся в исследованиях различных типов МЖ, включая наночастицы кобальта в различных средах [37, 139–141, 166, 167], наночастицы железа в декалине [117], частицы гексаферрита бария в додекане [142], наночастицы магнетита с двойной стабилизацией [143]. Как отмечалось ранее, во всех указанных работах значительным был вклад в рассеяние от различных агрегатов, присутствующих в МЖ. При этом дополнительно подгонка ядерной компоненты рассеяния проводилась с учётом различного контраста и структурного фактора (локально-полидисперсное приближение). Это значительно усложняло интерпретацию данных и понижало информационность метода из-за включения в модель дополнительных свободных параметров, отвечающих за структуру агрегатов. Для повышения надёжности интерпретации предложена [139] процедура анализа разностной кривой $I^+(q, \varphi) - I^-(q, \varphi)$. Наличие сильной агрегации в обсуждаемых примерах существенным образом отличает исследованные системы от МЖ, представленных на рис. 18–20, для которых основной акцент был сделан на применение SANSPOLE для классических МЖ с заведомо разделёнными (неагрегированными) частицами. Следует отметить, что использование различных подходов в рамках МУРН позволило надёжно описать структуру таких МЖ, что продемонстрировано на рис. 7–9, 11–13, 18–20.

Для получения дополнительной информации о системе предложено использовать зависимость рассеяния от прикладываемого поля [168]:

$$I^{-,+}(q, \varphi) \sim \left\{ [F_M^2(q)L^2(x) \pm 2F_M(q)F_N(q)L(x)] \sin^2 \varphi + F_N^2(q) \right\} S_N(q, \varphi) + F_M^2(q) \left[\frac{2L(x)}{x} - \left(L^2(x) - 1 + \frac{3L(x)}{x} \right) \sin^2 \varphi \right], \quad (51)$$

где $L(x) = \coth(x) - 1/x$ — функция Ланжевена от переменной $x = \mu_0 \mu V H / (k_B T)$. Выражение (51) записано для монодисперсного случая. Предполагается также, что система при достаточно сильных "ядерных" (атомных) корреляциях (отвечающих структурному фактору $S_N(q, \varphi)$, который в общем случае может быть анизотропным) сохраняет своё чисто суперпарамагнитное поведение в отношении флуктуаций магнитных моментов частиц. Таким образом, выражение (51) даёт новые уравнения, связывающие ядерную и магнитную компоненты рассеяния при различных значениях H . Данная методика была названа магнитной вариацией контраста [168].

Отметим также специальную возможность оценки степени интерференции ядерного и магнитного рассея-

ния на основе оптической теоремы [169]. Соответствующий прямой анализ уширения прямого пучка для двух поляризационных состояний нейтронов был применён для водных МЖ с двойной стабилизацией [170, 171].

Значительно реже в исследованиях МЖ используют так называемый полный поляризационный анализ, в котором дополнительно анализируется (с помощью анализатора поляризации) изменение состояния спина после рассеяния. Таким образом, вместо двух видов интенсивности, измеряемых в схеме SANSPOLE, при полном поляризационном анализе получают четыре вида интенсивности для различных комбинаций спина нейтрона до и после рассеяния ($I^{++}, I^{+-}, I^{-+}, I^{--}$). Соответствующая система уравнений [118] позволяет разделить ядерное и магнитное рассеяние без намагничивания образца. Однако сильное влияние фона и большое время экспозиции делают данную методику довольно сложной. Примеры её использования можно найти в работах [118, 156, 171–175]. Как отдельное направление исследований в рамках данной методики, можно выделить упрощённую схему анализа деполаризации нейтронов, проходящих через образец, которая позволяет получать информацию о магнитных корреляциях в системе [110, 161, 176].

Смежной к МУРН методикой, использующей нейтронное рассеяние, является рефлектометрия поляризованных нейтронов. Прежде всего, последняя методика позволяет определять распределение ядерной и магнитной ПДР вдоль нормали к границе раздела фаз (МЖ – подложка, воздух – МЖ). Также из анализа диффузного рассеяния и малоуглового рассеяния нейтронов под скользящими углами (Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering, GISANS) получают информацию о распределении неоднородностей по глубине и вдоль поверхности (латеральные корреляции) границ раздела. Так, для водных МЖ с двойной стабилизацией магнетита определена структура на границе раздела с кристаллом кремния [177, 178]. Обнаружено [179] упорядочение частиц МЖ в слоистые структуры во внешнем магнитном поле на границах раздела такого рода. Показано [178] также, что метод чувствителен к неоднородностям на свободной поверхности МЖ, появляющимся во внешнем магнитном поле. Дополнительно структура поверхности МЖ анализировалась [180] с помощью малоуглового рассеяния синхротронного излучения под скользящими углами (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS).

Наконец, можно отметить развитие анализа динамических свойств МЖ посредством нейтронного рассеяния с использованием метода спинового эха [181–185], с помощью которого получены коэффициенты диффузии магнитных наночастиц в МЖ при различных условиях, а также распределение магнитного потока в объёме МЖ и на границах раздела.

6. Заключение

Малоугловое рассеяние нейтронов активно применяется в структурных исследованиях основных типов магнитных жидкостей на наноразмере (1–100 нм). Совместное развитие методов вариации контраста (обобщение метода базисных функций) и рассеяния поляризованных нейтронов (SANSPOLE) позволило восстановить атомную и магнитную структуры значительного числа МЖ

и тем самым существенно продвинулись в понимании физических основ явлений, происходящих в данных системах. Помимо определения свойств отдельных частиц в МЖ (функция распределения по размерам, распределение плотности длины рассеяния в магнитном ядре и оболочке ПАВ, эффективная толщина слоя ПАВ, степень проникновения растворителя в слой ПАВ, характер поверхности магнитного ядра и т.д.), анализ структурного фактора МУРН позволяет достаточно эффективно проводить сравнение межчастичного взаимодействия в МЖ.

Как было продемонстрировано в настоящем обзоре, по эффективному структурному фактору можно определять тип взаимодействия и предсказывать поведение МЖ во внешнем магнитном поле в отношении магнито-реологических свойств, разделения фаз и др. В случаях сильного экранирования магнитного взаимодействия (например, при двойной стабилизации магнетита с объёмной долей до 5% в спиртах) возможно количественное описание эффективного структурного фактора, что даёт также дополнительный способ получения структурной информации о частицах МЖ (толщина и степень перекрытия двойного слоя ПАВ). Образование кластеров в МЖ существенным образом отображается в кривых МУРН. Анализ кластеров указывает на их сложную (состоящую из нескольких уровней) структуру. Наряду с цепочечными (линейными) агрегатами, в МЖ достаточно часто образуются разветвлённые фрактальные кластеры, которые могут изменяться при температурном воздействии и приложении внешнего магнитного поля.

Важным моментом в представленных результатах исследований является то, что из-за наличия в рассеянии нейтронов ядерной и магнитной составляющих в экспериментах МУРН получают одновременно информацию об атомной и магнитной структурах, которая допускает разделение и независимую интерпретацию. Благодаря этому факту, полученные характеристики структуры частиц и межчастичного взаимодействия в высокостабильных МЖ в отношении немагнитной и магнитной компонент были успешно использованы для объяснения макроскопических свойств МЖ. Отметим, что метод МУРН фактически предоставляет возможность прямой проверки общей теории диполь-дипольных жидкостей на микроструктурном уровне.

В представленном обзоре поднят вопрос об использовании структурных результатов различных методов в дополняющих друг друга исследованиях. Этот чрезвычайно актуальный и общий для наук о наносистемах вопрос требует отдельного рассмотрения. Сложность его связана прежде всего с тем, что наносистемы, по существу, являются коллоидными, а следовательно неравновесными, системами. Описание их свойств в рамках равновесной термодинамики в той или иной степени является приближённым. В связи с этим для МЖ существенной проблемой при интерпретации результатов, полученных с помощью методов рассеяния, является неравновесная агрегация частиц (например, остаточная агрегация при диспергировании), которая не изменяет характера кривых рассеяния, но сдвигает значения структурных параметров. По этой причине параметры, получаемые методами рассеяния на коллоидных системах, характеризуют в некоторой степени стабильность систем. Их использование в прецизионных

оценках (например, неагрегационного размера частиц) требует отдельного рассмотрения для каждого вида систем.

В целом, рассматривая МУРН как часть комплексных структурных исследований с применением различных методов (магнитометрия, электронная микроскопия, рассеяние синхротронного излучения и т.д.), можно отметить, что в ряде случаев полученная структурная информация явилась основой для понимания механизмов стабилизации МЖ. Благодаря этому были синтезированы новые высокостабильные и концентрированные МЖ на органических и неорганических растворителях с важными свойствами. Так, показана принципиальная возможность стабилизации высококонцентрированных МЖ с неполярными органическими основами, насыщенными монокарбоновыми кислотами. При этом установлено, что разница в эффективности стабилизации по сравнению с таковой для классического стабилизатора — ненасыщенной олеиновой кислоты — определяется различной структурной организацией молекул ПАВ на поверхности магнитных частиц; существенный вклад в стабилизационные свойства вносит также взаимодействие свободных молекул ПАВ в растворе во время синтеза.

Следует также отметить прогресс в синтезе высокостабильных и концентрированных водных МЖ, наиболее сложной и важной задачи химии данных материалов. Такие МЖ имеют большие перспективы для применения в современных технологических и биомедицинских приложениях. Наряду с фундаментальным аспектом структурных исследований, немаловажной является диагностика модельных и промышленных МЖ посредством МУРН. Большая проникающая способность нейтронов позволяет диагностировать немодифицированные промышленные образцы МЖ. Сегодня получаемые посредством МУРН структурные характеристики МЖ активно используются для совершенствования процедур синтеза и регулирования свойств данных систем.

Как направление развития МУРН в дальнейших исследованиях МЖ отметим необходимость улучшения соответствия количественных выводов с теоретическими предсказаниями в отношении потенциалов межчастичного взаимодействия при различных условиях (включая наличие внешнего магнитного поля). Это требует создания теории полидисперсных дипольных жидкостей, в которой до сих пор используется монодисперсное приближение. Вообще, как показывают структурные исследования, полидисперсность может играть существенную роль в стабилизационном процессе МЖ. Данный фактор в некотором роде проявляется и используется в магнито-реологических суспензиях с магнитными микрочастицами для их редиспергирования. Прояснение его роли для МЖ с магнитными наночастицами представляет собой крайне интересную задачу, в том числе для структурных исследований посредством МУРН.

Экспериментальные данные МУРН, иллюстрирующие в обзоре использование этого метода и других методов, получены авторами в сотрудничестве с рядом научных групп из европейских исследовательских, в том числе нейтронных, центров, включая: Объединённый институт ядерных исследований (ОИЯИ) (Дубна, Россия); Российский научный центр "Курчатовский институт" (РНЦ КИ); Центр фундаментальных и прикладных технических исследований Румынской академии наук

(CFATR) (отделение Тимишоары, Румыния); Будапештский нейтронный центр (BNC) (Венгрия); Исследовательский центр Геестахта (GKSS) (Германия); Институт экспериментальной физики Словацкой академии наук (IEP SAS) (Кошице, Словакия); Киевский национальный институт им. Тараса Шевченко (КНУ) (Украина).

Авторы признательны Л. Векашу (CFATR), Л. Роште (BNC), Р. Виллумайт, А. Шрайеру, В.М. Гарамусу (GKSS), Л.А. Булавину (КНУ), П. Копчански (IEP SAS), М. Балашою (ОИЯИ), А.В. Феокистову, В.И. Петренко (ОИЯИ, КНУ), А.В. Пороховой (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), Я.В. Зубавичусу, А.А. Велигжанину (РНЦ КИ) за продуктивные дискуссии и помощь в обработке представленных экспериментальных данных МУРН и других методов на МЖ. Большинство представленных экспериментальных материалов получено на образцах, синтезированных Доиной Бика (1952–2008) (CFATR).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект Совместные исследовательские группы Сообщество Гельмгольца (Германия) — РФФИ, HRJRG-016, 2007–2010 гг.); Роснауки (госконтракты в рамках ФЦНТП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы" № 02.434.11.2033, № 02.442.11.7375, программа поддержки ведущих научных школ России № 02.445.11.7003). Часть представленных экспериментов проведена в рамках программ сотрудничества ОИЯИ–Венгрия, ОИЯИ–Румыния.

Список литературы

- Rosensweig R E *Ferrohydrodynamics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985)
- Шлиомис М И *УФН* **112** 427 (1974) [Shliomis M I *Sov. Phys. Usp.* **17** 153 (1974)]
- Odenbach S (Ed.) *Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and their Applications* (Lecture Notes in Physics, Vol. 594) (Berlin: Springer-Verlag, 2002) p. 233
- Vekas L, Avdeev M V, Bica D "Magnetic nanofluids: synthesis and structure", in *Nanoscience in Biomedicine* (Ed. D Shi) (Berlin: Springer-Verlag, 2009) Ch. 25, p. 650
- Garcia-Palacios J L "On the statics and dynamics of magnetoanisotropic nanoparticles", in *Advances in Chemical Physics* Vol. 112 (Eds I Prigogine, S A Rice) (New York: Wiley, 2000)
- Гогосов В В, Симоновский А Я, Шапошникова Г А *Тр. МИАН СССР* **140–149** 186 (1989)
- Huke B, Lücke M *Rep. Prog. Phys.* **67** 1731 (2004)
- Proc. of the 10th Intern. Conf. on Magnetic Fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* **289** (2005)
- Sun S et al. *Science* **287** 1989 (2000)
- Weller D et al. *IEEE Trans. Magn.* **36** 10 (2000)
- Zeng H et al. *Nature* **420** 395 (2002)
- Mornet S et al. *J. Mater. Chem.* **14** 2161 (2004)
- Wuang S C et al. *Adv. Funct. Mater.* **16** 1723 (2006)
- Duguet E et al. *Nanomedicine* **1** 157 (2006)
- Fortin J P et al. *Am. Chem. Soc.* **129** 2628 (2007)
- Häfeli U, Schütt W (Eds) *Proc. of the 6th Intern. Conf. on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers — SCAMC-06, Australia, 2006; J. Magn. Magn. Mater.* **311** (1) (2007)
- Häfeli U, Zborowski M (Eds) *Proc. of the 7th Intern. Conf. on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Canada, 2008; J. Magn. Magn. Mater.* **321** (10) (2009)
- Avdeev M V et al. *Langmuir* **26** 8503 (2010)
- Изыюмов Ю А *УФН* **131** 387 (1980) [Izyumov Yu A *Sov. Phys. Usp.* **23** 356 (1980)]
- Останевич Ю М, Сердюк И Н *УФН* **137** 85 (1982) [Ostanevich Yu M, Serdyuk I N *Sov. Phys. Usp.* **25** 323 (1982)]
- Аксенов В Л *УФН* **161** 179 (1991) [Aksenov V L *Sov. Phys. Usp.* **34** 729 (1991)]
- Аксенов В Л, Балагуров А М *УФН* **166** 955 (1996) [Aksenov V L, Balagurov A M *Phys. Usp.* **39** 897 (1996)]
- Озеров Р П *УФН* **167** 541 (1997) [Ozerov R P *Phys. Usp.* **40** 517 (1997)]
- Аксенов В Л *УФН* **172** 701 (2002) [Aksenov V L *Phys. Usp.* **45** 645 (2002)]
- Аксенов В Л, Балагуров А М, Помякушин В Ю *УФН* **173** 883 (2003) [Aksenov V L, Balagurov A M, Pomyakushin V Yu *Phys. Usp.* **46** 856 (2003)]
- Авдеев М В *УФН* **177** 1139 (2007) [Avdeev M V *Phys. Usp.* **50** 1083 (2007)]
- Аксенов В Л *УФН* **179** 434 (2009) [Aksenov V L *Phys. Usp.* **52** 406 (2009)]
- Lebedev V T et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **201** 136 (1999)
- Bica D et al. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **125** 1 (2004)
- Avdeev M V et al. *J. Colloid Interface Sci.* **295** 100 (2006)
- Avdeev M V et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **311** 6 (2007)
- Bica D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **311** 17 (2007)
- Балашою М, Авдеев М В, Аксенов В Л *Кристаллография* **52** 528 (2007) [Balasoju M, Avdeev M V, Aksenov V L *Crystallogr. Rep.* **52** 505 (2007)]
- Avdeev M V et al. *J. Colloid Interface Sci.* **334** 37 (2009)
- Bica D *Romanian Rep. Phys.* **47** 265 (1995)
- Shen L, Laibinis P E, Hatton T A *Langmuir* **15** 447 (1999)
- Wiedenmann A, Hoell A, Kammel M J *J. Magn. Magn. Mater.* **252** 83 (2002)
- Vékás L, Bica D, Avdeev M V *China Particuology* **5** 43 (2007)
- Hajdú A et al. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **135** 29 (2008)
- Tombácz E et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 204103 (2008)
- Massart R et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **149** 1 (1995)
- Fauconnier N et al. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **100** 212 (1996)
- Dubois E et al. *Langmuir* **16** 5617 (2000)
- Gazeau F et al. *Phys. Rev. E* **65** 031403 (2002)
- Moeser G D et al. *Langmuir* **20** 5223 (2004)
- Tomašovičová N et al. *Meas. Sci. Rev. Sect. 2* **6** 32 (2006)
- Sondjaja R, Hatton T A, Tam M K C J *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 2393 (2009)
- Порай-Кошиц Е А *УФН* **39** 573 (1949)
- Свергун Д И, Фейгин Л А *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (М.: Наука, 1986) [Svergun D I, Feigin L A *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering* (New York: Plenum Press, 1987)]
- Brumberger H (Ed.) *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995)
- Pedersen J S *Adv. Colloid Inter. Sci.* **70** 171 (1997)
- Freltoft T, Kjems J K, Sinha S K *Phys. Rev. B* **33** 269 (1986)
- Martin J E, Hurd A J J. *Appl. Cryst.* **20** 61 (1987)
- Teixeira J J. *Appl. Cryst.* **21** 781 (1988)
- Schmidt P W, in *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* (Ed. H Brumberger) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995) p. 1
- Beaucage G J. *Appl. Cryst.* **29** 134 (1996)
- Mandelbrot B B *The Fractal Geometry of Nature* (San Francisco: W.H. Freeman, 1982)
- Avnir D (Ed.) *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry* (Chichester: John Wiley and Sons, 1989)
- Bale H D, Schmidt P W *Phys. Rev. Lett.* **53** 596 (1984)
- Kjems J K, Schofield P, in *Scaling Phenomena in Disordered Systems* (NATO ASI Series B: Physics, Eds R Pynn, A Skeltorp) (New York: Plenum Press, 1985) p. 141
- Kaiser R, Miskolczy G J. *Appl. Phys.* **41** 1064 (1970)
- Berkowitz A E et al. *Phys. Rev. Lett.* **34** 594 (1975)
- Mollard P, Germi P, Rousset A *Physica B+C* **86–88** 1393 (1977)
- Han D H et al. *J. Appl. Phys.* **76** 6591 (1994)
- Haneda K, Morrish A H J. *Appl. Phys.* **63** 4258 (1988)
- Tronc E et al. *Hyperfine Interact.* **112** 97 (1998)
- Lin D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **145** 343 (1995)
- Kodama R H et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 394 (1996)

69. Hendriksen P V, Linderorth S, Lindgård P-A *Phys. Rev. B* **48** 7259 (1993)
70. Aquino R et al. *Phys. Rev. B* **72** 184435 (2005)
71. Shendruk T N et al. *Nanotechnology* **18** 455704 (2007)
72. Stuhrmann H B, in *Small Angle X-Ray Scattering* (Eds O Glatter, O Kratky) (London: Academic Press, 1982)
73. Stuhrmann H B, in *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* (Ed. H Brumberger) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995) p. 221
74. Perkins S J *Biochem. J.* **254** 313 (1988)
75. Avdeev M V *J. Appl. Cryst.* **40** 56 (2007)
76. Cebula D J, Charles S W, Popplewell J J. *Magn. Magn. Mater.* **39** 67 (1983)
77. Грабчев Б и др. *Магнитная гидродинамика* **30** 156 (1994) [Grabcev B et al. *Magneto hydrodynamics* **30** 130 (1994)]
78. Grabcev B et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **201** 140 (1999)
79. Феоктистов А В и др. *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтрон. исслед.* (1) 3 (2009) [Feoktystov A V et al. *J. Surf. Invest. X-Ray, Synchr., Neutron Tech.* **3** 1 (2009)]
80. Feoktystov A V et al. *Solid State Phenomena* **152–153** 186 (2009)
81. Whitten A E, Cai S, Trehwella J J. *Appl. Cryst.* **41** 222 (2008)
82. Feoktystov A V et al. *Ukr. J. Phys.* **54** 348 (2009)
83. Avdeev M V et al. *J. Appl. Cryst.* **43** 959 (2010)
84. Balasoïu M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **300** e225 (2006)
85. Feoktystov A V et al. *Ukr. J. Phys.* **54** 266 (2009)
86. Avdeev M V et al. *J. Appl. Cryst.* **42** 1009 (2009)
87. Avdeev M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **252** 86 (2002)
88. Avdeev M V et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **270** 371 (2004)
89. Török Gy et al. *Romanian Rep. Phys.* **58** 293 (2006)
90. Shen L et al. *Langmuir* **17** 288 (2001)
91. Balasoïu M et al. *Magneto hydrodynamics* **40** 359 (2004)
92. Avdeev M V et al. *Solid State Phenomena* **152–153** 182 (2009)
93. Eberbeck D, Bläsing J J. *Appl. Cryst.* **32** 273 (1999)
94. Török Gy et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **300** e221 (2006)
95. Петренко В И и др. *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтрон. исслед.* (2) 92 (2009) [Petrenko V I et al. *J. Surf. Invest. X-Ray, Synchr., Neutron Tech.* **3** 161 (2009)]
96. Петренко В И и др. *ФТТ* **52** 913 (2010) [Petrenko V I et al. *Phys. Solid State* **52** 974 (2010)]
97. Aswal V K et al. *Pramana* **63** 285 (2004)
98. Mehta R V et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **149** 47 (1995)
99. Upadhyay T et al. *Phys. Rev. B* **55** 5585 (1997)
100. Bläsing J, Strassburger G, Eberbeck D *Phys. Status Solidi A* **146** 595 (1994)
101. Itri R et al. *Eur. Phys. J. E* **4** 201 (2001)
102. Klockenburg M et al. *Phys. Rev. E* **75** 051408 (2007)
103. Lemaire B J et al. *Eur. Phys. J. E* **13** 291 (2004)
104. Wagner J, Autenrieth T, Hempelmann R J. *Magn. Magn. Mater.* **252** 4 (2002)
105. Narsinga Rao G et al. *Phys. Rev. E* **72** 031408 (2005)
106. Vorobiev A et al. *J. Appl. Cryst.* **41** 831 (2008)
107. Порохова А В и др. *Изв. вузов. Физика* **53** (3/2) 176 (2010)
108. Rasa M *Eur. Phys. J. E* **2** 265 (2000)
109. Socoliuc V, Bica D, Vekas L J. *Colloid Interface Sci.* **264** 141 (2003)
110. Balasoïu M, Aksenov V L J. *Optoelectron. Adv. Mater.* **10** 3322 (2008)
111. Balasoïu M et al. *Magneto hydrodynamics* **44** 61 (2008)
112. Балашою М и др. *Письма в ЖЭТФ* **88** 243 (2008) [Balasoïu M et al. *JETP Lett.* **88** 210 (2008)]
113. Pelster R, Spanoudaki A, Kruse T J. *Phys. D* **37** 307 (2004)
114. Kruse T et al. *Phys. Rev. B* **67** 094206 (2003)
115. Butter K, Philippe A P, Vroege G J J. *Magn. Magn. Mater.* **252** 1 (2002)
116. Neto C, Bonini M, Baglioni P *Colloid Surf. A* **269** 96 (2005)
117. Butter K et al. *J. Appl. Cryst.* **37** 847 (2004)
118. Gazeau F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **15** S1305 (2003)
119. Vékás L et al. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **117** 104 (2001)
120. Cousin F, Cabuil V *Prog. Colloid Polym. Sci.* **115** 77 (2000)
121. Dubois E et al. *J. Chem. Phys.* **111** 7147 (1999)
122. Boué F et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **122** 78 (1993)
123. Mériquet G et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **289** 39 (2005)
124. Hayes C F J. *Colloid Interface Sci.* **52** 239 (1975)
125. Peterson E A, Krueger D A J. *Colloid Interface Sci.* **62** 24 (1977)
126. Иванов А О *Коллоид. журн.* **57** 347 (1995)
127. Vrij A J. *Chem. Phys.* **71** 3267 (1979)
128. Frenkel D et al. *J. Chem. Phys.* **84** 4625 (1986)
129. Mériquet G et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 4378 (2006)
130. Mériquet G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **18** S2685 (2006)
131. Davies P et al. *J. Phys. D* **19** 469 (1986)
132. Camp P J, Patey G N *Phys. Rev. E* **62** 5403 (2000)
133. Huang J P, Wang Z W, Holm C *Phys. Rev. E* **71** 061203 (2005)
134. Michels A, Weissmüller J *Eur. Phys. J. B* **26** 57 (2002)
135. Cerdà J J et al. *Phys. Rev. E* **81** 011501 (2010)
136. Balasoïu M et al. *Mater. Sci. Forum.* **373–376** 457 (2001)
137. Аксенов В Л и др. *Поверхность. Рентг. синхротр. нейтр. исслед.* (7) 11 (2002)
138. Lecommandoux S et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **300** 71 (2006)
139. Heinemann A, Wiedenmann A *J. Appl. Cryst.* **36** 845 (2003)
140. Kammel M, Wiedenmann A, Hoell A J. *Magn. Magn. Mater.* **252** 89 (2002)
141. Kammel M et al. *Physica B* **385** 457 (2006)
142. Hoell A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **252** 92 (2002)
143. Kammel M, Hoell A, Wiedenmann A *Script. Mater.* **44** 2341 (2001)
144. Aksenov V L et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **258** 452 (2003)
145. Wiedenmann A et al. *Physica B* **385–386** 453 (2006)
146. Wiedenmann A et al. *Phys. Rev. B* **77** 184417 (2008)
147. Keiderling U, Wiedenmann A *J. Appl. Cryst.* **40** s62 (2007)
148. Odenbach S, Gilly H, Lindner P J. *Magn. Magn. Mater.* **201** 353 (1999)
149. Pop L M et al. *Appl. Organomet. Chem.* **18** 523 (2004)
150. Pop L M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **289** 303 (2005)
151. Pop L M, Odenbach S J. *Phys. Condens. Matter* **18** S2785 (2006)
152. Wiedenmann A et al. *Phys. Rev. E* **68** 031203 (2003)
153. Wiedenmann A, Kammel M, Hoell A J. *Magn. Magn. Mater.* **272–276** 1487 (2004)
154. Wiedenmann A, Heinemann A *J. Magn. Magn. Mater.* **289** 58 (2005)
155. Heinemann A, Wiedenmann A *J. Magn. Magn. Mater.* **289** 149 (2005)
156. Pynn R, Hayter J B, Charles S W *Phys. Rev. Lett.* **51** 710 (1983)
157. Wiedenmann A *J. Appl. Cryst.* **33** 428 (2000)
158. Aksenov V et al. *Appl. Phys. A* **74** 943 (2002)
159. Rosman R, Janssen J J M, Rekvelde M Th J. *Magn. Magn. Mater.* **85** 97 (1990)
160. Rosman R, Janssen J J M, Rekvelde M Th J. *Appl. Phys.* **67** 3072 (1990)
161. Rekvelde M Th "Small angle neutron scattering and neutron depolarization by magnetic small particles", in *Magnetic Properties of Fine Particles* (Eds J L Dormann, D Fiorani) (Amsterdam: North-Holland, 1992)
162. Itoh S et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **103** 126 (1992)
163. Balasoïu M et al. *Romanian Rep. Phys.* **58** 305 (2006)
164. Vékás L et al., GeNF Annual Report 2006 (Geesthaht: GKSS, 2007)
165. Avdeev M V et al., in *7th Intern. Conf. on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carrier, Vancouver, Canada, 2008*, Book of Abstracts
166. Bonini M, Wiedenmann A, Baglioni P *J. Phys. Chem. B* **108** 14901 (2004)
167. Bonini M, Wiedenmann A, Baglioni P *Physica A* **339** 86 (2004)
168. Heinemann A, Wiedenmann A, Kammel M *Physica B* **350** E207 (2004)
169. Toperverg B et al. *Physica B* **267–268** 203 (1999)
170. Vorobiev A et al. *Physica B* **276–278** 694 (2000)
171. Hayter J, Pynn R *Phys. Rev. Lett.* **49** 1103 (1982)
172. Аксельрод Л А и др. *ЖЭТФ* **91** 531 (1986) [Aksel'rod L A et al. *Sov. Phys. JETP* **64** 312 (1986)]
173. Török Gy, Lebedev V T, Orlova D N *Magneto hydrodynamics* **38** 277 (2002)

174. Lebedev V T et al. *Physica B* **234–236** 525 (1997)
175. Lebedev V T et al. *Magnetohydrodynamics* **38** 271 (2002)
176. Zabenkin V N et al. *Appl. Phys. A* **74** (Suppl. 1) s710 (2002)
177. Toperverg B et al. *Physica B* **283** 203 (2000)
178. Vorobiev A et al. *Physica B* **297** 194 (2001)
179. Vorobiev A et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 267203 (2004)
180. Vorobiev A et al. *Phys. Rev. E* **79** 031403 (2009)
181. Lebedev V T et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **122** 83 (1993)
182. Lebedev V T et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **201** 80 (1999)
183. Lebedev V T et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **201** 133 (1999)
184. Lebedev V T, Török Gy, Toperverg B P J. *Magn. Magn. Mater.* **252** 95 (2002)
185. Achiwa N et al. *Physica B* **335** 104 (2003)

Small-angle neutron scattering in structure research of magnetic fluids

M.V. Avdeev

*Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,
ul. Zhelio-Kyuri 6, 141980 Dubna, Moscow region, Russian Federation
Tel. (7-49621) 6-26 74. Fax (7-49621) 6-54 84
E-mail: avd@nf.jinr.ru*

V.L. Aksenov

*Russian Research Center "Kurchatov Institute",
pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-499) 196-97 69. Fax (7-499) 196-64 53
E-mail: aksenov@kiae.ru*

A magnetic fluid (MF) is a liquid dispersion of magnetic nanoparticles coated by surfactants for stabilization. The MF research reviewed in this paper investigates the atomic and magnetic structure of MF particles and the way they interact depending on conditions by small-angle neutron scattering (SANS). The presence of a liquid carrier in the structure and magnetic properties of MFs, which are very close to those of an ideal superparamagnetic system, allow for the effective use of the major neutron scattering features: the strong effect of hydrogen-deuterium isotopic substitution and magnetic scattering. An extension of the contrast variation technique to the structure research on polydisperse and superparamagnetic systems is proposed. The cases of noninteracting and interacting particles, the latter with allowance for cluster formation, are considered for nonmagnetized and magnetized MFs. The polarized neutron scattering analysis of the structure of magnetized MFs is illustrated by examples. Topical problems in further developing the method to study multi-parameter systems are identified.

PACS numbers: 61.05.fg, **61.46**.–w, 75.50.Mm

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201010a.1009

Bibliography — 185 references

Received 22 March 2010, revised 21 June 2010

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (10) 1009–1034 (2010)

Physics–Uspekhi **53** (10) (2010)