

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ШУЛИМА СЕРГІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 537.63+538.95+544.77

**КЛАСТЕРОУТВОРЕННЯ
В МАГНІТНІЙ РІДИННІЙ СИСТЕМІ ГАС-МАГНЕТИТ**

01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі електрофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
КОВАЛЕНКО Валерій Фадейович,
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри електрофізики
факультету радіофізики, електроніки
та комп'ютерних систем

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
ГОРОБЕЦЬ Оксана Юрївна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»,
професор кафедри загальної та експериментальної фізики
фізико-математичного факультету;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
КАРАСЕВСЬКИЙ Анатолій Ілліч,
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу теорії металевих стану

Захист відбудеться «26» грудня 2017 р. о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.08 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, пр. академіка Глушкова 4, корп.1, фізичний факультет, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул. Володимирська, 58 або на сайті Науково-консультаційного центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка за посиланням <http://scc.univ.kiev.ua/abstracts>.

Автореферат розісланий «24» листопада 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.08,
кандидат фізико-математичних наук

Свечнікова О.С.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Одним із найбільш перспективних об'єктів сучасної нанофізики є магнітні монодоменні наночастинки. Використання систем на основі таких наночастинок дозволяється порядки збільшити щільність запису інформації. Крім синтезу нових магнітних наноматеріалів у останні роки все більшу увагу знову привертають магнітні рідинні системи (МРС) або ферофлюїди – суспензії магнітних наночастинок в рідині-носієві, що стабілізовані або завдяки електростатичному відштовхуванню між поверхнями однаково заряджених наночастинок, або ентропійному відштовхуванню між шарами сурфактанта (наприклад, покритих поверхнево-активною речовиною (ПАР)). МРС є унікальною речовиною, що поєднує в собі властивості рідин (текучість, поверхневий натяг тощо) та здатність взаємодіяти з магнітним полем.

Уперше ферофлюїди почали досліджувати ще в середині ХХ століття, але на початку нового тисячоліття інтерес до МРС знову збільшився у зв'язку з перспективою нових застосувань [1*]: для керованої доставки ліків в організмі, локальної гіпертермії та нейтронозахоплюючої терапії при лікуванні ракових пухлин тощо. Такі нові перспективні застосування МРС потребують більш детального дослідження внутрішньої будови, структури та стійкості таких рідинних систем, процесів утворення та руйнування кластерів магнітних наночастинок, їх динаміки, трансформації та властивостей.

Для отримання стійких МРС (класичних МРС), які зберігають макроскопічну однорідність під впливом зовнішніх сил, проводять їх стабілізацію за допомогою ПАР або за допомогою осаджених на поверхню наночастинок заряджених іонів. Проте кожен ферофлюїд має свій час старіння – час, за який він втрачає свою стабільність, і утворюються кластери з магнітних наночастинок (магнітні кластери). Такі МРС називаються структурованими МРС. При зовнішньому впливі на стійкі ферофлюїди у них можуть утворюватися кластери магнітних наночастинок: у магнітному та електричному полях, під дією оптичного випромінювання тощо. Процеси кластероутворення можуть бути як оборотні, так і не оборотні. Наявність кластерів у МРС часто є небажаним, проте може мати й різні прикладні застосування.

В останні роки з'явилася ціла низка робіт з утворення періодичних одно- та двовимірних самоорганізованих структур у ферофлюїдах [2*], що може бути використано як перспективний спосіб формування мікро- і наноструктурованих магнетиків та рідких фотонних кристалів.

Існує велика кількість досліджень МРС, проте до кінця не з'ясовані особливості формування та трансформування кластерів у цих рідинних системах під дією різних зовнішніх чинників (магнітного поля, температури тощо). У даній роботі на прикладі МРС гас-магнетит проведено дослідження процесів кластероутворення як в класичних, так і в структурованих ферофлюїдах із застосуванням, зокрема, оптичних методів. Такі дослідження необхідні для фундаментального розуміння властивостей кластерів магнітних наночастинок у МРС: їх морфології (розмірів, форми, структури, просторової орієнтації), швидкості росту та руйнування кластерів

тощо. Знання про зміну внутрішньої структури ферофлюїдів важливі для ефективного практичного застосування МРС у існуючих та нових галузях науки, техніки, медицини.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі електрофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках держбюджетних тем «Дослідження ефектів взаємодії електромагнітних та акустичних полів з впорядкованими, наноструктурованими та біологічними системами для створення новітніх технологій» » (д/р № 0111U005265) «Дослідження взаємодії електромагнітних, акустичних і магнітних полів з наноструктурованими об'єктами для новітніх біологічних та інформаційних технологій» (д/р № 0116U002564).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є з'ясування особливостей формування та перебудови кластерів різної ієрархії з магнітних наночастинок у тонких шарах класичної та структурованої магнітних рідинних систем гас-магнетит під дією зовнішніх чинників: імпульсного магнітного поля, зміни температури тощо.

Для досягнення цієї мети були поставлені та вирішені такі завдання:

1. Створити програмно-апаратний комплекс і провести на ньому дослідження трансформування внутрішньої структури тонких шарів (~100 мкм) структурованої магнітної рідинної системи з рідинно-крапельними кластерами при їх циклічному нагріванні та охолодженні в планарному магнітному полі в діапазоні від 0 до 1500 Е.

2. Теоретично дослідити умови виникнення кластера граничного розміру (щільної фази) з магнітних наночастинок магнетиту в гасі для різних значень коефіцієнта покриття k_c таких частинок шаром сурфактанта.

3. Експериментально дослідити із залученням, зокрема, оптичних методів вимірювання екстинкції вплив імпульсного магнітного поля, орієнтованого нормально до площини досліджуваних тонких шарів (50, 120 та 250 мкм) класичної магнітної рідинної системи, на динаміку утворення та перетворення її кластерної структури, шляхом вимірювання спектральних залежностей величини оптичного пропускання досліджуваних зразків.

4. Дослідити вплив в'язкості рідини-носія шляхом додавання надлишку олеїнової кислоти на процеси кластероутворення під дією зовнішнього магнітного поля в класичній магнітній рідинній системі типу гас-магнетит.

5. Провести комп'ютерне моделювання утворення і трансформування внутрішньої структури тонких шарів структурованих ферофлюїдів при їх циклічному нагріванні в постійному планарному магнітному полі та дослідити особливості формування структури тонких шарів класичних ферофлюїдів під дією одиничного довготривалого імпульсу магнітного поля, орієнтованого вздовж нормалі до поверхні.

Об'єкт дослідження – внутрішня структура тонких шарів (50, 100, 120, 250 мкм) магнітних рідинних систем гас-магнетит.

Предмет дослідження – механізми утворення та трансформування внутрішньої кластерної структури в тонких шарах магнітних рідинних систем гас-

магнетит під впливом магнітного поля при зміні температури та в'язкості рідини-носія такої системи.

Методи дослідження. Отримання магнітних наночастинок для ферофлюїдів проводилося методом хімічного осадження магнетиту із водних розчинів дво- і тривалентного заліза з надлишком лугу за реакцією Елмора. Для візуального спостереження трансформування кластерної структури МРС під впливом зміни температури і/або магнітного поля використовувався метод оптичної мікроскопії та метод вимірювання екстинкції оптичного випромінювання. Визначення розмірів магнітних наночастинок та їх розподіл проводилися методами електронної скануючої мікроскопії та методом динамічного розсіювання світла. Дослідження концентрації дисперсної фази в МРС здійснювалося методами гідростатичного зважування рідини. Для дослідження швидкості формування, трансформування та руйнування, а також внутрішньої структури магнітних кластерів в ферофлюїдах залучались методи оптичної спектроскопії. Для теоретичного аналізу були використані методи комп'ютерного моделювання фізичних процесів.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі отримано експериментальні та теоретичні результати, що дозволяють розширити уявлення про процеси формування, перетворення та руйнування кластерної структури МРС та її властивості. В процесі виконання роботи було **вперше** отримано низку результатів, основні з яких наступні:

1. Показано можливість та визначені умови виникнення кластера граничного розміру магнітних наночастинок при зменшенні рівня покриття k_c частинок сурфактантом (олеїною кислотою) у МРС гас-магнетит. Якщо для класичної МРС ($k_c = 50\%$) первинні кластери можуть утворюватися лише для великих частинок (діаметром $d \geq 15$ нм), то при зниженні рівня покриття (наприклад, при $k_c = 5\%$) кластери можуть утворитись і для частинок з меншим діаметром.

2. Виявлено залежність температури руйнування кластера граничного розміру (температуру трансформування структурованої МРС у класичну МРС) від величини зовнішнього магнітного поля, а саме: збільшення величини магнітного поля призводить до зменшення температури руйнування кластера граничного розміру.

3. Встановлено, що в МРС з великими рідинно-крапельними кластерами температура трансформування структурованої МРС у класичну МРС (процес руйнування кластерної структури при її нагріванні) залежить від передісторії: від того, чи здійснюється первинний або повторний цикл нагрівання-охолодження такої МРС («ефект температурного гістерезису»). Цей невідомий раніше ефект може бути принципово важливим при застосуванні МРС у медицині і, зокрема, при гіпертермії.

4. Досліджено і пояснено причини виникнення виявлених ефектів інверсії оптичної екстинкції. На основі цих досліджень запропоновано модель, що пояснює особливості динаміки утворення, трансформування та руйнування кластерної структури класичної МРС в імпульсному зовнішньому магнітному полі. Зокрема показано, що в класичних МРС під дією зовнішнього імпульсного магнітного поля зростання кластерів на деякому етапі кластероутворення має латеральний характер.

5. Показано, що для МРС швидкість кластероутворення під дією імпульсу магнітного поля залежить від в'язкості рідини-носія та концентрації дисперсної фази (φ_V). Це проявляється в тому, що ефект інверсії напрямку оптичної екстинкції у МРС залежить від φ_V та існує тільки за певних значень φ_V : ефекти інверсії не спостерігаються для дуже розбавлених МРС гас-магнетит $\varphi_V \leq 0,3\%$, а також для МРС із $\varphi_V > 2\%$.

6. Визначено швидкості латерального зростання кластерів магнітних наночастинок у МРС гас-магнетит (при $\varphi_V = 1,2\%$) у магнітному полі та запропоновано методику створення нових композитних матеріалів з керованими параметрами.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що вони дозволяють зрозуміти умови трансформування внутрішньої структури МРС під дією зовнішніх магнітного та теплового полів. Це може бути використано для прогнозування оптичних, магнітних та електричних характеристик МРС з метою використання їх в оптоелектроніці (керовані магніто-оптичні затвори та модулятори), магнітній дефектоскопії, для створення такого перспективного матеріалу як рідкі магнітні фотонні кристали та нового типу керованого композитного матеріалу.

Особистий внесок здобувача. Всі результати, наведені в дисертації, отримані особисто автором або з його вирішальною участю. Постановка завдання і визначення напрямів дослідження, обговорення результатів здійснювалась здобувачем спільно з проф. Коваленком В.Ф., д. ф.-м. н. Петричуком М.В. та к. ф.-м. н. Танигінім Б.М. Усі досліджувані зразки магнітних рідинних систем створювались автором власноруч. Частина результатів (електронно-мікроскопічні зображення ферофлюїдів, визначення розмірів дисперсної фази в магнітних рідинних системах методом динамічного розсіювання, спектри оптичного пропускання ферофлюїду видимому та інфрачервоному діапазонах) отримані особисто здобувачем у ТОВ «НаноМедТех».

Особистий вклад здобувача у виконанні в співавторстві роботи [1-14], полягає у створенні всіх досліджуваних зразків магнітних рідинних систем (класичних і структурованих), проведенні всіх експериментів, обробці їхніх результатів, побудові моделей для інтерпретації експериментальних даних, обговоренні фізичних моделей взаємодій, що використовувались при молекулярно-динамічному моделюванні. Здобувач взяв активну участь в написанні та підготовці до друку статей, тез конференцій та звітів по науково-дослідній роботі. Всі результати, які наведені в дисертації, були пояснені здобувачем особисто або з його вирішальною участю. Здобувачем розроблений вимірювальний комплекс для дослідження циклічного нагрівання і охолодження у тонких шарах магнітних рідинних систем та проведено експерименти з її тестування, результати яких представлено в роботах [1, 7, 9, 10]. У роботах [1, 7, 8, 9, 10] дисертантом експериментально досліджено і запропоновано модель, яка пояснює особливості формування та руйнування рідинно-крапельних кластерів різної ієрархії у структурованій магнітній рідинній системі, при її нагріванні в зовнішньому постійному магнітному полі. У роботах [3,

11, 12] за допомогою моделювання методом молекулярної динаміки здобувачем показано можливість та визначені умови виникнення кластера граничного розміру при зниженні рівня покриття сурфактантом і досліджено умови руйнування цього кластера при його нагріванні в зовнішньому постійному магнітному полі. Здобувачем створено експериментальну установку та контейнери для дослідження процесів кластероутворення у тонких шарах класичних магнітних рідинних систем за допомогою спектральних вимірювань величини оптичного пропускання цих шарів та проведено експерименти з її тестування, результати яких представлено в роботах [2, 4, 5, 6, 13]. У роботах [5, 6] здобувачем проведено спектральні вимірювань величини оптичного пропускання, на основі яких запропоновано модель, що пояснює особливості формування та трансформування кластерів магнітних наночастинок у класичних ферофлюїдах, отримано швидкість збільшення розмірів кластерів під дією імпульсного магнітного поля та запропоновано методику створення композитних матеріалів із керованими параметрами. Експериментально та за допомогою моделювання методом молекулярної динаміки у роботах [5, 14] здобувачем досліджено вплив в'язкості ферофлюїдута концентрації магнітних наночастинок в ньому на швидкість формування та трансформування кластерів магнітних частинок у таких рідинних системах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати представлялися і обговорювалися на семінарах кафедри електрофізики та квантової радіофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка і на міжнародних наукових конференціях, а саме: The IX International Conference “Electronics and Applied Physics” (October 23-26, 2013, Kyiv, Ukraine); International Conference “Functional Materials” (ICFM-2013) (September 29 – October 5, 2013, Yalta, Haspra, Crimea, Ukraine); The XIV International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (June 11-14, 2014, Kyiv, Ukraine); 6-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (PLMMP-2014) (May 23-27, 2014, Kyiv, Ukraine); 7-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (PLMMP-2016) (May 27-30, 2016, Kyiv, Ukraine); XVIII International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (May 23-27, 2017, Kyiv, Ukraine).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано б статей у наукових фахових журналах [1-6], а також наукові результати дисертації додатково відображені у матеріалах та тезах доповідей на міжнародних конференціях [7-14].

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, основних висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 132 машинописні сторінки, 36 рисунків, 1 таблиця і 4 додатки. Список використаних літературних джерел складається з 131 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

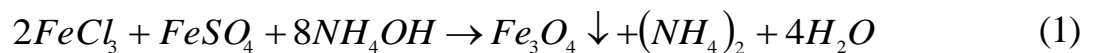
У **вступі** дисертації обґрунтовано актуальність теми, показано зв'язок роботи з науково-технічними програмами, планами, темами, сформульовані основна мета та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Визначено особистий внесок здобувача. Наведено основну інформацію про апробацію результатів дисертації на міжнародних наукових конференціях та представлено список опублікованих праць за матеріалами дисертації. Зазначено інформацію про структуру та об'єм дисертаційної роботи.

У **першому розділі** наведено огляд літератури, присвячений процесам формування і трансформування кластерної структури в МРС. Зокрема, проаналізовано основні види стійкості та стабілізації колоїдних розчинів магнітних наночастинок та механізми намагнічування таких рідинних систем. Обговорено прикладні застосування класичних і структурованих МРС. Розглянуто моделі, що використовуються для моделювання та теоретичного дослідження класичних і структурованих МРС. Наведено основні види кластерів, які можуть утворюватися та існувати в таких рідинних системах. Розглянуто найбільш поширені методи дослідження процесів кластероутворення в МРС. Проведено аналіз експериментальних і теоретичних робіт, присвячених формуванню та трансформуванню кластерної структури в МРС як спонтанно, так і під впливом різних зовнішніх чинників.

На основі літературного огляду зроблено висновки про необхідність більш детального проведення досліджень процесів утворення та перетворення кластерів магнітних наночастинок в класичній та структурованій МРС типу гас-магнетит, вивчення морфології кластерів у МРС та її зміни під дією зовнішніх полів.

У **другому розділі** описано методику отримання експериментальних зразків МРС та розглянуто особливості методики експериментального дослідження та моделювання формування та трансформування кластерів у МРС гас-магнетит.

Ферофлюїдиз наночастинок Fe_3O_4 отримувались методом їх хімічного осадження з водних розчинів $FeCl_3$ і $FeSO_4$ при додаванні надлишку аміачної води (NH_4OH) за реакцією Елмора:



Утворений чорний осад наночастинок магнетиту 5 разів відмивався від водорозчинних солей. Подальший процес приготування експериментальних зразків залежав від того, яку МРС потрібно було отримати: класичну чи структуровану.

Для отримання класичної МРС водна суспензія магнетиту нагрівалась до температури 343К і витримувалась за цієї температури протягом 40 хвилин. Після цього до нагрітої суспензії при інтенсивному перемішуванні протягом 30 хвилин спочатку додавалась ПАР (олеїнова кислота), а потім додавався гас. Після відстоювання протягом 2 годин утворений розчин розділявся на три шари, нижній з яких був класичною МРС.

Розроблено методику виготовлення структурованої МРС (з рідинно-крапельними кластерами (РКК)). Для отримання такої МРС утворений чорний осад наночастинок магнетиту нагрівали до температури 343К і одразу додавали до нього олеїнову кислоту і гас. Після цього суспензію продовжували нагрівати протягом 10

хвилин, періодично перемішуючи. Утворена суміш відстоювалась протягом 2 годин. Після відстоювання утворена суспензія розділялась на три шари: осад темного кольору, верхній шар надлишку олеїнової кислоти і шар води між цими двома шарами. Повторне нагрівання нижнього шару до температури 343К і періодичне перемішування його протягом 2 годин призводило до того, що утворена суміш повторно розділялась на три шари. Верхній шар – це структурована МРС із РКК.

За допомогою методу гідростатичного зважування визначалась концентрація дисперсної фази (φ_v) в структурованій та класичній МРС, яка складала, відповідно, $\varphi_v=1,2\%$ та $\varphi_v=12\%$. Зменшення φ_v досягалося шляхом розбавлення МРС певним об'ємом гасу. Для ідентичності початкових умов вся класична МРС розбавлялась відповідним об'ємом гасу до $\varphi_v=1,2\%$. Збільшення концентрації дисперсної фази досягалося шляхом випаровуванням гасу при $T=333\text{К}$.

Визначення середнього діаметра і розподілу наночастинок за розмірами було отримано з даних електронної скануючої мікроскопії та методу динамічного розсіювання світла. Для дослідження оптичного поглинання в тонких шарах МРС з різними значеннями φ_v проводилися спектральні вимірювання в діапазоні (185÷800) нм. Детально описано методику для дослідження та візуального спостереження формування та трансформування кластерної структури в МРС при її нагріванні та охолодженні в планарному магнітному полі.

Представлено методику дослідження зміни величини оптичного пропускання тонких шарів МРС при зондуванні оптичним випромінюванням з різними довжинами хвиль. Методика базується на вимірюванні зміни величини оптичного пропускання в процесі формування та трансформування кластерів магнітних наночастинок у МРС під дією магнітного поля, орієнтованого вздовж нормалі до поверхні досліджуваних зразків. Тим же методом досліджувався процес руйнування кластерів у МРС після вимкнення магнітного поля.

Комп'ютерне моделювання процесів кластероутворення в МРС здійснювалось методом молекулярної динаміки, який дозволяв досліджувати процес наближення системи до стану термодинамічної рівноваги. Всі параметри моделювання відповідали експериментальним даним. Початкові умови моделювання вибиралися залежно від потреб конкретної задачі: 1) або щільна упаковка частинок з випадковими напрямками магнітних моментів у наночастинках (моделювання процесів руйнування кластерів у структурованій МРС при її нагріванні в однорідному магнітному полі) - *руйнування кластера граничного розміру в МРС*; 2) або випадковий розподіл наночастинок (моделювання процесів формування кластерної структури в класичній МРС під дією однорідного магнітного поля) - *формування стовчатих кластерів*.

Для випадку *руйнування кластера граничного розміру в МРС* вибиралася мінімальна кількість частинок N , коли ще не проявляються поверхневі ефекти. Для полідисперсної МРС $N=100$; розміри просторової комірки були $0,3 \times 0,3 \times 0,3$ (мкм). Для випадку *формування стовчатих кластерів* використовувалась просторова комірка з розмірами $0,32 \times 0,95 \times 2,85$ (мкм) і $N=750$. Така кількість частинок використовувалась для оптимізації часу обчислення, що був $\sim N^2$.

Залежно від зміни рецепту приготування МРС рівень покриття шаром ПАР k_c може змінюватись. Показано, що зменшення величини k_c може призвести до появи щільної фази (кластера граничного розміру) (рис. 1а). Для моделювання руйнування кластера граничного розміру обиралися значення $k_c = 5\%$.

Класична МРС має $k_c \sim 50\%$, що блокує агрегацію частинок під час тривалого зберігання за рахунок великого бар'єру вільної енергії $(15-25)kT$ [3*].

Для моделювання формування стовпчатих кластерів обиралася величина $k_c = 50\%$. В таких МРС тільки частинки із $d \geq 15$ нм (гідродинамічний діаметр таких частинок складає: $\langle d_H^L \rangle \geq 20$ нм) можуть утворити кластери (при $l \approx 0,5$ (рис. 1б)).

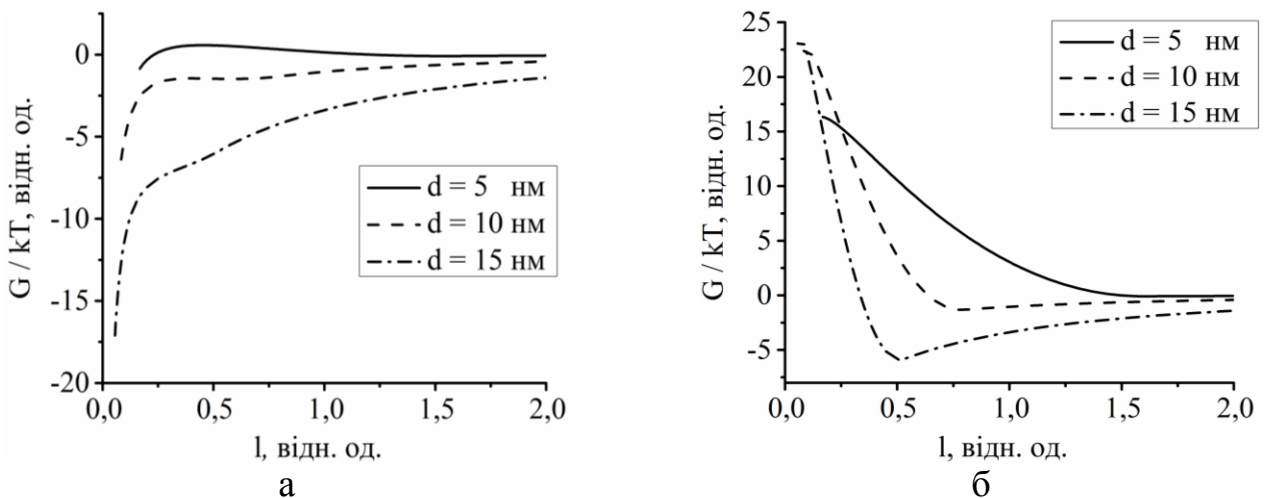


Рис. 1. Залежність потенціальної енергії від відстані між двома частинками магнетиту $l = 2s/d$, де s - відстань між поверхнями частинок, а d - діаметр частинок. Рівень покриття частинок олеїною кислотою: а) $k_c = 5\%$ і б) $k_c = 50\%$

У третьому розділі представлено експериментальні результати (підрозділ 3.1) та результати комп'ютерного моделювання (підрозділ 3.2) особливостей формування та трансформування внутрішньої структури структурованої МРС при її циклічному нагріванні та охолодженні. Експериментально досліджено перетворення внутрішньої структури тонких шарів ($h = 100$ мкм) МРС гас-магнетит у планарному магнітному полі. За допомогою моделювання методом молекулярної динаміки розглянуто особливості руйнування кластера граничного розміру при його нагріванні в магнітному полі. Було виявлено, що в процесі нагрівання МРС з великими РКК (ВРКК) та з об'ємом $V_c = (0,06 \div 0,13)$ мм³, які формувалися в структурованій МРС (рис. 2а), при $T_r = 325-329$ К, таким чином, відбувалося повне руйнування структури таких кластерів, тобто структурована МРС повністю трансформувалася у класичну МРС (рис. 2б). Подальше охолодження МРС призводить до утворення масиву з малих (~ 1 мкм) РКК, форма яких близька до сферичної (рис. 2в). Повторні цикли нагрівання та охолодження також призводять до руйнування кластерної структури (рис. 2б) та формування квазіперіодичної структури (рис. 2в) в структурованій МРС.

Прикладання зовнішнього магнітного поля до МРС з ВРКК призводило до його трансформування в сукупність (не обов'язково окремих) витягнутих уздовж напрямку магнітного поля голкоподібних кластерів (рис.2г), довжина яких зростала зі збільшенням напруженості магнітного поля (рис.2д).

Підвищення температури призводило до руйнування структури голкоподібних і утворення класичної МРС (рис.2б). Охолодження в магнітному полі такої класичної МРС призводило до появи в її об'ємі квазіперіодичної структури з голкоподібних РКК (рис.2е). При першому циклі нагрівання температура руйнування (T_{tr}) структури голкоподібних кластерів слабо залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля (рис.3а) і лежить в околі $T_{tr}=(325\div 327)K$, тоді як при повторних циклах нагрівання-охолодження величина T_{tr} помітно зменшується зі збільшенням магнітного поля (рис.3б).

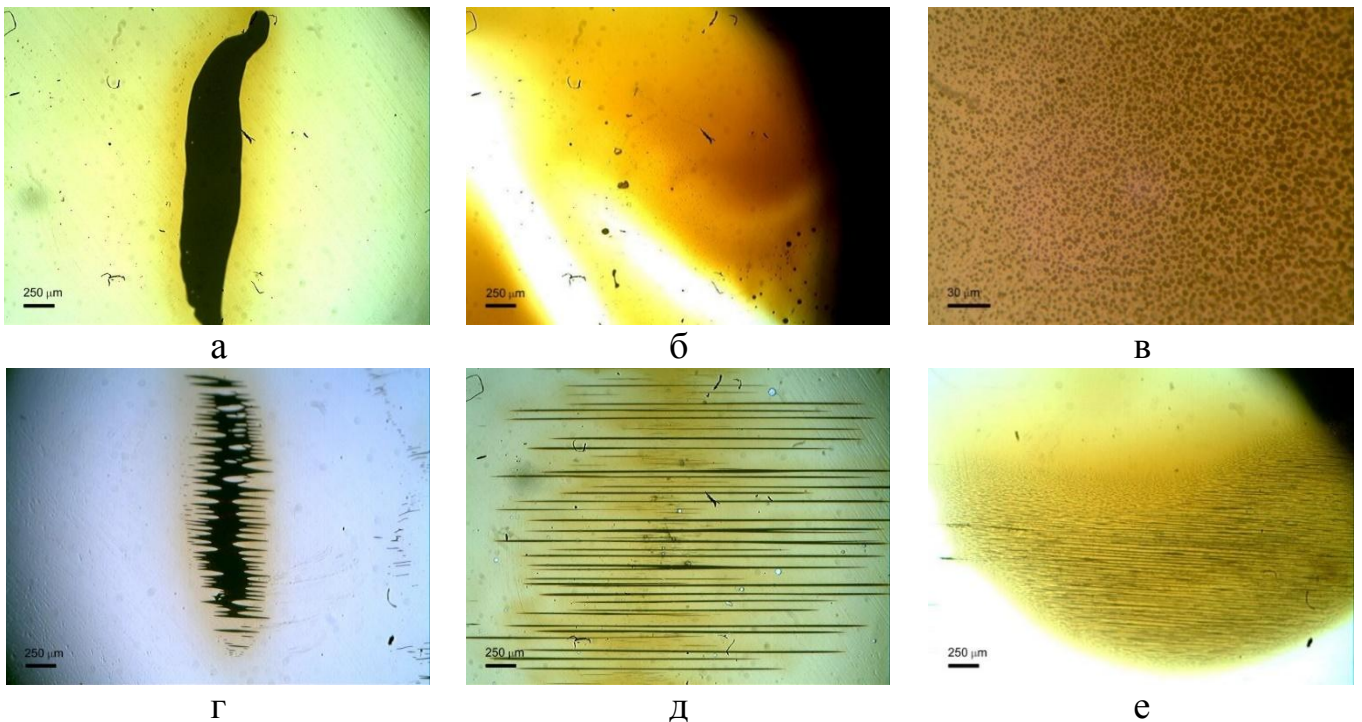


Рис. 2. Структурні перетворення в структурованій магнітній рідинній системі при $H=0$ E: великий рідинно-крапельний кластер (а), руйнування структури великого рідинно-крапельного кластера при $T_{tr}=328K$ (б), формування квазіперіодичної структури рідинно-крапельних кластерів при подальшому охолодженні шару магнітної рідинної системи (в), та в магнітному полі: трансформування форми великого рідинно-крапельного кластера під дією планарного магнітного поля величиною $H=30$ E (г) та $H=1300$ E (д), формування квазіперіодичної структури голкоподібних рідинно-крапельних кластерів з класичної магнітної рідинної системи при її подальшому охолодженні в магнітному полі (е)

Залежність температури руйнування T_{tr} структури РКК у шарі МРС від перед-історії пов'язана, як показує комп'ютерне моделювання, з трансформуванням кластерної структури у структурованій МРС. Наночастинки у ВРКК утворюють жорсткі клубки з ланцюжків первинних кластерів, що не руйнуються під дією магнітного поля, але руйнуються за температур $T > 323K$, утворюючи класичну МРС.

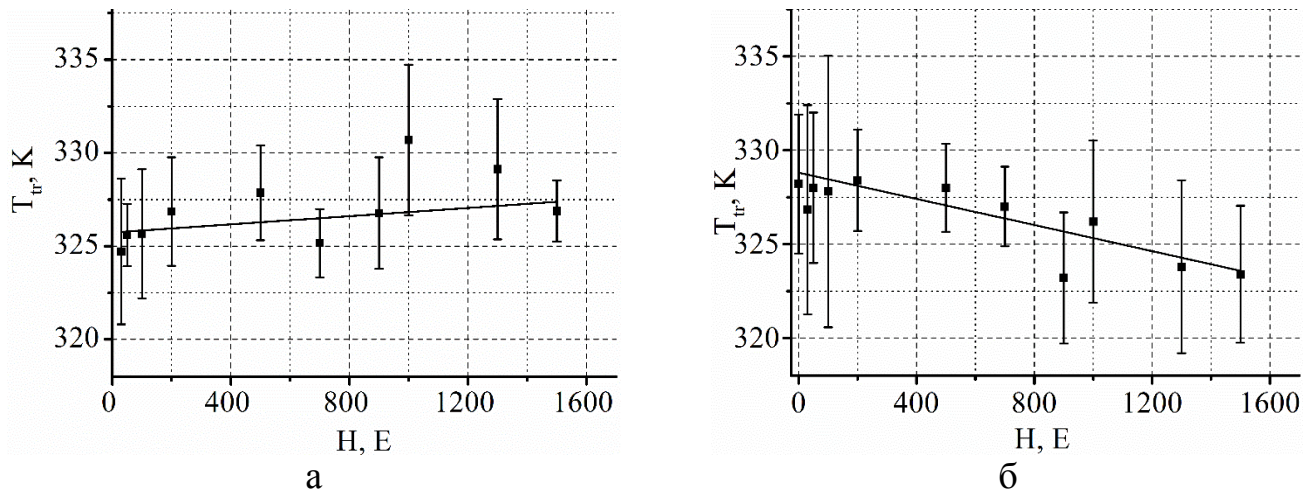


Рис. 3. Залежність температури повного руйнування T_{tr} структури рідинно-крапельного кластера у шарі ферофлюїду від величини магнітного поля для першого(а) і повторних (б) циклів нагрівання-охолодження

Подальше охолодження класичної МРС у магнітному полі призводить до формування більш «чутливої» до впливу магнітного поля і температури системи слабо взаємодіючих паралельних ланцюжків кластерів, з яких складаються голкоподібні кластери. Такі ланцюжки мають тенденцію до розділення при збільшенні величини магнітного поля, що сприяє зниженню температури руйнування T_{tr} структури.

У підрозділі 3.2.1. показано, що в МРС газ-магнетит може утворитись кластер граничного розміру, оминувши ентропійне відштовхування між наночастинками.

На основі теорії вільного об'єма Ейрінга [4*] для системи частинок було розраховано ентропію і відповідну вільну енергію F такої системи (рис.4а). Для появи щільної фази (рис.4б) величина локального мінімуму повинна бути $\sim 2-4,5 kT$. Було показано, що вільна енергія має такий локальний мінімум при $\varphi_v \approx 30\%$ (рис.4а).

У такому випадку ентропійне відштовхування не може перешкоджати притягуванню наночастинок, проте їх взаємне притягування є оборотним завдяки існуванню мінімальної відстані між їхніми поверхнями.

У підрозділі 3.2.2. представлено фазову діаграму переходу щільної фази в розбавлену (суперпарамагнітну) фазу залежно від величини зовнішнього магнітного поля та температури МРС.

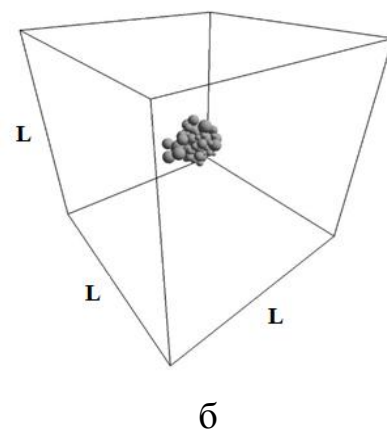
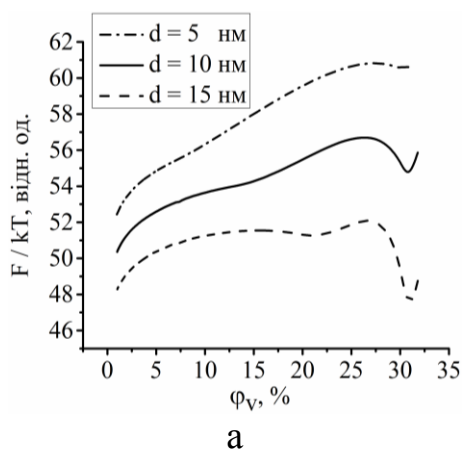


Рис. 4. Залежність середньої вільної енергії F частинки в кластері граничного розміру з $N = 100$ частинок від об'ємної концентрації дисперсної фази магнітної рідинної системи для частинок з різними діаметрами d (а) та зображення рівноважної щільної структури такого кластера граничного розміру в шарі товщиною $L = 0,3$ мкм

Кожне моделювання починалося з розрахунку рівноважної структури: розраховувалась еволюція початкової щільної структури (рис.4б) до термодинамічно рівноважного стану. Рівноважні структури для різних величин магнітного поля при збільшенні температури показано на рис.5. Щільною вважалась така фаза, коли кількість сусідів хоча б для однієї частинки було більше ніж 2 в рівноважному стані.

На рис.6 показано залежність температури руйнування кластера граничного розміру в МРС: область «А» - співіснування агрегованої і розбавленої фази у зразку; область «В» - існування тільки розбавленої суперпарамагнітної фази. Теоретична крива на рис.6 за спадаючим характером співпадає з експериментальними результатами (рис.3б), що спостерігаються тільки, починаючи з другого циклу нагрівання-охолодження системи.

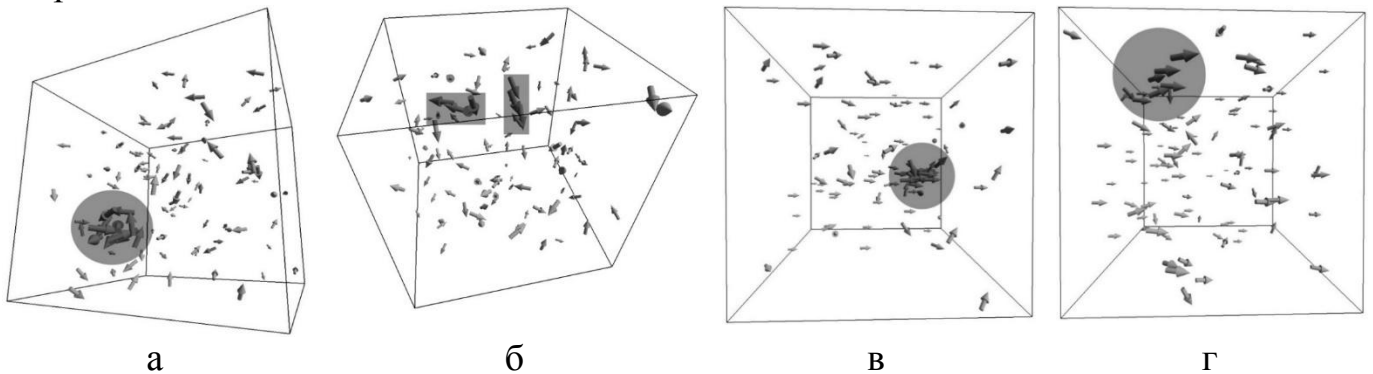


Рис. 5. Зображення структури кластера граничного розміру в шарі ($L = 0,3$ мкм) магнітної рідинної системи за різних величин температури T та магнітного поля H : $H = 0$ Е і $T = 323$ К(а); $H = 0$ Е і $T = 348$ К(б); $H = 400$ Е і $T = 288$ К(в); $H = 400$ Е і $T = 293$ К(г)

Кінцевий рівноважний стан структурованої МРС – це набір первинних кластерів, які складаються тільки з великих наночастинок (більших ніж 10 нм). З таких первинних кластерів утворюється видима в оптичний мікроскоп структура кластерів (клубок з ланцюжків первинних кластерів). Таким чином, перший нагрів потрібний для того, щоб сформувати метастабільну щільну структуру, яка зберігається протягом наступних циклів нагрівання-охолодження.

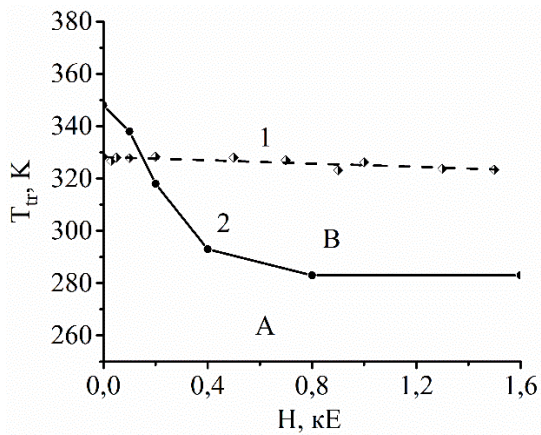


Рис.6. Залежність температури трансформування структурованої (область «В») в класичну (область «А») магнітну рідинну систему: 1 – експериментальні результати, 2 – результати моделювання

Прикладання зовнішнього магнітного поля збільшує потенціальну енергію структур із замкнутим магнітним потоком (рис.5а), які перетворюються на набір паралельних лінійних ланцюжків (рис.5в).

Енергія E_w , яка необхідна для відриву граничних частинок від кластера в такій структурі, є меншою, ніж для частинок всередині кластера, оскільки перші приєднані тільки до одного магнітного диполя. Структури із замкненим магнітним потоком обмежені більшою диполь-дипольною енергією і руйнуються за більшої температури. Таким чином, збільшення величини магнітного поля призводить до зменшення енергії E_w .

У четвертому розділі наведено експериментальні результати (підрозділ 4.1) особливостей формування та трансформування кластерів магнітних наночастинок у тонких шарах класичної МРС ($h=50, 120$ і 250 мкм) під дією довготривалого імпульсу магнітного поля, напрямленого вздовж нормалі до поверхні зразків, а також за допомогою комп'ютерного моделювання (підрозділ 4.2).

Вимірювання величини коефіцієнта оптичного пропускання $K = I_2/I_1$, де $I_1(I_2)$ – інтенсивність оптичного випромінювання, що пройшло крізь досліджуваний зразок до (після) включення магнітного поля, показали наявність ефекту інверсії напрямку оптичної екстинкції (ІНОЕ), який полягає у тому, що під дією імпульсу магнітного поля ($\tau_{imn} \sim 200$ с) спочатку протягом певного відрізка часу спостерігається зменшення оптичної прозорості шарів МРС, а потім самовільне, ще під час дії магнітного поля починається збільшення оптичної прозорості цих зразків (рис.7а).

У шарах класичної МРС спостерігалися два види ІНОЕ: основний (ІНОЕ-1), який виникає в момент часу τ_1 після ввімкнення магнітного поля (момент часу τ_0) (рис.7а),

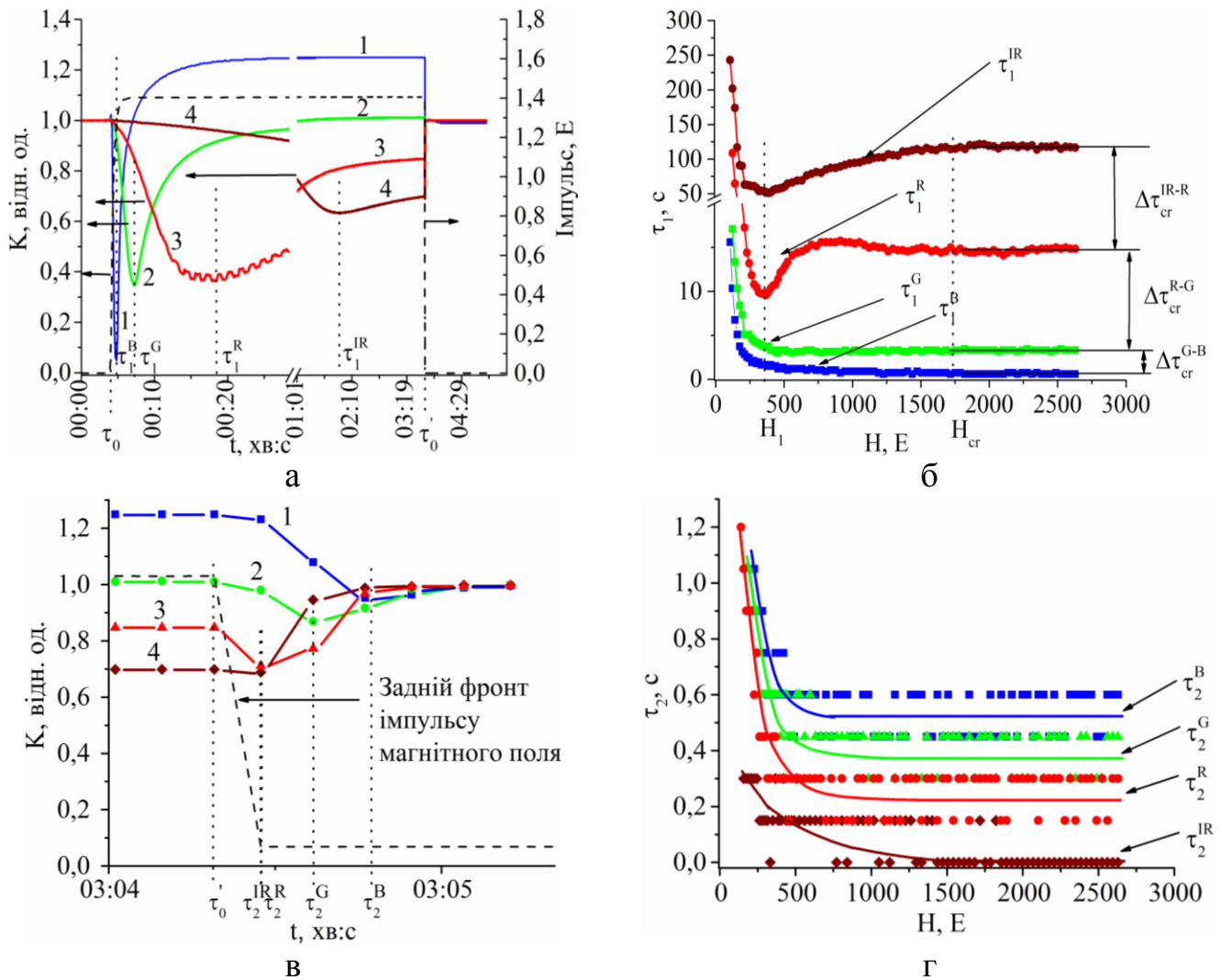


Рис.7. Спектральна залежність ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції: залежність часу появи основного (а) та залишкового (в) ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції для зразка магнітної рідинної системи гас-магнетит товщиною $h = 50$ мкм у магнітному полі величиною ($H = 1400$ Е) для різних довжин хвиль ($\lambda_B = 450$ нм (1), $\lambda_G = 530$ нм (2), $\lambda_R = 630$ нм (3), $\lambda_{IR} = 1060$ нм (4)); Залежність часу появи основного (б) τ_1^B , τ_1^G , τ_1^R , τ_1^{IR} та залишкового (г) τ_2^B , τ_2^G , τ_2^R , τ_2^{IR} ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції від величини магнітного поля при зондуванні досліджуваних зразків оптичним випромінюванням, відповідно, із λ_B , λ_G , λ_R , λ_{IR}

і залишковий (ІНОЕ-2), який виникає в момент часу τ_2 після вимкнення магнітного поля (момент часу τ_0) (рис.7в)). (Під оптичною екстинкцією розуміємо поглинання і розсіювання світла).

Встановлено, що явище ІНОЕ-1 залежить від концентрації дисперсної фази (рис.8) та існує лише за деяких значень φ_V : ІНОЕ-1 не спостерігається для дуже розбавлених МРС гас-магнетит $\varphi_V \leq 0,3\%$, а також для МРС із $\varphi_V > 2\%$ (рис.8).

Для пояснення отриманих результатів було запропоновано модель формування, росту та руйнування магнітних кластерів у класичній МРС.

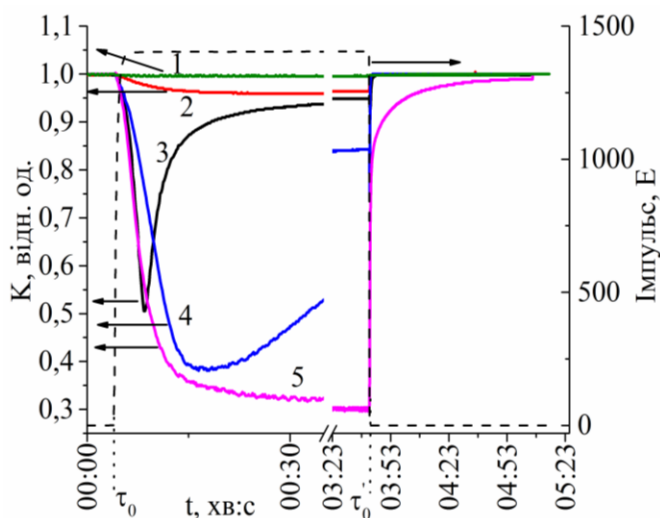


Рис.8. Часова залежність зміни величини оптичного пропускання K шару магнітної рідинної системи з товщиною $h = 50$ мкм для $\lambda_R = 630$ нм під дією магнітного поля величиною $H = 1400$ Е для різної концентрації дисперсної фази: $\varphi_V = 0,2\%$ (1), $\varphi_V = 0,3\%$ (2), $\varphi_V = 0,6\%$ (3), $\varphi_V = 1,2\%$ (4) і $\varphi_V = 2,0\%$ (5)

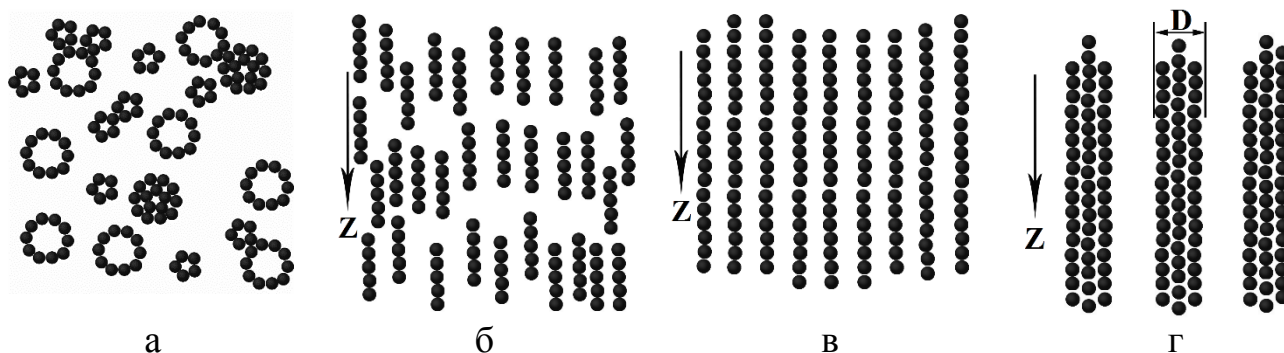
За відсутності зовнішнього магнітного поля в класичній МРС лише великі магнітні наночастинки формують первинні кластери (рис.1а): структури із замкненим магнітним потоком [5*] (рис.9а). Вони не спостерігаються у оптичному мікроскопі через їх невеликий розмір.

У момент включення магнітного поля в шарі МРС починають руйнуватися первинні кластери та формуватися вторинні ланцюжкоподібні кластери магнітних наночастинок, осі яких направлені вздовж напрямку магнітного поля (вісь z).

Спочатку утворюються короткі ланцюжки (рис. 9б), які потім об'єднуються у довгі ланцюжки (рис. 9в), довжина яких обмежена товщиною контейнера із МРС

Подальше трансформування таких структур у зовнішньому полі призводить до латеральної агрегації цих ланцюжків і утворення товстіших стовпчатих кластерів (рис.9г), товщина D яких збільшується при подальшій дії магнітного поля (рис. 9д).

Подальше збільшення товщини стовпчатих кластерів призводить до зменшення ефективної площі поперечного перерізу об'єктів, на яких відбувається оптична екстинкція, що призводить до збільшення величини K після спостереження ІНОЕ-1 (рис.7а). Для більших довжин хвиль зондуючого випромінювання спостерігається збільшення часу, при якому виконується умова (2) і, отже, виконується умова (3) для ІНОЕ-1. Відразу після вимкнення магнітного поля кластер починає збільшувати свій об'єм за рахунок збільшення середньої відстані між сусідніми частинками, структура кластера стає не щільною («рихлою») (рис.9е).



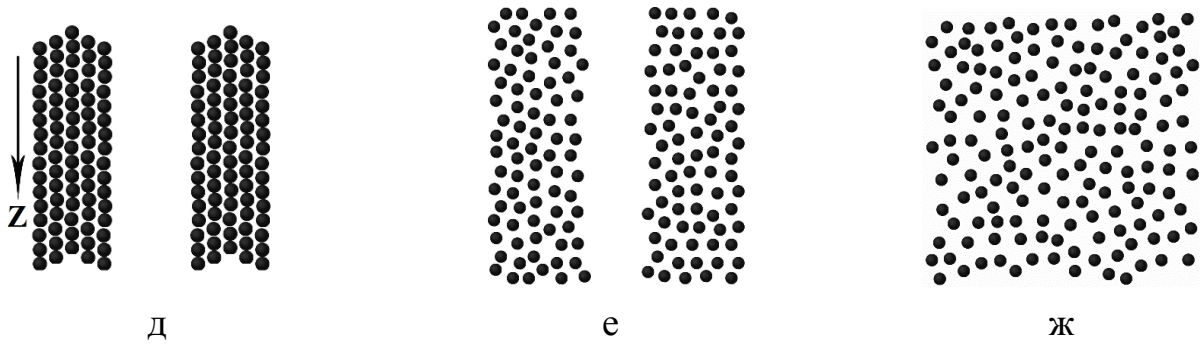


Рис.9. Схема утворення, росту і руйнування стовпчатих кластерів магнітних наночастинок у магнітних рідинних системах під дією магнітного поля. Напрямок поширення оптичного випромінювання і напрямок магнітного поля співпадають з напрямком осі z

Отже, формується сукупність «рихлих» кластерів. Їх щільність поступово зменшується за рахунок збільшення поперечних перерізів кластерів. Оскільки в області, де розташовані «рихлі» кластери поглинається більша частина падаючого на зразок оптичного випромінювання, величина оптичного пропускання досліджуваних зразків починає зменшуватись (рис. 7в). Це зменшення продовжується до моменту часу τ_2 появи ІНОЕ-2. Концентрація наночастинок у «рихлих» кластерах з часом зменшується за рахунок збільшення їх об'єму і стає такою, що значна частина оптичного випромінювання починає проходити крізь них. Таким чином, починається зростання величини K після моменту часу $t > \tau_2$ (рис.7в). Тоді величина оптичного пропускання визначається двома складовими частинами: інтенсивністю світла, що пройшло крізь «рихлий» кластер, та інтенсивністю світла, що пройшло крізь збіднену на магнітні наночастинок область. Далі кластер повністю руйнується, перетворюючись на майже однорідну МРС (рис.9ж), і нарешті відбувається поступове повернення структури до початкового стану МРС (рис.9а).

«Рихлі» кластери для короткохвильового випромінювання починають пропускати частину оптичного випромінювання за меншої концентрації дисперсної фази в них, ніж для довгохвильового. Отже, ІНОЕ-2 для довгохвильового випромінювання відбувається раніше, ніж для короткохвильового, і тому виконується нерівність (4).

Швидкість зростання товщини D кластера при латеральній агрегації можна записати як

$$dD/dt = \frac{\pi \langle d_H^L \rangle^3}{3\kappa} \left\langle \frac{d^2 N}{dSdt} \right\rangle, (5)$$

де $d^2 N/dSdt$ – потік великих наночастинок діаметром $\langle d_H^L \rangle$ (як поодиноких, так і у складі первинних кластерів); N – концентрація великих наночастинок; S – площа поверхні кластера; t – тривалість дії магнітного поля; коефіцієнт κ – характеризує тип упаковки наночастинок у кластері (для випадку щільної упаковки кубічного чи гексагонального типу $\kappa \approx 0,74$). Таким чином, товщина кластерів D_1 у момент часу τ_1 може бути оцінена з рівняння:

$$D_1 = \int_0^{\tau_1} \frac{\pi < d_H^L >^3}{3\kappa} \left\langle \frac{d^2 N}{dS dt} \right\rangle dt. \quad (6)$$

При досягненні певного критичного значення амплітуди імпульсу H_{cr} (для наших зразків $H_{cr} \approx 1700$ Е -рис.7б) величини τ_1^B , τ_1^G , τ_1^R та τ_1^{IR} перестають бути залежними від амплітуди магнітного поля і набувають граничних значень, відповідно, τ_{cr}^B , τ_{cr}^G , τ_{cr}^R та τ_{cr}^{IR} . Така поведінка пов'язана з тим, що при $H < H_{cr}$ в об'ємі МРС, крім стовпчатих кластерів, ще існують поодинокі наночастинки магнетиту та первинні кластери, тоді як при $H \geq H_{cr}$ в момент часу τ_1 весь простір заповнений періодично розташованими стовпчатими кластерами.

Для пояснення залежності явища ІНОЕ-1 від концентрації дисперсної фази скористуємося розробленою моделлю. Швидкість утворення кластерів залежить і від в'язкості рідини-носія, і від відстані між сусідніми частинками. При зменшенні концентрації дисперсної фази φ_V середня відстань між сусідніми наночастинками збільшується, а сила їх взаємодії – зменшується. В свою чергу, сила латеральної взаємодії між двома ланцюжками магнітних наночастинок сильно залежить від відстані [6*]. Отже, сила взаємодії між стовпчатими кластерами також зменшується при збільшенні відстані між ними. Таким чином, для дуже розбавлених МРС ($\varphi_V \leq 0,3\%$) товщина таких кластерів, принаймні для $\lambda_R \leq \lambda$, не досягає величини D_1 , і ефекти ІНОЕ не спостерігаються.

У МРС з $\varphi_V = 1,2\%$ молекули олеїнової кислоти були не тільки адсорбованими на поверхні наночастинок магнетиту, а і були присутні у вигляді вільних молекул у рідині-носієві. У МРС з $\varphi_V = 0,6\%$ середня відстань між наночастинками була більшою, ніж для $\varphi_V = 1,2\%$, але достатньою для утворення стовпчатих кластерів і їх латерального росту до товщини $D > D_1$ (принаймні для $\lambda \leq \lambda_R$).

Для МРС з $\varphi_V = 2\%$ ефекти ІНОЕ не спостерігаються (крива 5 на рис.8). Такі зразки утворювались шляхом випаровуванням гасу з МРС з $\varphi_V = 1,2\%$, і в'язкість рідини-носія збільшувалась за рахунок того, що вільні молекули олеїнової кислоти не випаровувались. Хоча середня відстань між частинками при цьому зменшувалась, проте при цьому збільшувалась в'язкість рідини-носія. Отже, при концентрації дисперсної фази $\varphi_V = 2\%$ в об'ємі досліджуваного зразка МРС утворюються стовпчаті кластери із середньою товщиною $D < D_1$ (для $\lambda \geq \lambda_R$).

Таким чином показано, що визначальну роль у формуванні стовпчатих кластерів відіграє в'язкість рідини-носія в досліджуваних зразках МРС. Теоретичне дослідження цього питання буде продовжено в наступному підрозділі.

В підрозділі 4.2 показано результати комп'ютерного моделювання еволюції структури МРС для різних значень в'язкості рідини-носія, починаючи від випадкового розподілу наночастинок. У момент, коли утворювалась структура із замкнутим магнітним потоком, вмикалося магнітне поле. Було показано, що магнітного поля величиною $H = 250$ Е достатньо для руйнування структур із замкнутим магнітним потоком.

За допомогою моделювання методом молекулярної динаміки було показано, що навіть у однорідному магнітному полі спостерігається латеральне об'єднання стовпчастих кластерів магнітних наночастинок у МРС, що призводить до збільшення їх товщини D (рис.10) і зменшення кількості таких кластерів (рис.11а, б).

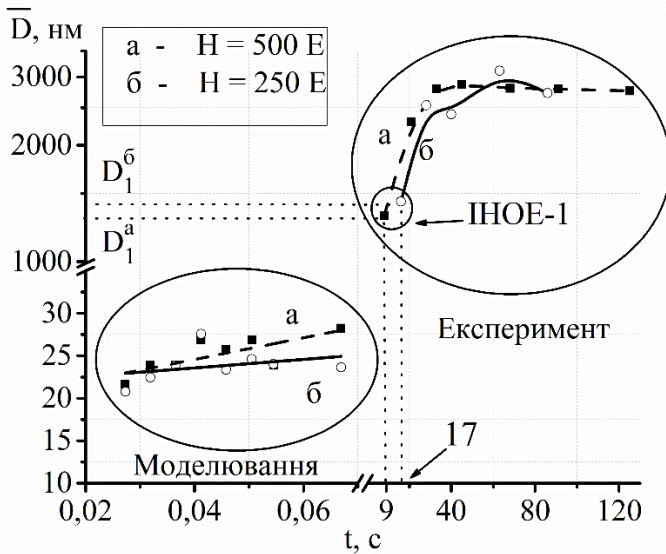


Рис.10. Збільшення середнього діаметра стовпчастих кластерів \bar{D} після включення магнітного поля з величиною $H=250$ Е (а) та $H=500$ Е (б) для зразка товщиною $h=250$ мкм.

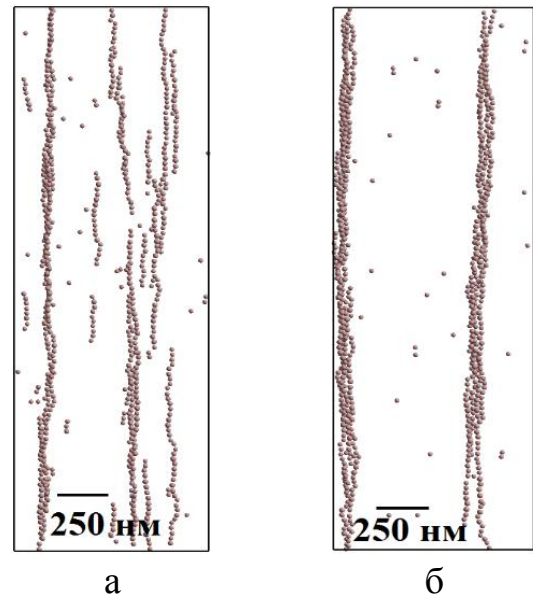


Рис.11. Моделювання процесу формування витягнутих вздовж магнітного поля стовпчастих кластерів магнітних наночастинок і їх латеральна агрегація в різні моменти часу після ввімкнення магнітного поля величиною $H=500$ Е: $t=4,44$ мс (а) і $t=0,117$ с (б)

З обробки експериментальних зображень (рис.10) отримано значення середнього розміру \bar{D}_1 кластера (для $H=250$ Е ($\bar{D}_1^б$) та для $H=500$ Е ($\bar{D}_1^а$)), що дорівнює:

$$\bar{D}_1 \approx 2\lambda. \quad (7)$$

З (7) видно, що введений раніше коефіцієнт $\alpha \approx 2$. Точність його визначення - близько 40 % - пов'язана з цифровою обробкою зображень, а також з не повністю жорсткою структурою видимого контуру поперечного перерізу кластера, який оточений «хмарою» дрібних наночастинок.

За допомогою моделювання було досліджено вплив в'язкості рідини-носія на швидкість формування кластерів магнітних наночастинок. При цьому вважалось, що (як у експерименті) зміна в'язкості МРС досягалася шляхом додавання надлишку олеїнової кислоти φ_{OA} до початкової класичної МРС. Такі початкові умови були близькі до умови зміни в'язкості при збільшенні концентрації дисперсної фази в зразках МРС. Моделювання проводилося за температури $T=300$ К і для значень φ_{OA} в діапазоні від 0% до 25%. В [1*] було показано, що для таких значень концентрації φ_{OA} в гасі міцели не утворюються. Ввімкнення магнітного поля

величиною $H = 2000$ Е призводило до формування витягнутих уздовж магнітного поля кластерів для всіх цих значень φ_{OA} .

Для аналізу швидкості кластероутворення розраховувалася середня кількість частинок у кластері S_{avg} , яка визначалася як $S_{avg} = \sum_{i=1}^P N_i / P$, де N_i – кількість частинок у i -му кластері, а P – кількість утворених кластерів. У початковий момент моделювання $S_{avg} = 1$. На рис.12 представлено залежність зміни середньої кількості частинок у кластері S_{avg} від часу дії магнітного поля для різних значень φ_{OA} . Видно, що зі збільшенням в'язкості рідини-носія середня кількість частинок у кластері у МРС зменшується. Це підтверджує, що в'язкість рідини-носія сильно впливає на формування кластерів у МРС.

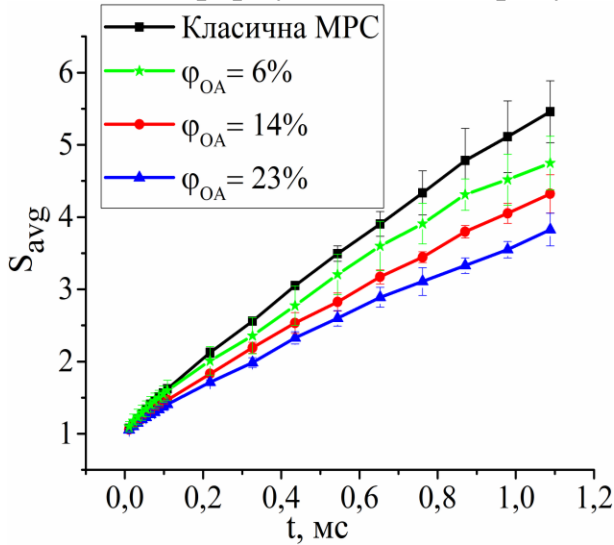


Рис.12. Часова залежність зміни середньої кількості частинок S_{avg} у кластері в магнітному полі ($H = 2000$ Е) для різної концентрації надлишку олеїнової кислоти ($\varphi_{OA} = 0\%$, 6% , 14% , 23%) за температури $T = 300$ К

Упідрозділі 4.3 запропоновано можливі прикладні застосування вимірів спектральних залежностей оптичного пропускання тонких шарів класичних МРС.

Можна визначити середню швидкість утворення кластерів \bar{v}^{i-j} в шарі МРС, визначаючи час появи ІНОЕ-1 на різних довжинах хвиль оптичного випромінювання. Граничне значення середньої швидкості росту кластерів \bar{v}_{cr}^{i-j} для $H \geq H_{cr}$ можна записати як

$$\bar{v}_{cr}^{i-j} = \frac{\alpha(\Delta\lambda_{i-j})}{\Delta\tau_{cr}^{i-j}} = \frac{\alpha(\lambda_i - \lambda_j)}{\tau_{cr}^i - \tau_{cr}^j}, \quad (8)$$

де λ_i і λ_j – сусідні значення довжин хвиль, на яких спостерігалась ІНОЕ-1, індекси i , j можуть набувати значень В, G, R, IR для світла різних (див. вище) довжин хвиль, а τ_{cr}^i і τ_{cr}^j – відповідні їм граничні значення величини τ_1 (див. рис.7б).

З (8) отримуємо значення \bar{v}_{cr}^{i-j} у різних часових інтервалах Δt дії магнітного поля.

Було розраховано середню швидкість латерального росту кластерів у тонкому шарі ($h = 50$ мкм) МРС із $\varphi_V = 1,2\%$ (Таблиця)

Таблиця. Розрахунок середньої граничної швидкості \bar{v}_{cr}^{i-j} утворення кластерів у шарі магнітної рідинної системи з товщиною $h = 50$ мкм з $\phi_V = 1,2\%$

$i - j$	$\Delta\lambda_{i-j}$, нм	$\Delta\tau_{cr}^{i-j}$, с	$\bar{v}_{cr}^{i-j} _{\Delta t}$, нм/с	Δt , с
$G - B$	≈ 80	2,7	≈ 60	$(0,6 \div 3,3)$
$R - G$	≈ 100	11,7	≈ 18	$(3,3 \div 15)$
$IR - R$	≈ 430	102	≈ 8	$(15 \div 117)$

З таблиці видно, що середня швидкість росту $\bar{v}_{cr}^{i-j} |_{\Delta t}$ стовпчатого кластера з часом зменшується. Це підтверджує те, що сила латеральної взаємодії носить мультипольний характер, тобто сильно зменшується при збільшенні відстані між сусідніми кластерами.

Інформація про швидкість формування стовпчатих кластерів у МРС може бути використана для контролю параметрів МРС: розподілу кластерів різних розмірів, морфології, типів, структур в об'ємі зразка. Часу формування кластерів визначених розмірів під дією магнітного поля достатньо для проведення необхідних технологічних дій над МРС, надаючи їй довготривалих властивостей. Ці властивості можливо фіксувати, наприклад, методом полімеризації [7*] або охолодження МРС. Це може бути застосовано для створення нового типу композитних матеріалів.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив рівня покриття наночастинок магнетиту олеїною кислотою на формування агрегованої структури. Показано, що при малому рівні покриття наночастинок олеїною кислотою ($k_c = 5\%$) в полідисперсній магнітній рідинній системі гас-магнетит може утворитись кластер магнітних наночастинок граничного розміру (щільно упакована структура) не тільки з великих частинок $d \geq 15$ нм, як вважалось раніше, але й з наночастинок менших розмірів (принаймні, для $d = 10$ нм).
2. Досліджено трансформування структурованої (з рідинно-крапельними кластерами) магнітної рідинної системи в класичну при нагріванні в магнітному полі (процес руйнування кластерної структури при її нагріванні). Експериментально показано, що температура такого трансформування магнітної рідинної системи залежить від величини зовнішнього магнітного поля, а величина і характер її зміни залежить від передісторії: від того, чи здійснюється первинний або повторний цикл нагрівання-охолодження такої магнітної рідинної системи.
3. За допомогою моделювання методом молекулярної динаміки показано, що температура T_r руйнування кластера граничного розміру зменшується зі збільшенням величини зовнішнього однорідного магнітного поля.
4. Методами дослідження оптичної екстинкції показано, що для класичної магнітної рідинної системи швидкість кластероутворення під дією імпульсу

магнітного поля залежить від в'язкості рідини-носія та концентрації дисперсної фази (φ_V). Це проявляється в тому, що спостережені ефекти інверсії напрямку оптичної екстинкції не спостерігаються для дуже розбавлених магнітних рідинних систем гас-магнетит $\varphi_V \leq 0,3 \%$, а також для магнітних рідинних систем з $\varphi_V > 2 \%$.

5. З експериментально досліджених спектральних залежностей ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції в класичних магнітних рідинних системах гас-магнетит під дією імпульсного магнітного поля встановлено, що в таких рідинних системах процеси агрегації стовпчатих кластерів магнітних наночастинок на певній ділянці дії імпульсного магнітного поля мають латеральний характер.
6. За допомогою комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки показано, що навіть у однорідному зовнішньому магнітному полі відбувається формування та ріст стовпчатих кластерів та їх латеральна агрегація.
7. Показано, що на основі спектральних залежностей ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції можна визначити швидкість латерального росту кластерів у магнітній рідинній системі під дією магнітного поля, що має перспективи для створення нових композитних матеріалів з керованими параметрами. Встановлено, що для магнітних рідинних систем гас-магнетит з $\varphi_V = 1,2\%$, наприклад у часовому інтервалі $\Delta t = (3,3 \div 15)$ с дії магнітного поля, середня гранична швидкість латерального росту дорівнює $\bar{v}_{cr} |_{\Delta t} \approx 18$ нм/с.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- 1*. Нейтронографія магнітних рідинних систем : монографія / [Булавін Л.А., Авдєєв М.В., Ключников О.О. та ін.]. – Чорнобиль (Київ. обл): Ін-т проблем безпеки АЕС, 2015. – 244 с.
- 2*. Photonic-crystal resonant effect using self-assembly ordered structures in magnetic fluid films under external magnetic fields / S. Y. Yang, H. E. Horng, Y. T. Shiao et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – V.307. – P.43-47.
- 3*. Фертман В. Е. Магнитные жидкости: Справ. пособие. / В. Е. Фертман. – Мн.: Выш. шк., 1988. – 184 с. – ISBN 5-339-00085-0.
- 4*. Scholten P.C. How magnetic can a magnetic fluid be? / P.C. Scholten // J. Magn. Magn. Mater. – 1983. – V.39. – №1-2. – P.99-106.
- 5*. Molecular dynamics study of the primary ferrofluid aggregate formation / B. M. Tanygin, V. F. Kovalenko, M.V. Petrychuk, S.A. Dzyan // J. Magn. Magn. Mater. – 2012. – V.324. – P.4006-4010.
- 6*. Odenbach S. Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their application / S. Odenbach. – Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hong Kong; London; Milan; Paris; Tokyo: Springer, 2002. – 594 p.
- 7*. Mayo J.D. Stabilized reversible polymer composition / J.D. Mayo. – U.S. patent application 2014/0353549 A1; Published December 4, 2014.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Особливості поведінки кластерів в магнітній рідині при її циклічному нагріванні та охолодженні в магнітному полі / В.Ф. Коваленко, М.В. Петричук, Б.М. Танигін, С.І. Шулима // Вісник Київського університету імені Тараса Шевченка. Серія: Фізико-математичні науки. – 2013. – Вип.4. – С.183-188.
2. Зміна оптичного пропускання тонких шарів магнітної рідини під дією імпульсного магнітного поля / В.І. Григоруk, В.Ф. Коваленко, М.В. Петричук та ін. // Вісник Київського університету імені Тараса Шевченка. Серія: Фізико-математичні науки. – 2014 – Вип.4. – С.263-268.
3. Ferrofluid nucleus phase transitions in an external uniform magnetic field / B.M. Tanygin, S.I. Shulyma, V.F. Kovalenko, M.V. Petrychuk // Chinese Physics B. – 2015. – V.24. – №10. – P.104702 (9pages).
4. Magneto-optical extinction trend inversion in ferrofluids / S.I. Shulyma, B.M. Tanygin, V.F. Kovalenko, M.V. Petrychuk // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V.416. – P.141-149.
5. Nanoferrofluid Materials: Advanced Structure Monitoring Using Optical Transmission in a Magnetic Field / S. Shulyma, B. Tanygin, V. Kovalenko, M. Petrychuk // Journal of Nanomaterials.– 2017. – Article ID 7251725. – p. 1-7. URL: <https://doi.org/10.1155/2017/7251725>
6. Особливості формування та трансформування кластерів наночастинок Fe_3O_4 в магнетній рідині під дією довготривалого імпульсу магнетного поля / С.І. Шулима, Б.М. Танигін, В.Ф. Коваленко, М.В. Петричук // Металлофізика и новейшие технологии. – 2017. – Том.39. – №5. – С. 693-708.
7. Investigation of heating of the ferrofluid with large liquid-droplet clusters / V.F. Kovalenko, V.O. Burdeina, M.V. Petrychuk et al. // IX INTERNATIONAL CONFERENCE “ELECTRONICS AND APPLIED PHYSICS” Kyiv 23-26 October 2013. – Ukraine, Kyiv, 2013. – p. 43-44.
8. Ferrofluid aggregates long-range ordering and its antiviral applications / S.I. Shulyma, V.F. Kovalenko, M.V. Petrychuk, B.M. Tanygin // International Conference “Functional Materials” ICFM’2013 Yalta, Haspra, 29 September – 5 October 2013. – Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra, 2013, -p.411.
9. Behavior of magnetic clusters in magnetic liquid upon its cyclic heating and cooling in permanent magnetic field / S.I. Shulyma, V.F. Kovalenko, M.V. Petrychuk, B.M. Tanygin // 6th International Conference PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS Kyiv 23-27 May 2014. – Ukraine, Kyiv, 2014. – p. 195.
10. Ferrofluid aggregates phase transition in the planar magnetic field / S.I. Shulyma, V.F. Kovalenko, B.M. Tanygin et al. // XIV INTERNATIONAL YOUNG SCIENTISTS’ CONFERENCE ON APPLIED PHYSICS Kyiv 11-14 June 2014. – Ukraine, Kyiv, 2014. – p. 53-54.
11. Simulation of phase transition in ferrofluid with magnetic aggregates / S.I. Shulyma, V.F. Kovalenko, B.M. Tanygin, M.V. Petrychuk // XIV INTERNATIONAL YOUNG SCIENTISTS’ CONFERENCE ON APPLIED PHYSICS Kyiv 11-14 June 2014. – Ukraine, Kyiv, 2014. – p. 55-56.

12. Ferrofluid nucleus phase transitions in an external uniform magnetic field / S.I. Shulyma, V.F. Kovalenko, M.V. Petrychuk, B.M. Tanygin // 7th International Conference “PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS” Kyiv 27-30 May 2016. – Ukraine, Kyiv, 2016. – p. 148.
13. Magneto-optical extinction trend inversion in magnetic fluid / S.I. Shulyma, B.M. Tanygin, V.F. Kovalenko et al. // 7th International Conference “PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS” Kyiv 27-30 May 2016. – Ukraine, Kyiv, 2016. – p. 132.
14. Aggregates' formation and transformation features into ferrofluid with different carrier liquid viscosity and under magnetic field influence at T= 300 K / V.V. Voshchinskiy, I.M. Zborovska, V.F. Kovalenko et al. // XVIII INTERNATIONAL YOUNG SCIENTISTS' CONFERENCE ON APPLIED PHYSICS Kyiv 23-27 May 2017. – Ukraine, Kyiv, 2017. – p. 64-65.

АНОТАЦІЯ

Шулима С.І. Кластероутворення в магнітній рідинній системі гас-магнетит. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2017.

Дисертація присвячена дослідженню процесів кластероутворення в магнітних рідинних системах (МРС) гас-магнетит. Головна увага приділяється дослідженню процесів формування та трансформування кластерної структури в класичних і структурованих МРС гас-магнетит під дією імпульсного магнітного поля та температури.

Показано можливість виникнення кластера граничного розміру магнітних наночастинок при зменшенні рівня покриття частинок сурфактантом (олеїною кислотою) у МРС гас-магнетит, обійшовши поверхневе відштовхування між частинками. Встановлено, що зовнішнє магнітне поле призводить до зменшення температури руйнування кластера граничного розміру. Виявлено залежність від передісторії процесу руйнування кластерної структури в структурованій МРС з великими рідинно-крапельними кластерами при її нагріванні в магнітному полі.

На основі часових спектральних залежностей основного (виникає в момент дії магнітного поля) і залишкового (виникає після припинення дії магнітного поля) ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції (ІНОЕ) запропоновано модель, що пояснює особливості формування і трансформування кластерів магнітних наночастинок в класичних МРС. Спектральні залежності ефектів ІНОЕ і результати моделювання дозволили встановити латеральний характер росту кластерів під дією магнітного поля і пояснити особливості руйнування кластерної структури в момент вимкнення магнітного поля в класичних МРС. Досліджено особливості формування кластерів магнітних наночастинок при різній в'язкості рідини-носія та концентрації дисперсної фази φ_V в МРС гас-магнетит. Показано, що для МРС швидкість

кластероутворення під дією імпульсу магнітного поля залежить від в'язкості рідини-носія та концентрації дисперсної фази φ_V .

На основі часових спектральних залежностей основного ефекту ІНОЕ запропоновано метод визначення швидкості росту кластерів магнітних наночастинок в магнітному полі для класичних МЖС і запропоновано методику створення матеріалу нового типу – керованого композитного матеріалу.

Ключові слова: магнітна рідинна система, магнітна наночастинка, кластер магнітних наночастинок, кластероутворення, формування внутрішньої структури, трансформування внутрішньої структури.

АННОТАЦІЯ

Шулыма С.И. Кластерообразование в магнитной жидкостной системе керосин-магнетит. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и молекулярная физика. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2017.

Диссертация посвящена исследованию процессов кластерообразования в магнитных жидкостных системах (МЖС) керосин-магнетит. Главное внимание уделяется исследованию процессов формирования и трансформирования кластерной структуры в классических и структурированных МЖС керосин-магнетит под действием импульсного магнитного поля и температуры.

Показана возможность возникновения кластера предельных размеров магнитных наночастиц при уменьшении уровня покрытия частиц сурфактантом (олеиновой кислотой) в МЖС керосин-магнетит, обойдя поверхностное отталкивание между частицами. Установлено, что внешнее магнитное поле приводит к уменьшению температуры разрушения кластера предельных размеров. Исследована зависимость процесса разрушения кластерной структуры в структурированной МЖС с большими жидкостно-капельными кластерами при ее нагревании в магнитном поле от предыстории.

На основе временных спектральных зависимостей основного (возникает в момент действия магнитного поля) и остаточного (возникает после прекращения действия магнитного поля) эффектов инверсии направления оптической экстинкции (ИНОЭ) предложена модель, объясняющая особенности формирования и трансформирования кластеров магнитных наночастиц в классических МЖС. Спектральные зависимости эффектов ИНОЭ и результаты моделирования позволили установить латеральный характер роста кластеров под действием магнитного поля и объяснить особенности разрушения кластерной структуры в момент выключения магнитного поля в классических МЖС. Исследованы особенности формирования кластеров магнитных наночастиц при различной вязкости жидкости-носителя и концентрации дисперсной фазы в МЖС керосин-магнетит. Показано, что для МЖС скорость кластерообразования под действием импульса магнитного поля зависит от вязкости жидкости-носителя и концентрации дисперсной фазы φ_V .

На основе временных спектральных зависимостей основного эффекта ИНОЭ предложен метод определения скорости роста кластеров магнитных наночастиц в магнитном поле для классических МЖС, а также методика создания материала нового типа – управляемого композитного материала.

Ключевые слова: магнито-жидкостная система, магнитная наночастица, кластер магнитных наночастичек, кластерообразование, формирование внутренней структуры, трансформирование внутренней структуры.

SUMMARY

Shulyma S. Cluster-formation into kerosene-magnetite magnetic liquid system. – Manuscript.

Thesis for Doctor of Philosophy degree (Candidate of Sciences in Physics and Mathematics) by specialty 01.04.14 – thermophysics and molecular physics. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2017.

The thesis is dedicated to the cluster formation processes investigation in kerosene-magnetite based magnetic liquid systems (MLS). The special attention is drawn to the cluster structure formation and transformation investigation in the classical and structured kerosene-magnetite MLS under the influence of pulse magnetic field and temperature.

The structured MLS (with liquid-droplet clusters) manufacturing method has been developed. Depending on the MLS preparation recipe variation (an order of mixing/heating of different components, oleic acid addition rate, etc.), the nanoparticles coating rate k_c can differ. A classical well-stabilized MLS usually has $k_c = 50\%$, which blocks the particles aggregation during durable timeframes, and only larger particles can form clusters (primary clusters). The k_c decreasing can lead to the dense phase (cluster of limiting dimension) formation. It has been shown that at $k_c = 5\%$ cluster of limiting dimension are formed. It is established that an external magnetic field leads to decreasing of cluster's of limiting dimension destruction temperature.

It has been shown that cluster's structure destruction process in the MLS with large liquid-droplet clusters during its heating depends on MLS prehistory. Cluster structure destruction temperature does not depend on external magnetic field magnitude at the initial heating. Whereas magnetic field magnitude increasing leads to decreasing cluster structure destruction temperature at repeated heating-cooling cycles. Such behaviour is related to changes in the internal nanoparticles ordering into such structured MLS.

It was shown that long-term magnetic field pulse application to thin classical MLS layers (~ 100 nm) leads to an emergence of an optical extinction trend inversion (OETI) phenomena. The observed effects OETI occur some time after the magnetic field switching on and switching off. Initial one samples' optical transparency decreasing during a certain time period, and then spontaneous increasing to some value. Two types of OETI phenomena in classical MLS thin layers were investigated: 1) the main effect, that occurs during magnetic field action in the moment τ_1 (OETI-1); 2) the residual effect, that occurs after the magnetic field switching-off in the moment τ_2 (OETI-2). The onset time of OETI-1 depends on the wavelength λ of the probing optical radiation.

The OETI existence is associated with magnetic nanoparticles clusters transformation dynamics (formation or destruction) into MLS under the influence of a magnetic field.

The OETI effect spectral dependencies and simulation results allowed to establish the lateral character of cluster growth under the magnetic field influence and to explain the cluster's structure destruction features at the magnetic field switching-off moment in classical MLS. At a time when the magnetic nanoparticles clusters size D becomes commensurable with the wavelength λ ($D_1 = \alpha\lambda$, where α - some dimensionless coefficient), the optical radiation scattering and absorption effect becomes the maximum (OETI-1 occurrence moment) and then begins to decrease.

Same initial and boundary conditions (magnetic field pulse parameters, dispersed phase volume concentration, carrier liquid viscosity, et. al) correspond to simultaneous growth or decrease of τ_1 and λ .

It was established that the reason OETI-2 appearance is determined by the cluster structure destruction peculiarities after magnetic field switching-off and optical radiation transmission peculiarities of different wavelengths λ for MLS with different dispersed phase concentrations (φ_V).

Magnetic nanoparticles clusters formation features at different carrier-liquid viscosity and φ_V into kerosene-magnetite MLS were studied. It was shown that cluster's formation velocity into MLS under the magnetic field pulse application depends on the carrier-liquid viscosity and the dispersed phase concentration φ_V . It was established that OETI-1 exists only for some φ_V values. OETI-1 is not observed for very dilute samples kerosene-magnetite MLS $\varphi_V \leq 0.3\%$ and for MLS with $\varphi_V > 2\%$.

The OETI-1 spectral dependencies based method for determining magnetic nanoparticles clusters growth rate in classical MLS by the influence the magnetic field was proposed. Also, the technique for the brand new type of material creating was proposed: a controlled composite material.

Keywords: magnetic liquid system, magnetic nanoparticles, magnetic nanoparticles clusters, cluster-formation, internal structure formation, internal structure transformation.