

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ШУЛИМА СЕРГІЙ ІГОРОВИЧ**

УДК 537.63+538.95+544.77

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

01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Шулима С.І.

Науковий керівник:

**Коваленко Валерій Фадейович**  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

Київ – 2017

## АНОТАЦІЯ

**Шулима С.І. Кластероутворення в магнітній рідинній системі гас-магнетит.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.14 «Теплофізика та молекулярна фізика» – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, 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.

У останні роки інтерес до МРС знову збільшився у зв'язку з перспективою нових застосувань: 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 даних рідинних систем, процесів утворення та руйнування кластерів магнітних наночастинок, їх динаміки, трансформації та властивостей.

Процеси кластероутворення можуть бути як оборотні, так і не оборотні. Наявність кластерів в МРС часто є небажаною, проте може мати й різні прикладні застосування.

На сьогодні існує ціла низка робіт з утворення періодичних одно- та двовимірних самоорганізованих структур в МРС, 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). В даній роботі на прикладі МРС гас-магнетит проведено дослідження процесів кластероутворення як в класичних (високостабілізованих), так і в структурованих МРС із застосуванням, зокрема, оптичних методів. Такі дослідження необхідні для фундаментального розуміння властивостей кластерів магнітних наночастинок в МРС: їх морфології (розмірів, форми, структури, просторової орієнтації), швидкості росту та руйнування кластерів тощо. Знання про зміну внутрішньої структури МРС важливі для ефективного практичного застосування МРС в існуючих та нових галузях науки, техніки, медицини.

Як об'єкти дослідження використовувались класичні (високостабілізовані) та структуровані (з великими рідинно-крапельними кластерами) магнітні рідинні системи типу гас-магнетит.

Отримання магнітних наночастинок для МРС проводилося методом хімічного осадження магнетиту із водних розчинів дво- і тривалентного заліза із надлишком луку 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. Дослідження швидкості формування, трансформування та руйнування, а також внутрішньої структури магнітних кластерів в МРС проводились також за допомогою методів оптичної спектроскопії.

Для теоретичного аналізу було використано комп'ютерне моделювання фізичних процесів: метод молекулярної динаміки. Такий метод дозволяв досліджувати процес наближення системи до стану термодинамічної рівноваги.

У роботі описано методику, за допомогою якої створювались експериментальні зразки МРС. Ферофлюїди із наночастинками  $Fe_3O_4$  отримувались методом їх хімічного осадження із водних розчинів  $FeCl_3$  і  $FeSO_4$  при додаванні надлишку аміачної води ( $NH_4OH$ ). Для отримання класичних МРС використовувалась відома з літератури і добре апробована методика, описана в дисертації В.В. Падалки. В дисертації розроблено методику виготовлення структурованої МРС (з рідинно-крапельними кластерами), яка є модифікованим рецептом для отримання класичних МРС.

Початкові умови моделювання вибиралися залежно від потреб конкретної задачі: 1) або щільна упаковка частинок із випадковими напрямками магнітних моментів у наночастинках (моделювання процесів руйнування кластерів в 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 стовпчатих кластерів*.

У роботі представлено експериментальні результати та результати комп'ютерного моделювання 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 в планарному магнітному полі. За допомогою моделювання методом молекулярної динаміки розглянуто особливості руйнування кластера граничного розміру при його нагріванні в магнітному полі.

Отримано експериментальні та теоретичні результати, що дозволяють розширити уявлення про процеси формування, перетворення та руйнування кластерної структури в структурованій МРС та її властивості.

Показано можливість та визначені умови виникнення кластера граничного розміру магнітних наночастинок при зменшенні рівня покриття  $k_c$  частинок сурфактантом (олеїною кислотою) в 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 із меншим діаметром як вважалось раніше, але й для наночастинок менших розмірів (принаймні для  $d = 10$  нм).

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

Встановлено, що в МРС з великими рідинно-крапельними кластерами температура трансформування структурованої МРС в 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.

У дисертаційній роботі наведено експериментальні результати 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.

Було показано, що в шарах класичної МРС гас-магнетит можуть спостерігатися два види ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції (ІНОЕ): основний (ІНОЕ-1), який виникає в момент часу  $\tau_1$  після увімкнення магнітного

поля, і залишковий (ІНОЕ-2), який виникає в моменту часу  $\tau_2$  після вимкнення магнітного поля.

Дослідження залежностей параметрів ІНОЕ від часу, довжини оптичного випромінювання та магнітного поля дозволили зробити важливі висновки та суттєві уточнення механізмів формування та трансформування кластерної структури МРС.

Відомо, що максимальна величина поглинання та розсіювання (екстинкції) оптичного випромінювання в диспергованих системах відбувається на неоднорідностях, розмір яких стає порядку довжини хвилі  $\lambda$  оптичного випромінювання. Таким чином, момент часу  $\tau_1$ , при якому спостерігається ІНОЕ-1, відповідає моменту часу, коли характерний розмір  $D_1$  кластерів магнітних наночастинок у перерізі, поперечному до напрямків магнітного поля та зондуючого оптичного променя, стає порядку довжини хвилі оптичного випромінювання ( $D_1 = \alpha\lambda$ , де  $\alpha$  - деякий безрозмірний коефіцієнт, який залежить від параметрів середовища, в якому відбувається екстинкція оптичного випромінювання).

Досліджено і пояснено причини виникнення виявлених ефектів інверсії оптичної екстинкції і 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 ріст кластерів на деякому етапі кластероутворення має латеральний характер.

Показано, що для МРС швидкість кластероутворення під дією імпульсу магнітного поля залежить від в'язкості рідини-носія та концентрації дисперсної фази ( $\varphi_V$ ). Це проявляється в тому, що ефект інверсії напрямку оптичної екстинкції в МРС залежить від  $\varphi_V$  та існує тільки за деяких значень  $\varphi_V$ : ефекти

інверсії не спостерігаються для дуже розбавлених МРС гас-магнетит  $\varphi_V \leq 0.3\%$  і також для МРС із  $\varphi_V > 2\%$ .

За допомогою моделювання методом молекулярної динаміки було показано, що навіть в однорідному магнітному полі спостерігається латеральне об'єднання стовпчатих кластерів магнітних наночастинок у МРС, що призводить до збільшення їх товщини  $D$  і зменшення їх кількості.

Визначено швидкості латерального росту кластерів магнітних наночастинок у МРС гас-магнетит (при  $\varphi_V = 1.2\%$ ) в магнітному полі. 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 довготривалі властивості. Ці властивості можливо фіксувати, наприклад, методом полімеризації або охолодження МРС. Це може бути застосовано для створення нового типу композитних матеріалів.

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

## SUMMARY

**Shulyma S. Cluster-formation into kerosine-magnetite magnetic liquid system.** – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for a 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, – 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.

Last years increasing interest to MLS is related to their important applications, such as: for controlled drug deliveries in the body, local hyperthermia, neutron capture therapy at the cancer tumours treatment et al. Such perspective MLS applications need more detail internal structure, constitution and stability investigation of magnetic nanoparticles clusters formation, destruction processes, and its (clusters) dynamics, transformation and properties investigation for such liquid system.

The cluster formation processes can be both reversible and not reversible. The clusters presence in MLS is often undesirable, but it can also have various applications.

In recent years, a many works on periodic one- and two-dimensional self-organized structures formation in the MLS have been published. It can be used as a prospective method for the micro- and nanostructured magnets and liquid photonic crystals formation.

Although there is a large number of MLS studies, however cluster formation and transformation peculiarities in these liquid systems under the various external factors (magnetic field, temperature, etc.) influence are not fully investigated. In this paper, on the example of kerosene-magnetite MLS, the cluster formation processes in both classical (high-stabilized) and structured MLS are investigated, in particular, by optical methods using. Such studies are necessary to a fundamental understanding of the magnetic nanoparticles clusters properties in MLS: their morphology (size, shape, structure, spatial orientation), the clusters growth and destruction rate and so on. Knowledge about the MLS internal structure changing is important for the effective

practical MLS application in existing and brand new branches of science, technology, medicine.

As research objects were used the classical (highly-stabilized) and structured (with large liquid-droplet clusters) kerosene-magnetite magnetic liquid systems.

The magnetic nanoparticles for MLS obtaining were carried out by the magnetite chemical precipitation method from the two- and three-valent iron aqueous solutions at alkali excess by the Elmore reaction. The optical microscopy method and the optical extinction measuring method were used to visualize the MLS clusters' structure transformation under the temperature and/or magnetic field changes influences. The magnetic nanoparticles size determination and their distribution were carried out by Scanning Electronic Microscopy method and Dynamic Light Scattering method. Dispersed phase concentration investigation in MLS was carried out by the hydrostatic weighing method. The optical spectroscopy methods were used to study the formation, transformation and destruction rate and the MLS magnetic clusters internal structure.

The molecular dynamics method was used for physical processes theoretical analysis. This method allows investigating the system approaching thermodynamic equilibrium state.

The paper describes a method by which MLS experimental samples were prepared. Ferrofluids with  $Fe_3O_4$  nanoparticles were obtained by their chemical precipitation from  $FeCl_3$  and  $FeSO_4$  aqueous solutions at the excess ammonia water  $NH_4OH$  addition.

A well-known in literature and well-proven technique for the classical MLS obtaining was used. The structured MLS (with liquid-droplet clusters) preparation method was developed in the dissertation. This method was a modified recipe for obtaining classical MLS.

Initial modeling conditions were chosen depending on the specific task needs: 1) dense packing of nanoparticles with random magnetic moments directions (clusters destruction processes modelling in structured MLS at its heating in a

homogeneous magnetic field) – *the cluster of limiting dimension destruction in MLS*;  
 2) random nanoparticles distribution (the cluster structure formation processes simulation in a classical MLS under the homogeneous magnetic field influence) – *the columnar clusters formation*.

The internal structure formation and transformation peculiarities in structured MLS under the cyclic heating and cooling influence are presented in this manuscript. The internal structure transformation ( $h = 100 \mu\text{m}$ ) into kerosene-magnetite MLS thin layers in a planar magnetic field was experimentally investigated. The cluster of limiting dimension destruction features at its heating in a magnetic field was considered by molecular dynamics simulation method.

The experimental and theoretical results, which allow broadening knowledge about cluster structure formation, transformation and destruction processes in the structured MLS and such liquid system properties understanding are obtained.

The possibility and the conditions appearance for magnetic nanoparticles cluster of limiting dimension at decreasing the surfactant (oleic acid) particles coating level  $k_c$  in kerosene-magnetite MLS were investigated. It was previously thought that primary clusters in classical MLS ( $k_c = 50\%$ ) can be formed only for large nanoparticles (with diameter  $d \geq 15 \text{ nm}$ ), but at magnetite nanoparticles coating level  $k_c$  decreasing (for example, at  $k_c = 5\%$ ) clusters may also be formed for nanoparticles with a smaller diameter (at least for  $d = 10 \text{ nm}$ ).

The cluster of limiting dimension destruction temperature dependence on the external magnetic field magnitude (the structured MLS into the classical MLS transformation temperature) is revealed, namely: the magnetic field magnitude increasing leads to the cluster of limiting dimension destruction temperature decreasing.

It has been established that in the MLS with large liquid droplet clusters, the structured MLS into a classical MLS transformation temperature (the cluster structure destruction process under its heating) depends on the pre-history: whether the primary or retry heating-cooling cycle of such MLS is carried out («temperature

hysteresis effect»). This previously unknown effect can be fundamentally important for MLS using in medicine, in particular, at hyperthermia.

In the dissertation work the experimental and the simulation results of the magnetic nanoparticles clusters formation and transformation peculiarities in thin classical MLS layers ( $h = 50, 120$  and  $250 \mu\text{m}$ ) under the action of a long-term magnetic field pulse directed along the normal to the sample's surface are presented.

It was shown, that two type of optical extinction trends inversion (OETI) effects could be observed in classical kerosene-magnetite MLS layers: the main one (OETI-1), which occurs at the time after the magnetic field is turned on  $\tau_1$  and the residual (OETI-2) that occurs at the time after the magnetic field is turned off  $\tau_2$ .

The investigations of the time, the spectral, and under the magnetic field influence dependencies OETI parameters allowed to make important conclusions and significant refinements of the MLS cluster structure formation and transformation mechanisms.

Since it is known that the maximum value absorption and scattering (extinction) optical radiation magnitude in dispersed systems occurs on inhomogeneities, when its size became the order of the optical radiation wavelength  $\lambda$ . Thus, the timestamps at which OETI-1 is observed corresponds to the time when the magnetic nanoparticles' clusters characteristic sizes  $D_1$  in the cross section to the magnetic field and incident probe optical beam directions become the order to the optical radiation wavelength ( $D_1 = \alpha\lambda$ , where  $\alpha$  – certain dimensionless coefficient which depends on the parameters of the medium in which the optical radiation extinction occurs).

The reasons for the optical extinction inversion effects emergence were investigated and explained. Based on this studies, a model that explains dynamics peculiarities of the cluster structure formation, transformation and destruction in classical MLS in external pulsed magnetic field was proposed. In particular, it is

shown that in classical MLS under the external pulsed magnetic field action the cluster growth at a certain stage of the cluster formation has a lateral character.

It is shown that for MLS the cluster formation rate under the magnetic field pulse influence depends on the carrier liquid viscosity and the disperse phase concentration ( $\varphi_V$ ). This is manifested in the fact that the optical extinction trend inversion effect in the MLS depends on  $\varphi_V$  and exists only for some  $\varphi_V$  values: the inversion effects are not observed for very dilute kerosene-magnetite MLS  $\varphi_V \leq 0,3\%$  and also for MLS with  $\varphi_V > 2\%$ .

It was shown by the molecular dynamics simulation that the columnar clusters lateral union in MLS observed even for the homogeneous magnetic field. It leads to the columnar clusters thickness increasing and decreasing such clusters number.

The clusters lateral growth rates in kerosene-magnetite MLS (at  $\varphi_V = 1,2\%$ ) in the magnetic field are determined. Information about the columnar clusters formation rate in the MLS can be used to control MLS parameters: distribution of clusters of different sizes, morphologies, types, structures across the sample volume.

The certain sizes' cluster formation time under the magnetic field influence is sufficient to carry out the necessary technological actions over the MLS, giving it long-lasting properties. These properties may be fixed, for example, by polymerization or cooling of such MLS. This can be applied to create a new type of composite material.

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

### Список публікацій здобувача 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. Григорук, 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 / В.М. Tanygin, S.I. Shulyma, V.F. Kovalenko, M.V. Petrychuk // Chinese Physics B. – 2015. – V.24. – №10. – P.104702 (9 pages).
  4. Magneto-optical extinction trend inversion in ferrofluids / S.I. Shulyma, В.М. 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, В. 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, В.М. 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 // 6<sup>th</sup> 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 // 7<sup>th</sup> 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. // 7<sup>th</sup> 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. // XVII INTERNATIONAL YOUNG SCIENTISTS' CONFERENCE ON APPLIED PHYSICS Kyiv 23-27 May 2017. – Ukraine, Kyiv, 2017. – p. 64-65.

## ЗМІСТ

<b>Перелік умовних позначень.....</b>	<b>18</b>
<b>Вступ.....</b>	<b>19</b>
<b>РОЗДІЛ 1. Кластери магнітних наночастинок у магнітній рідинній системі (Огляд літератури).....</b>	<b>27</b>
1.1. Магнітні рідинні системи як колоїдні розчини магнітних наночастинок.....	27
1.1.1. Основні властивості магнітних рідинних систем .....	27
1.1.2. Моделі магнітних рідинних систем .....	30
1.2. Внутрішньоструктурна перебудова в магнітних рідинних системах.....	35
1.2.1. Методи дослідження внутрішньої структури в магнітних рідинних системах.....	36
1.2.2. Трансформування внутрішньої структури в магнітних рідинних системах .....	37
1.3. Висновки до розділу 1.....	47
<b>РОЗДІЛ 2. Об’єкти та методики експериментальних досліджень та моделювання.....</b>	<b>48</b>
2.1. Особливості технології виготовлення зразків магнітних	

рідинних систем типу гас-магнетит.....	48
2.2. Специфіка методик та техніки дослідження структури магнітних рідинних систем.....	51
2.2.1. Визначення розмірів магнітних наночастинок у магнітних рідинних системах методом скануючої електронної мікроскопії .....	51
2.2.2. Визначення розмірів магнітних наночастинок у магнітних рідинних системах методом динамічного розсіювання світла.....	52
2.2.3. Методика дослідження формування та трансформування кластерної структури в магнітних рідинних системах при їх нагріванні та охолодженні в планарному магнітному полі .....	53
2.2.4. Методика дослідження оптичного пропускання тонких шарів магнітних рідинних систем .....	55
2.2.5. Методика дослідження оптичного поглинання в тонких шарах магнітних рідинних систем .....	57
2.3. Методика моделювання процесів формування та трансформування кластерів у магнітних рідинних системах .....	58
2.3.1. Модель частинок і взаємодій.....	58
2.3.2. Особливості методик дослідження поступального і обертального рухів магнітних наночастинок.....	61
2.3.3. Параметри моделювання.....	62
2.3.4. Модифікована різницева схема для моделювання динаміки магнітних наночастинок у магнітній рідинній системі.....	65

<b>РОЗДІЛ 3. Структурні перетворення в тонких шарах структуро-</b>		
<b>ваних магнітних рідинних систем при їх циклічному</b>		
<b>нагріванні</b>	<b>в</b>	<b>магнітному</b>
<b>полі.....</b>		<b>68</b>
3.1. Трансформування внутрішньої структури в магнітних рідинних		
системах з великими рідинно-крапельними кластерами при їх		
циклічному нагріванні та охолодженні.....		
		<b>68</b>
3.2. Моделювання фазового переходу «щільна фаза–однорідна фаза»		
в тонких шарах магнітних рідинних систем при нагріванні в		
планарному		
		<b>магнітному</b>
<b>полі.....</b>		<b>74</b>
3.2.1. Кластер		
		<b>граничного</b>
<b>розміру.....</b>		<b>74</b>
3.2.2. Фазова діаграма переходу «структурована магнітна рідинна		
система – класична магнітна рідинна система».....		
		<b>79</b>
3.3. Висновки		
	<b>до</b>	<b>розділу</b>
<b>3.....</b>		<b>82</b>
<b>РОЗДІЛ 4. Перебудова кластерної структури в тонких шарах</b>		
<b>класичних магнітних рідинних систем під дією</b>		
<b>імпульсного</b>		<b>магнітного</b>
<b>поля.....</b>		<b>85</b>
4.1. Формування і трансформування кластерної структури в тонких		
шарах класичних магнітних рідинних систем під дією імпульсного		
магнітного поля.....		
		<b>85</b>
4.2. Моделювання процесів формування і трансформування структури		
в тонких шарах класичних магнітних рідинних систем в магніт-		
ному полі.....		
		<b>102</b>

4.3. Перспективи практичного застосування результатів дослідження спектральних залежностей ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції.....	109
4.4. Висновки до розділу 4.....	112
<b>Висновки.....</b>	<b>114</b>
<b>Список використаних джерел.....</b>	<b>116</b>
Додаток 1. <b>Список публікацій здобувача за темою дисертації.....</b>	<b>128</b>
Додаток 2. <b>Апробація результатів дисертації.....</b>	<b>130</b>
Додаток 3. <b>Зміна температури в досліджуваних зразках магнітних рідинних систем під час вимірювання величини оптичного пропускання (ефект розігріву).....</b>	<b>131</b>
Додаток 4. <b>Сумарна динамічна в'язкість <math>\eta_s</math> речовини рідини-носія для різної величини надлишку олеїнової кислоти <math>\varphi_{OA}</math> при <math>T = 300</math> К.....</b>	<b>132</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

ВРКК – великий рідинно-крапельний кластер;

ВСП – внутрішньоструктурна перебудова;

ГК – голкоподібний кластер;

ЖК – жорсткий кластер;

ІНОЕ – інверсія напрямку оптичної екстинції;

МРС – магнітна рідинна система;

ПАР – поверхнево-активна речовина;

РГ – рідина-газ;

РКК – рідинно-крапельний кластер

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Кінець ХХ – початок ХХІ століття пов'язаний з бурхливим розвитком нанофізики – науки, яка досліджує системи з характерним розміром її структурних елементів від одиниць до сотень нанометрів. Такий інтерес до нанорозмірних явищ є, насамперед, наслідком зростання потреб людства у збільшенні густини запису інформації. В останні роки з'являється велика кількість наукових праць, присвячених синтезу нових наноматеріалів та можливості їх практичного застосування в різних сферах людської діяльності (електроніці [1, 2], енергетиці [2-4], медицині і біотехнологіях [5-7] тощо).

Одним із найбільш перспективних об'єктів сучасної нанофізики є монодоменні магнітні наночастинки.

Вони привернули увагу науковців ще на початку ХХ століття при дослідженні доменної структури феромагнетиків [8, 9]. Використання систем на основі таких наночастинок з можливістю просторової зміни орієнтації магнітного моменту дозволить на порядки збільшити щільність запису інформації.

Крім синтезу нових магнітних наноматеріалів в останні роки все більшу увагу знову привертають магнітні рідинні системи (МРС) [10-12] – суспензії магнітних наночастинок у 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, яка поєднує в собі властивості рідин (текучість, в'язкість, поверхневий натяг тощо) та здатність сильно взаємодіяти з магнітним полем [13].

Уперше МРС почали досліджувати ще в середині 60-их років ХХ століття, але на початку нового тисячоліття інтерес до МРС знову збільшився у зв'язку з перспективою нових застосувань: для керованої доставки ліків в організмі [6, 14, 15], для локальної гіпертермії [16, 17] та нейтронозахоплюючої терапії [18] при лікуванні ракових пухлин, для полірування поверхні твердих тіл [19], як програмована маска для літографії [20] тощо. Такі нові перспективні застосування МРС потребують більш детального дослідження внутрішньої будови, структури та стійкості таких рідинних систем.

Для отримання стійких МРС (*класичних МРС*), які зберігають макроскопічну однорідність протягом досить тривалого проміжку часу, що не менше часу проведення досліджень, під впливом зовнішніх сил, проводять їх стабілізацію за допомогою ПАР або за допомогою осаджених на поверхню наночастинок заряджених іонів [21]. Проте кожен магнітний колоїд 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 класичні МРС в них можуть утворюватися кластери магнітних наночастинок: в магнітному [22, 23], електричному [24] полях, під дією оптичного випромінювання [25], при розбавленні ферофлюїду ПАР [26] тощо. Процеси кластероутворення можуть бути як оборотні, так і не оборотні.

Наявність кластерів у МРС є небажаним для більшості прикладних застосувань [10]: для герметизаторів, печатних чорнил, як робоче середовище сепаратора тощо. Проте вони можуть застосовуватись у деяких галузях науки і техніки [19, 27]. В останні роки з'явилася ціла низка робіт щодо утворення періодичних одно- та двовимірних самоорганізованих структур у МРС [12, 28, 29], що може бути використано як дешевий спосіб формування мікро- і наноструктурованих магнетиків та рідких фотонних кристалів [29].

До кінця не з'ясовані особливості формування та трансформування кластерів у МРС під дією різних зовнішніх чинників (магнітного поля,

температури тощо), хоча й існує велика кількість досліджень цих рідинних систем. В даній роботі на прикладі МРС гас-магнетит проведено дослідження процесів кластероутворення як в класичних, так і в структурованих МРС 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 МРС важливі для їх ефективного практичного застосування в існуючих та нових галузях науки, техніки, медицини.

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

Дисертаційна робота була виконана на кафедрі електрофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках державних бюджетних НДР КНУ № 11БФ052-04 «Дослідження ефектів взаємодії електромагнітних та акустичних полів з впорядкованими, наноструктурованими та біологічними системами для створення новітніх технологій», термін виконання 2011 – 2015 рр. (номер держреєстрації 0111U005265) та НДР КНУ № 16БФ052-04 «Дослідження взаємодії електромагнітних, акустичних і магнітних полів з наноструктурованими об'єктами для новітніх біологічних та інформаційних технологій», термін виконання 2016 – 2018 рр. (номер держреєстрації 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 магнітної рідини на прикладі МРС 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 МРС із 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 постійного магнітного поля, орієнтованого нормально до площини досліджуваних тонких шарів (50, 120 та 250 мкм) класичної МРС, 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 МРС типу гас-магнетит.

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

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

**Предмет дослідження** – механізми утворення та трансформування внутрішньої кластерної структури в тонких шарах МРС гас-магнетит під впливом магнітного поля, при зміні температури та в'язкості рідини-носія такої системи.

**Методи дослідження.** Отримання магнітних наночастинок для МРС проводилося методом хімічного осадження магнетиту із водних розчинів дво- і

тривалентного заліза із 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. Дослідження швидкості формування, трансформування та руйнування, а також внутрішньої структури магнітних кластерів у МРС проводилися також за допомогою методів 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 такі:

1. Показано можливість та визначені умови виникнення кластера граничного розміру магнітних наночастинок при зменшенні рівня покриття  $k_c$  частинок сурфактантом (олеїною кислотою) в 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 із меншим діаметром.

2. Виявлено залежність температури руйнування кластера граничного розміру (температуру трансформування структурованої МРС в 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 в класичну МРС (процес руйнування кластерної структури при її нагріванні) залежить від передісторії: від того чи здійснюється первинний або повторний цикл нагрівання-охладження такої МРС («ефект температурного гістерезису»). Цей невідомий раніше ефект може бути принципово важливим при застосуванні МРС в медицині і, зокрема, при гіпертермії.

4. Досліджено і пояснено причини виникнення виявлених ефектів інверсії оптичної екстинкції і 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 ріст 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 ( $\varphi_V$ ). Це проявляється в тому, що ефект інверсії напрямку оптичної екстинкції в МРС залежить від  $\varphi_V$  та існує тільки за деяких значень  $\varphi_V$ : ефекти інверсії не спостерігаються для дуже розбавлених МРС гас-магнетит  $\varphi_V \leq 0.3\%$  і також для МРС із  $\varphi_V > 2\%$ .

6. Визначено швидкості латерального росту 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 напрямків дослідження, обговорення результатів здійснювалась здобувачем спільно з проф. В.Ф. Коваленком, док. фіз.-мат. наук М.В. Петричуком та канд. фіз.-мат. наук Б.М. Танигіним. Досліджувані зразки МРС створювалися автором власноруч. За ініціативи автора та його одноосібної участі було виконано спектральні дослідження оптичного пропускання тонких шарів класичної МРС, а також власноруч проведені експериментальні дослідження з нагрівання структурованих МРС. Експериментальні результати, наведені в дисертації, були отримані дисертантом на власноруч створених та автоматизованих експериментальних установках. Частину результатів (електронно-мікроскопічні зображення МРС, визначення розмірів дисперсної фази в МРС методом динамічного розсіювання, спектри оптичного пропускання у видимому діапазоні та ІЧ-спектри МРС) отримано в ТОВ «НаноМедТех». Усі результати, які наведені в дисертації, були пояснені здобувачем особисто або з його вирішальною участю. Здобувач брав активну участь у проведенні аналітичних та числових розрахунків, побудові моделей для інтерпретації експериментальних даних, обговоренні результатів, написанні та підготовці до друку статей та тез конференцій.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати представлялися і обговорювалися на семінарах кафедри електрофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету

імені Тараса Шевченка, а також 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);

XVII International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (May 23-27, 2017, Kyiv, Ukraine).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 6 наукових статей у фахових наукових вітчизняних і закордонних журналах, а також 8 тез на міжнародних конференціях.

**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.

## РОЗДІЛ 1

### КЛАСТЕРИ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК У МАГНІТНІЙ РІДИННІЙ СИСТЕМІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

#### 1.1. Магнітні рідинні системи як колоїдні розчини магнітних наночастинок

**1.1.1. Основні властивості магнітних рідинних систем.** МРС – це високодисперсний стійкий колоїдний розчин магнітних наночастинок в рідині-носієві [30]: воді, рідких вуглеводнях, кремній- і фторорганічних рідинах тощо. Ця суспензія поєднує в собі властивості рідин (текучість, в'язкість, поверхневий натяг тощо) та здатність сильно взаємодіяти з магнітним полем. Розрізняються два основних види стійкості МРС [30]: седиментаційна та агрегативна. Здатність до осідання наночастинок в полі сил тяжіння або відцентрових сил без об'єднання в кластери називається седиментаційною стійкістю і досягається, як правило, завдяки використанню частинок з діаметром  $\sim 10$  нм [30]. Зменшення кількості частинок в одиничному об'ємі МРС за рахунок взаємного об'єднання частинок між собою характеризує агрегативну стійкість.

Залежно від типу агрегативної стабілізації розрізняють: МРС стабілізовану ПАР [31, 32] (зазвичай, для стабілізації МРС використовують олеїнову кислоту) та іонні МРС [33]. Перший тип МРС – це колоїдний розчин наночастинок, покритих антикоагулянтном або сурфактантом (ПАР), що заважає злипанню наночастинок, а другий – це МРС, в яких стабілізація досягається за рахунок однакового заряду на поверхні різних наночастинок.

Магнітні наночастинки, що використовуються в МРС, як правило, монодоменні, а тому мають постійний магнітний момент. Під дією зовнішнього магнітного поля магнітні моменти впорядковуються. З іншого боку, броунівський рух намагається зруйнувати цей порядок. Розрізняють два основних механізми намагнічування МРС: неслівський та броунівський [21].

Зі зменшенням об'єму магнітовпорядкованого середовища енергія магнітної анізотропії  $KV$  (де  $K$  – константа магнітної анізотропії, а  $V$  – об'єм наночастинки) зменшується і стає співрозмірною з енергією теплового руху  $kT$  для малих монодоменних частинок [34]. Такі частинки носять назву суперпарамагнітних [35], а тип намагнічування – неслівський. Для даного типу намагнічування характерною є спонтанна зміна магнітного моменту під дією теплових флуктуацій відносно кристалічної ґратки частинки [36]. Час релаксації магнітного моменту для неслівського типу намагнічування визначається формулою

$$\tau_N = \tau_0 y^{-1/2} e^y \quad \left( y = \frac{KV}{kT} \right), \quad (1.1)$$

де  $\tau_0$  – час затухання ларморової прецесії, а  $\tau_N$  залежить від  $y$ .

Броунівський тип намагнічування обумовлений обертанням магнітних моментів разом із самими наночастинками відносно рідини-носія. Цей тип намагнічування спостерігається тоді, коли зовнішнє намагнічуюче поле менше ефективного поля анізотропії [21]. Час релаксації магнітного моменту для броунівського типу намагнічування визначається формулою

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{kT}, \quad (1.2)$$

де  $\eta$  – в'язкість рідини-носія.

Для реальних МРС потрібно враховувати обидва типи намагнічування, а час релаксації для реальних ферофлюїдів можна записати як [21]:

$$\tau = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}. \quad (1.3)$$

Якщо не враховувати магнітну взаємодію між монодоменними наночастинками в МРС, то ферофлюїд повинен намагнічуватися як парамагнетик. Закон намагнічування для такої системи описується функцією Ланжевена [36]

$$M = M_0 L\left(\frac{\mu_0 m H}{kT}\right), \quad (1.4)$$

де  $L(x) = \coth(x) - 1/x$  – функція Ланжевена,  $M_0 = \varphi_V M_S$  – намагніченість насичення МРС,  $\varphi_V$  – об’ємна концентрація дисперсної фази в МРС,  $M_S$  – намагніченість насичення магнітної наночастинки,  $m$  – магнітний момент диспергованої наночастинки,  $\mu_0$  – магнітна проникність вакууму,  $H$  – величина зовнішнього магнітного поля.

Для випадку малих полів  $mH/kT \ll 1$  намагніченість можна представити у вигляді [36]

$$M = \chi_0 H, \quad \chi_0 = \frac{nm^2}{3kT}, \quad (1.5)$$

де  $n$  – концентрація наночастинок в МРС.

Для випадку великих полів  $mH/kT \gg 1$  закон намагнічування описується виразом [36]:

$$M = M_0 - \frac{nkT}{H}. \quad (1.6)$$

Висока чутливість властивостей МРС до зовнішнього магнітного поля дозволяє керувати їх поведінкою і використати їх у прикладних цілях. Можливість утримання об’єму МРС за допомогою неоднорідного магнітного поля між валом і корпусом закладена в основу її найпоширеніших застосувань – магніто-рідинних герметизаторів [13]. Такі прилади функціонують вже не одне десятиліття. Проте останнім часом з’явилося багато інших нових можливих прикладних застосувань, які розглянемо більш детально.

В останні роки з'явилася велика кількість робіт, в яких досліджується використання магнітних колоїдів у медицині: для керованої доставки ліків [14], локальної гіпертермії [16] та нейтронозахоплюючої терапії [18] при лікуванні ракових пухлин, для магніто-резонансної томографії [37] тощо. В [38] показано, що на основі МРС можуть бути створені ефективні детектори контролю тиску рідини, що тече по трубі зі сталим діаметром.

Крім того, МРС можуть використовуватись як демпфери, параметрами яких можна керувати за допомогою магнітного поля [19], а також як ефективний полірувальний матеріал для твердих поверхонь [19].

У [20] показано, що МРС можуть бути перспективним матеріалом для фотолітографії. Однією з головних переваг такого використання є автоматичне вирівнювання МРС за попередньо встановленим магнітними маркерами на підкладці.

В останні роки склалась тенденція до використання МРС для створення фотонних кристалів [29, 39]. В основі розробок фотонних кристалів на базі МРС лежить явище просторового впорядкування кластерів. Періодична структура кластерів із системою дефектів може бути використана для створення нового типу хвилеводів [40]. Для зміни напрямку руху хвилі в оптоволокну потрібно використовувати великий радіус вигину волокна. Використання хвилеводів з фотонних кристалів дозволить на порядок зменшити цей радіус.

**1.1.2. Моделі магнітних рідинних систем.** На даний час не існує єдиної моделі, яка б пояснювала поведінку всіх існуючих магнітних колоїдних систем. Розглянемо основні моделі, які описують поведінку реальних МРС.

Історично першою і найпростішою є *одночастинкова модель*, яка використовується для пояснення поведінки сильно розбавлених МРС [36]. У цій моделі МРС розглядається як суспензія сферичних або еліпсоїдальних монодоменних наночастинок, стабілізованих від агрегації ПАР. Частинки перебувають у неперервному тепловому русі, що запобігає їх седиментації. В

даній моделі коагуляція наночастинок за відсутності магнітного поля розглядається як результат дії сил Ван-дер-Ваальса [30]. Вираз для енергії взаємодії двох сферичних частинок однакового діаметру  $d$  (вперше отриманий Гамакером)

$$E_w = -\frac{A_H}{6} \left( \frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right), \quad (1.7)$$

де  $l = 2s/d$ ;  $s$  – відстань між поверхнями сферичних частинок,  $A_H$  – стала Гамакера, яка залежить від діелектричних властивостей частинок та рідини-носія. Стала Гамакера визначає рівень дисперсійних сил у МРС [30].

З (1.7) видно, що при контакті частинок ( $l \rightarrow 0$ ) енергія взаємодії стає нескінченною, що призводить до злипання частинок, а при збільшенні відстані між частинками – енергія притягування зменшується [30].

У сильних магнітних полях монодоменні частинки орієнтуються своїми магнітними моментами вздовж магнітного поля, а енергія магнітної взаємодії двох частинок дорівнює енергії взаємодії точкових магнітних диполів [30]:

$$E_M = -\frac{\pi M_s^2}{9\mu_0} \frac{d^3}{(l+2)^3}. \quad (1.8)$$

Сили Ван-дер-Ваальса та сили магнітної взаємодії – це сили, що зумовлюють притягання частинок, а для існування стійкої до агрегації МРС у ній повинні виникати сили відштовхування між магнітними наночастинками. Для даної моделі такі сили виникають у МРС завдяки взаємодії молекул ПАР, що покривають частинки. Вони називаються силами стеричного відштовхування.

Молекула ПАР складається з полярної частини, що адсорбується на поверхні наночастинки, і хвостової частини, що виконує хаотичний тепловий рух в рідині-носієві. Наближене значення енергії стеричного відштовхування двох сферичних частинок уперше розраховано Розенцвейгом і дорівнює [10]

$$E_R = 2\pi kTd^2 N_S \left[ 2 - \frac{l+2}{q} \ln \frac{1+q}{1+l/2} - \frac{l}{q} \right], \quad (1.9)$$

де  $q = 2\delta/d$ ;  $\delta$  – довжина молекул ПАР, а  $N_S$  – поверхнева щільність адсорбованих молекул ПАР.

Існують дві основні причини стеричного відштовшування [30]:

1. Обмеженість простору, в якому відбувається тепловий рух хвостової частини молекул ПАР. У результаті деформації молекул антикоагулянта на кожній частинці виникає буфер, що перешкоджає злипанню наночастинок.
2. Збільшення тиску в місцях перетину хвостових частин адсорбованих молекул ПАР сусідніх монодоменних частинок.

Характеристики МРС (магнітна сприйнятливність, намагніченість, в'язкість тощо) можуть варіюватися при заміні її складових частин: рідини-носія, монодоменних частинок, типу сурфактанта. Проте, навіть в однакових за складом МРС, може спостерігатися зміна фізичних властивостей при утворенні в них кластерів магнітних наночастинок.

Розрізняють два основні типи МРС [36]: високостабілізований колоїдний розчин монодоменних частинок (класична МРС) і структурована МРС, в якій кластери магнітних наночастинок існують без зовнішнього впливу на такі МРС.

Кластери магнітних наночастинок у класичних МРС можуть утворюватися під дією певних зовнішніх чинників: магнітного [22, 23], електричного [24] полів, під дією оптичного випромінювання [25] тощо. Утворення таких кластерів носить оборотний характер, тобто після припинення дії зовнішнього чинника вони руйнуються.

У структурованих МРС розрізняють два основні типи кластерів: рідинно-крапельні кластери (РКК) – краплі більш концентрованої ніж оточуюча їх МРС, що змінюють свою форму під дією зовнішнього магнітного поля [41, 42], і жорсткі кластери (ЖК), які при вимкненні зовнішнього магнітного поля залишаються намагніченими і зберігають свою форму [13, 27].

У [43] запропоновано *модель фазового переходу «газ-рідина»* для пояснення появи кластерів магнітних наночастинок у МРС. Автори розглядають стан системи, коли монодоменні частинки існують окремо одна від одної як «газ», а стан, коли всі частинки об'єдналися в кластери, прирівнюється до «рідкого стану». В даній моделі вважається, що частинки мають однаковий магнітний момент і можуть розміщуватись тільки у вузлах ґратки на відстані  $l = d + 2\delta$ , а стан, коли всі вузли зайняті, розглядається як «рідкий стан». Повна енергія системи в [43] складається з трьох типів взаємодії:

1) енергії диполь-дипольної взаємодії між частинками [43]

$$E^{dd} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[ \frac{(\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2) - \frac{3}{r^2}(\mathbf{m}_1\mathbf{r})(\mathbf{m}_2\mathbf{r})}{r^3} \right], \quad (1.10)$$

де  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ,  $\mathbf{m}_1$ ,  $\mathbf{m}_2$  і  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  – магнітні моменти і радіус-вектори першої та другої частинки, відповідно;

2) енергії взаємодії зовнішнього магнітного поля з магнітним моментом наночастинки

$$E_Z = -(\mathbf{m}\mathbf{H}); \quad (1.11)$$

3) енергії, обумовленої силами Ван-дер-Ваальса (див. вираз 1.7).

Дана модель дозволила оцінити умови стійкості МРС залежно від концентрації дисперсної фази і величини зовнішнього магнітного поля [43].

Модель, у якій МРС є колоїдним розчином однакових магнітних наночастинок, що знаходяться в пасивній відносно магнітного поля рідині, запропонована в [44]. Кластери в МРС утворюються під дією диполь-дипольної взаємодії, енергія якої має вигляд (1.10), а сили Ван-дер-Ваальса автори не враховують, оскільки вважають незначними. Ця модель використовувалась при дослідженнях початкової стадії кластероутворення у МРС [45], як за відсутності, так і за присутності зовнішнього магнітного поля. В низькоконцентрованих МРС під дією магнітного поля утворюються ланцюжки або лінійні кластери, напрямком яких паралельний до напрямку магнітного поля

[44]. Одним із найбільших недоліків моделей у [43-45] є не врахування полідисперсності реальних наночастинок у МРС, що дозволяє розглядали ці результати тільки якісно.

Усі розглянуті вище моделі, в основному, використовуються для моделювання процесів утворення ЖК. Для теоретичного обґрунтування фізичного механізму утворення РКК використовувалися такі моделі: термодинамічна модель ефективно діючого поля [46] та термодинамічна модель збурення [47-49].

У [46] авторами було сформульовано *термодинамічну модель ефективного діючого поля* для пояснення причин утворення РКК у МРС. У цій моделі розглядається можливість розшарування (за певних критичних значень величини зовнішнього магнітного поля, концентрації монодомених частинок і температури [46]) колоїдного розчину магнітних наночастинок на високо- і низькоконцентровані області, які розглядалися як різні фази. Фізичний механізм розшарування МРС базується на здатності магнітної наночастинок в ансамблі намагнічуватись сильніше (за рахунок взаємного впливу інших частинок), ніж поза ансамблем [46]. У цій моделі вільна енергія одиниці об'єму МРС  $F$  записується з врахуванням ефективного магнітного поля  $\mathbf{H}_E$ , що діє на частинку з магнітним моментом  $\mathbf{m}$ . У [46] ефективне магнітне поле записується як  $\mathbf{H}_E = \mathbf{H} + \mathbf{H}_A$ , де  $\mathbf{H}_A$  – додаток до зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}$ , що описує взаємний вплив магнітних наночастинок і пропорційна намагніченості МРС.

Термодинамічна умова існування стійкого колоїдного розчину визначається нерівністю

$$(\partial\mu/\partial n)_{T,H} > 0, \quad (1.12)$$

де  $\mu = (\partial F/\partial n)_{T,H}$  – хімічний потенціал магнітних наночастинок.

Використовуючи (1.12), в [46] було показано, що в МРС можуть утворюватись РКК за певних значень магнітного поля, температури та

концентрації магнітних наночастинок. Термодинамічна модель ефективного діючого поля вперше якісно вірно пояснила температурну залежність критичного поля розшарування МРС [46]. Проте дана модель передбачає можливість утворення МРС із спонтанною намагніченістю, тобто утворення дальнього орієнтаційного порядку в МРС, що не спостерігається експериментально [50].

У [47, 48] запропоновано використовувати *термодинамічну теорію збурень* для дослідження поведінки МРС у зовнішньому постійному магнітному полі. Цю модель доопрацьовано в [49] для дослідження процесів утворення РКК у МРС. На відміну від [46] в [47] записують вільну енергію Гіббса  $\Phi$  для системи із  $N$  намагнічених сферичних частинок діаметром  $d$ . Енергія попарної взаємодії частинок  $E_{ij}$  може бути записана як  $E_{ij} = E_{ij}^S + E_{ij}^{dd}$ , де  $E_{ij}^S$  – сферичносиметрична частина (сили Ван-дер-Ваальса, іонно-електростатичне відштовхування), а  $E_{ij}^{dd}$  – диполь-дипольна взаємодія магнітних моментів, що має вигляд (1.10). Взаємодія із зовнішнім магнітним полем описується виразом (1.11).

У [49] зроблено спробу врахувати полідисперсність магнітних наночастинок у ферофлюїді. МРС у [49] розглядається як бідисперсне середовище, де діаметр частинок однієї із фракцій  $d_1$  вибирають як середній діаметр розподілу наночастинок у МРС, а інша фракція складається з великих частинок, діаметр яких  $d_2$ . Молярні долі компонент  $\nu_1$  і  $\nu_2$  визначаються з умов співпадіння експериментального значення намагніченості насичення і початкової магнітної сприйнятливості [49]. Умови стійкого існування низько- і висококонцентрованих фаз отримують із рівності хімічних потенціалів обох фракцій  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  і молекул рідини-носія  $\mu_L$  [49], які визначаються з  $\Phi$  (див. [47]). Перехід від модельного монодисперсного до бідисперсного середовища показує, що за кімнатних температур і в реальних за величиною магнітних полях можливе фазове розшарування в МРС.

## **1.2. Внутрішньоструктурна перебудова в магнітних рідинних системах**

Більш детальна систематизація кластерів у МРС (агрегованих або, по-іншому, щільних фаз) визначається класифікацією субструктури таких кластерів (просторовим упорядкуванням і симетрією), яка впливає на термодинамічні властивості. Процеси утворення кластерів магнітних наночастинок з початково однорідної МРС, об'єднання їх у більш складні структури – МРС із РКК [40], стовпчаті агрегати [27], ажурні структури [36, 51], лабіринтні структури [52, 53], одновимірні ланцюжки [54], гексагональні структури [55] тощо [56, 57] та трансформування таких структур у МРС називається внутрішньоструктурною перебудовою (ВСП) або фазовими переходами. Фазові переходи відповідають всім можливим парам цих фаз. ВСП у МРС відбувається, в основному, під дією магнітного [22, 23] та електричного полів [24, 56, 58], хоча можуть відбуватися і під впливом інших чинників: додавання ПАР до концентрованої МРС [26], під дією активуючого оптичного випромінювання [25] тощо, хоча може відбуватися і спонтанне утворення кластерів [54].

**1.2.1. Методи дослідження внутрішньої структури в магнітних рідинних системах.** Процес формування та трансформування внутрішньої структури в МРС можна досліджувати різними методиками: оптичними [25, 59-61], малокутовим розсіюванням нейтронів [62-64], затуханням ультразвуку [65], визначення коефіцієнтів дифузії [66] тощо.

У [66] показано, що визначати лінійні розміри кластерів у МРС можна, вимірюючи коефіцієнти дифузії цих кластерів у різних напрямках відносно напрямку поля. Цей метод дозволяє визначати кількість частинок у кластері в

тих випадках, коли пряме спостереження броунівського рух частинок за допомогою оптичного мікроскопу неможливе [66].

Геометричні розміри кластерів у колоїдному розчині наночастинок можна визначити, вимірюючи значення коефіцієнта затухання ультразвуку, що поширюється в різних напрямках у МРС за різної величини магнітного поля [65]. Метод дослідження затухання ультразвуку дозволяє також визначати об'ємну концентрацію дисперсної фази.

Дослідження розподілу за розмірами диспергованих частинок у МРС дозволяє отримати метод малокутового розсіювання нейтронів [62-64]. За допомогою цього методу для цілого ряду МРС у [64] було отримано таку важливу інформацію як: тип рідини-носія, товщину шару сурфактанта, присутність міцел у МРС. Малокутове розсіювання нейтронів дозволяє також визначати розмір кластерів магнітних наночастинок, що утворюються у ферофлюїді в магнітному полі [64, 67] і без магнітного поля [62-64] та досліджувати стабільність МРС [64].

Поряд із малокутовим розсіюванням нейтронів одними із найпоширеніших методів для дослідження внутрішньої структури в МРС є оптичні методи: метод розсіювання оптичного випромінювання [26, 59, 68], магнітооптичні методи [22, 69], метод дослідження екстинції оптичного випромінювання [25, 61, 70] тощо. Ці методи дозволяють отримувати характеристичні параметри МРС: середній розмір [69] та інші геометричні параметри кластерів наночастинок [59, 71, 72], стійкість ферофлюїду [73] тощо [26].

**1.2.2. Трансформування внутрішньої структури в магнітних рідинних системах.** Досліджувати формування та перебудову внутрішньої структури МРС можна, наприклад, завдяки вивченню різноманітних оптичних ефектів: інверсії напрямку оптичної екстинції (ІНОЕ) [61, 70, 74], дифракції світла [68, 71, 72], зміни прозорості МРС [25, 28, 73], оптичного розсіювання світла [26, 59,

60, 75, 76], оптичного двопроменезаломлення [22], магнітооптичного ефекту Фарадея [77] тощо.

При освітленні тонких шарів (товщиною  $\sim 100$  мкм) МРС у магнітному полі, орієнтованому паралельно до площини шару, спостерігається дифракція оптичного випромінювання [68, 72]. За відсутності зовнішнього магнітного поля або за величини напруженості магнітного поля, менше певного критичного значення, спостерігається [72] слабке аксіально симетричне розсіювання Релея, що свідчить або про відсутність кластерів, або про те, що їх розміри набагато менші довжини хвилі оптичного випромінювання. За величини магнітного поля, вище певного критичного значення, індикатриса розсіювання оптичного випромінювання перестає бути аксіально симетричною, і з'являється інтенсивне розсіювання в площині, перпендикулярній до площини магнітного поля [72]. Це свідчить про утворення кластерів з магнітних наночастинок [72, 75]. Теоретично показано [71], що дифракція світла в тонких шарах МРС є результатом утворення в них періодичної структури кластерів з магнітних наночастинок.

У тонких шарах МРС під дією магнітного [22] та електричного [78] полів може спостерігатись оптичне двопроменезаломлення. З експериментальних результатів встановлено, що причиною появи оптичного двопроменезаломлення є утворення кластерів магнітних наночастинок з початково однорідної класичної МРС [22, 78].

В тонких шарах розбавленої МРС (концентрація дисперсної фази  $< 1\%$ ) спостерігається магнітооптичний ефект Фарадея [69, 77]. Збільшення величини магнітного поля призводить до збільшення величини кута повороту площини поляризації. Цей факт пов'язаний з формуванням ланцюжкових кластерів магнітних наночастинок уздовж напрямку магнітного поля в класичній МРС [77].

Утворення кластерів магнітних наночастинок під дією перпендикулярного [22] та дотичного [73] до площини шару магнітного поля призводить до зменшення оптичної прозорості тонких шарів МРС. У [73]

показано, що вимкнення магнітного поля призводить до відновлення прозорості МРС. Така поведінка пов'язана із оборотним формуванням кластерної структури в МРС.

При освітленні тонких шарів ( $\sim 200$  нм) МРС оптичним випромінюванням видимого ( $\lambda \sim 0,63$  мкм) діапазону, потужність якого (20 мкВт) недостатня для прояву його теплової дії, в цих шарах відбувається поступове ізотропне формування кластерів магнітних наночастинок [25]. Такі кластери складаються із великої кількості ( $\sim 10^7$ ) наночастинок [25]. Поява кластерів викликає зменшення величини оптичної прозорості згаданих шарів. Після вимкнення випромінювання кластерна структура МРС релаксує до початкового «неосвітленого» стану. Вплив слабкого магнітного поля ( $\sim 10$  Е), орієнтованого в площині тонких шарів МРС, призводить до напрямленого вздовж напрямку магнітного поля росту кластерів магнітних наночастинок і викликає зміни оптичної прозорості такої МРС. Такий ріст кластерів спостерігається протягом часу  $\sim 60$  с.

Метод розсіювання оптичного випромінювання дозволяє точно отримувати дані про розміри і форму частинок та їх кластерів у колоїдних системах [26]. Величина інтенсивності розсіяного оптичного випромінювання залежить від орієнтації його вектора поляризації відносно прикладеного магнітного поля. Це використовується для визначення розмірів кластерів у МРС [79].

У [75] показано, що процес утворення періодичної кластерної структури в однорідній класичній МРС у магнітному полі має два режими: 1) швидкий режим утворення ланцюжків магнітних частинок (товщиною в одну наночастинку) уздовж напрямку магнітного поля в початково однорідній МРС; 2) повільний режим формування товстих кластерів за рахунок об'єднання сусідніх одночастинкових ланцюжків. Така ВСП проявляється в зміні просторового розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання, що дозволяє однозначно визначати стан структури в МРС [75].

У [26] було показано, що при розбавленні класичної МРС чистою рідиною-носієм спостерігалися ЖК, тоді як в інших роботах при такому розбавленні класичних МРС [80] кластери взагалі не утворюювалися.

При додаванні до класичної МРС системи типу гас-магнетит чистого гасу в МРС формувалися ЖК розміром  $\sim 1$  мкм [26], які об'єднувалися в ланцюжки під дією зовнішнього магнітного поля та розпадалися при вимкненні поля [26]. Поява і розпад таких ЖК призводить, відповідно, до появи і зникнення анізотропного розсіювання в тонких шарах (товщиною  $\sim 100$  мкм) МРС [26].

У деяких роботах повідомлялося про те, що додавання надлишку розчину ПАР в рідині-носієві до класичної МРС призводить до формування в ній РКК [26]. Утворення таких кластерів може бути пов'язано з появою осмотичних сил надлишку ПАР, тобто з явищем виштовхувальної флокуляції [81].

У тонких шарах (товщинами  $\sim 20$  мкм [59] та  $\sim 100$  мкм [82]) МРС із РКК спостерігалось анізотропне розсіювання оптичного випромінювання, яке носило пороговий характер [26]. Величина магнітного поля, при якому виникає анізотропне розсіювання, відповідає пороговому значенню магнітного поля  $H_1^{cr}$ . За цієї величини магнітного поля стрибкоподібно відбувається сильне видовження РКК (від слабо витягнутих еліпсоїдів до голкоподібних кластерів) [41]. Величина  $H_1^{cr}$  зростає зі збільшенням концентрації ПАР [26]. При зменшенні магнітного поля перехід від сильно витягнутих голкоподібних кластерів (ГК) до слабо витягнутих еліпсоїдів відбувається при полі  $H_2^{cr}$ , значення якого менше, ніж  $H_1^{cr}$  [41].

З іншого боку було показано, що кластери в МРС не утворюються при розбавленні класичної МРС розчином ПАР в рідині-носієві, якщо концентрація ПАР залишається сталою [83].

Якщо можливість видовження РКК обмежена розміром контейнеру (капіляру) з МРС, то при  $H_1^{cr}$  кінці кластерів стають сплюсненими стінками капіляру [84], а при значеннях напруженості магнітного поля, вище певного

критичного значення, торці таких кластерів розщеплюються [84]. Величина розщеплення торців залежить від величини поверхневого натягу РКК  $\sigma$  і збільшується зі збільшенням напруженості магнітного поля, а при досягненні наступного критичного значення РКК розривається. При  $\sigma > 3 \cdot 10^{-3} \text{ ерг/см}^2$  [84] не спостерігається розщеплення торців таких кластерів, а РКК розтягується вздовж осі капіляру у вигляді тонкої плівки. Проте різке ввімкнення магнітного поля може розірвати таку тонку плівку [84].

Збільшення концентрації ПАР призводить до збільшення розмірів РКК, що, в свою чергу, призводить до збільшення інтенсивності розсіяного випромінювання [26]. Подальше збільшення концентрації ПАР ( $\varphi_{\text{ОА}} > \sim 10\%$ ) в МРС призводить до зменшення величини інтенсивності розсіяного випромінювання. Така поведінка пов'язана зі зменшенням коефіцієнта поверхневого натягу РКК [26].

Додавання надлишку суміші чистої ПАР і мінерального масла до класичної МРС призводило до утворення в ній ЖК із незначною несферичністю форми (відношення осей від 1,05 до 2) [60], які під дією коротких імпульсів магнітного поля ( $\sim 5$  с) змінювали свою орієнтацію відносно поля. Це, в свою чергу, проявлялося в різкій зміні величини інтенсивності розсіяного випромінювання. Тривала дія (більше 20 с) магнітного поля на такі МРС призводить до утворення «рихлих» кластерів, що швидко осідають у полі сили тяжіння [60].

РКК можуть утворюватись із класичної МР при її охолодженні нижче певної критичної температури, величина якої залежала від концентрації дисперсної фази в МРС [85]. РКК можуть утворюватись у класичній МРС під дією постійного магнітного поля вище певного критичного значення [46, 86], величина якого залежить від концентрації та рівня дисперсності магнітних наночастинок [86]. Поява таких кластерів призводить до збільшення величини розсіяного випромінювання.

Під дією змінного магнітного поля відбуваються коливання форми РКК [87, 88]. Частота вимушених коливань таких кластерів відповідає подвійній частоті зовнішнього поля, а фаза відстає від фази зовнішнього поля. Режим коливань форми РКК залежить від амплітуди  $H_0$  та частоти  $f_0$  зовнішнього магнітного поля, а також від концентрації надлишку ПАР [88].

При  $f_0 < 1$  Гц і  $H_0 < H_1^{cr}$  відбуваються малі коливання форми кластерів у МРС, а їх форма змінюється від сфероїда до слабо деформованого еліпсоїда. Для зразків із малою концентрацією надлишку ПАР ( $\varphi_{OA} \sim 2\%$ ) при  $f_0 < 0,1$  Гц і  $H_0 \geq H_1^{cr}$  вимушені коливання стають великими, а форма змінюється від сильно витягнутої до сферичної [87, 88]. Для зразків із великою концентрацією надлишку ПАР ( $\varphi_{OA} \geq 5\%$ ) відновлення сферичної форми при  $H_0 \geq H_1^{cr}$  відбувається при  $f_0 \leq 0,01$  Гц. Збільшення частоти змінного магнітного поля вище певного граничного значення, яке для різних зразків МРС і різних режимів коливань форми кластера відрізняється, призводить до того, що сферична форма РКК при коливаннях не відновлюється [87, 88].

При частотах зовнішнього змінного магнітного поля  $f_0 > 1$  Гц форма РКК не змінюється, а при  $f_0 > 10$  Гц ці кластери ведуть себе так само як і в постійному магнітному полі [87, 88]. Для величини зовнішнього магнітного поля  $H_0 \gg H_1^{cr}$  сильно видовжені РКК об'єднуються в більші кластери, а рідина втрачає свій дисперсійний склад. При  $f_0 > 10$  Гц і сталому значенні амплітуди магнітного поля видовження РКК зменшується зі збільшенням частоти поля [87].

Утворення і ріст кластерів магнітних наночастинок у деяких МРС системах (стабілізованих олеїною кислотою [61, 89] або іонних МРС [70, 74]) призводить до появи ефекту ІНОЕ. Це явище спостерігається при дії магнітного [61, 70, 74] та електричного полів [89] на зразки МРС. Явище ІНОЕ полягає у зменшенні оптичного пропускання зразків МРС відразу після ввімкнення

зовнішніх полів і подальшого зростання оптичного пропускання ще до припинення дії цих полів.

У [70, 74] причиною появи ІНОЕ автори вважали наявність градієнтного магнітного поля, що втягує ланцюжки наночастинки в центральну область зразка. Для пояснення цього ефекту в [70, 74] було запропоновано модель взаємодії магнітних частинок у магнітному полі, основні твердження якої наведені нижче.

У досліджуваних зразках створюється висококонцентрована область, через яку не проходить оптичне випромінювання і, таким чином, фотодетектор знаходиться в області геометричної тіні. В цей момент величина екстинкції оптичного випромінювання набуває свого максимального значення. Подальше збільшення інтенсивності випромінювання, що пройшло крізь досліджувані зразки, пов'язане із розштовхуванням ланцюжків магнітних наночастинок, і частина оптичного випромінювання починає потрапляти на фотодетектор [70].

У [90] показано, що при циклічному нагріванні і охолодженні відбувається оборотне трансформування структури МРС. У шарі МРС із періодичною структурою кластерів, які утворені під дією нормального до площини шару магнітного поля, при досягненні критичного значення температури відбувається руйнування кластерної структури. Подальше охолодження в магнітному полі призводить до відновлення періодичної структури стовпчатих кластерів.

У [91] збільшення екстинкції шару МРС пояснюється утворенням одночастинкових ланцюжків магнітних частинок уздовж напрямку магнітного поля в початково однорідній МРС. Досягнення мінімального значення оптичного пропускання пов'язане з об'єднанням усіх частинок у такі ланцюжкові кластери. Формування товстих стовпчатих кластерів за рахунок об'єднання сусідніх ланцюжків призводить до збільшення простору, де оптичне випромінювання не поглинається і не розсіюється. В [91] ефект ІНОЕ спостерігався тільки за певних критичних значень магнітного поля.

У роботі [61] показано, що поява ІНОЕ проявляється тільки МРС із РКК. Під дією магнітного поля такі кластери об'єднуються і витягуються вздовж нього. При повільному зменшенні величини напруженості магнітного поля до нуля РКК стягуються в сферичні краплі ( $d_{cl} \sim 5$  мкм), які поступово розпадаються на менші РКК. При швидкому вимкненні поля витягнуті РКК розриваються на ряд сферичних [61]. У інших роботах з дослідження ІНОЕ в МРС [70, 74, 89] РКК не спостерігались.

У магнітному полі, орієнтованому вздовж нормалі до площини тонких шарів ( $\sim 5$  мкм [92] і  $\sim 20$  мкм [93]) класичної МРС [92, 93] або МРС з РКК [82], може утворитись гексагональна двовимірна періодична структура кластерів (доменів із сталою концентрацією магнітних наночастинок [93]). Під дією наростаючого магнітного поля спочатку утворюється неупорядковані циліндричні ЖК, які за певного критичного значення магнітного поля трансформуються у двовимірні періодичні структури [93]. Період такої структури залежить від зовнішніх чинників і внутрішніх характеристичних параметрів: зменшується при збільшенні величини напруженості магнітного поля [82, 92], швидкості наростання магнітного поля ( $dH/dt$ ) [92] і концентрації дисперсної фази [92], збільшується зі збільшенням температури рідинної системи і товщини шару МРС [92].

Під дією магнітного поля, орієнтованого вздовж нормалі до товстих шарів ( $> 20$  мкм) МРС, утворюється багаторівнева система шарів з локалізованими в них доменами магнітних наночастинок. Діаметр цих доменів обернено пропорційний глибині їх локалізації і змінюється від 5 до 1.5 мкм при зміні їх локалізації від 0 до 120 мкм [94].

Під дією магнітного [53, 95, 96] або електричного [56, 58] полів, а також при їх спільній дії [56, 58], у МРС із РКК може з'являється нестійкість відносно вигину таких кластерів. Форма РКК залежить від величини магнітного поля [53, 95, 96] і швидкості його установлення [53, 95, 96], а також від розмірів таких кластерів [53]. За певних критичних значень магнітного поля і швидкості його

наростання  $(dH/dt)$  [53, 95, 96] в МРС із РКК (залежно від розміру  $d_{cl}$  такого РКК [53]) утворюється «гантелеподібна» або «розгалужена» кластерна структура [53, 95, 96]. Подальше збільшення величини зовнішнього магнітного поля призводить до трансформування «гантелеподібної» або «розгалуженої» структури в лабіринтну [95, 96]. «Розгалужена» структура формується в МРС, коли енергія індукованої диполь-дипольної взаємодії більша за енергію поверхневого натягу РКК. У іншому випадку утворюється «гантелеподібна» структура [96].

При розмірах РКК, менших певного критичного ( $d_{cl}^{cr}$ ), в МРС утворюється «гантелеподібна» структура, тоді як при  $d_{cl} > d_{cl}^{cr}$  – «розгалужена» структура. Критичний розмір  $d_{cl}^{cr}$  кластера залежить від швидкості наростання магнітного поля [53] і дорівнює  $d_{cl}^{cr} \approx (dH/dt)^p$ , де  $p \sim -0,14$ . Для квазістатичної/не квазістатичної зміни магнітного поля, тобто малих/великих значень  $(dH/dt)$ , енергія індукованої диполь-дипольної взаємодії менша/більша за енергію поверхневого натягу РКК, що призводить до утворення «гантелеподібної»/«розгалуженої» структури [53].

У шарі однорідної МРС під дією однорідного постійного електричного поля, орієнтованого ортогонально/нормально до напрямку сили тяжіння, утворюються сферичні/смугові РКК, які при подальшому збільшенні величини напруженості поля трансформуються в лабіринтну структуру [56]. Прикладаючи зовнішнє постійне магнітне поле до таких МРС, можна змінювати період цієї структури [56]. При досягненні певного критичного значення електричного поля така структура руйнується.

Прикладання змінного електричного поля з частотою в межах від 20 Гц до 200 Гц до МРС із РКК призводить до появи гексагональної структури (комірок Бенара) за певного критичного значення напруженості електричного поля [56]. Збільшення частоти поля до  $f_0 = 21$  кГц призводить до формування лабіринтної

структури, а подальше зростання  $f_0$  призводить до трансформування такої структури у впорядковану сітку сферичних РКК [56]. Під дією нормального до шару МРС постійного магнітного поля лабіринтна структура/впорядкована структура РКК трансформується в гексагональну/лабіринтну структуру [56].

Фазовий перехід між структурованими МРС і класичними МРС був названий фазовим переходом типу «рідина-газ» (РГ) [97]. Існують протиріччя між різними результатами по фазових переходах типу РГ [97]: у той час як існування в МРС фазового переходу типу РГ передбачається деякими теоріями [43, 49, 98-100] і спостерігається в деяких експериментах [101], при комп'ютерному моделюванні (наприклад, [102]) не існує можливості такого фазового переходу або фазова діаграма не співпадає з очікуваними результатами [97]. Встановлено, що модель ефективного діючого поля і термодинамічна теорія збурень не використовуються у випадку великої константи зв'язку та/або великих концентрацій наночастинок у МРС [103].

У МРС, навіть за відсутності магнітного поля, можуть формуватись кластери магнітних наночастинок (первинні кластери [54]). Руйнування складної кластерної структури в МРС не може бути пояснено в рамках теорій, які розглядають МРС як суцільне середовище окремих частинок (одночастинкових моделей). Ці теорії [43, 46, 47, 49, 99, 100, 104, 105] повинні бути доповнені припущеннями, які дозволяють створення в МРС структур із замкненим магнітним потоком. У цих моделях використовуються такі спрощення: розгляд взаємодії найближчих сусідів [98], наближення ізотропного потенціалу [105], розгляд диполь-дипольної взаємодії як збурення [49], розгляд дуже розбавленої фази [106], нульове або нескінченне значення зовнішнього магнітного поля [98] тощо. Деякі з цих моделей [105] базуються на статистичному усередненні за всіма можливими парними орієнтаціями магнітних моментів. Ця модель передбачає рівномірний статистичний розподіл взаємних позицій частинок, яка виправдана тільки у випадку високої температури МРС з невеликою кореляцією орієнтацій магнітних моментів [100]

або для досить розбавленої МРС [49]. Співпадіння з експериментом, що показано для випадку досить розбавленої фази, проявляється тільки для випадку седиментаційного фазового переходу на відміну від руйнування щільної фази [104].

Огляд та порівняння результатів досліджень таких фазових переходів у теоретичних, експериментальних і роботах з числового моделювання проведено в [98]. Ідеалізовані одночастинкові моделі МРС розглядають фазовий перехід як Ван-дер-Ваальсовий перехід типу РГ для ансамблю окремих частинок. Це припущення приводить до проблем узгодження теорії і експерименту [98]. Будь-які гетерогенні кластери (наприклад, одномірні ланцюжки або кільцеподібні структури) не розглядаються в таких моделях. Детальне вивчення рівноважної внутрішньої структури кластерів у МРС показує набагато більш широкий спектр можливих структур [54, 107]. Термодинамічна стабільність кластерів (агрегованих структур) у МРС призводить до появи зазору між гілками «бінодалі» через співіснування щільної і розрідженої фаз [98].

Відповідно до [98], існуючі методи моделювання [103, 106, 108] передбачають, в основному, агрегати у формі лінійних ланцюгів. Фазовий перехід між масивною щільною фазою [54] і розведеною суперпарамагнітною фазою не достатньо вивчений. В реальних полідисперсних МРС можливі комплексні фазові переходи і співіснування різних фаз [49, 98].

### **1.3. Висновки до розділу 1**

Таким чином, не зважаючи на наявність великої кількості робіт з дослідження МРС і процесів формування та трансформування кластерної структури в них, а також більш складних утворень (лабіринтної та гексагональної структур), на даний момент не існує однозначного та повного пояснення причин утворення і перебудови кластерної структури МРС. Крім

того, в літературі недостатньо результатів з моделювання процесів формування та трансформування внутрішньої структури в МРС. Недостатньо повно були використані можливості оптичних методів досліджень процесів кластероутворення в МРС у зовнішньому магнітному полі.

Враховуючи, що утворення та трансформування кластерів магнітних наночастинок у МРС призводить до кардинальних змін її фізичних властивостей, предметом досліджень може бути використання фізичних (наприклад, оптичних) властивостей МРС для контролю її внутрішньої структури. Це відкриває нові можливості для розширення вже існуючих та створення нових напрямів прикладних застосувань МРС.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

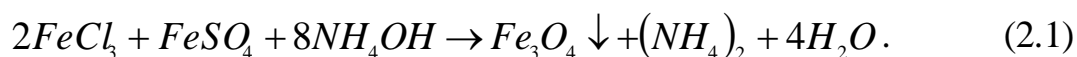
#### 2.1. Особливості технології виготовлення зразків магнітних рідинних систем

Об'єктом дослідження даної дисертаційної роботи були МРС типу гас-магнетит. Такі МРС є колоїдними розчинами однодомених наночастинок магнетиту  $Fe_3O_4$  у гасі. Вибір таких об'єктів дослідження був обумовлений їх високою стабільністю.

Магнетит має структуру типу оберненої шпинелі. В такій структурі відносно великі іони  $O^{2-}$  утворюють гранецентровану кубічну ґратку з тетраедричними та октаедричними пустотами, у вузлах яких містяться, відповідно, іони  $Fe^{3+}$  та обидва іони  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  [109]. У кубічній кристалічній ґратці шпинелі міститься 8 формульних одиниць  $Fe_3O_4$ . Густина магнетиту складає  $\rho_{\text{магн}} = 5,21 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Як рідина-носій у роботі використовувався авіаційний гас з густиною  $\rho_2 = 0,79 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а як антикоагулянт – олеїнова кислота  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$  з густиною  $\rho_{OA} = 0,895 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> (при температурі  $T = 293$  К). Ефективна довжина молекули олеїнової кислоти, що покриває наночастинку магнетиту, складає  $\delta = 2$  нм.

Рецепт для отримання МРС був взятий з роботи [110] з деякими модифікаціями. Магнітні колоїди із наночастинками  $Fe_3O_4$  отримувались методом їх хімічного осадження із водних розчинів  $FeCl_3$  і  $FeSO_4$  при додаванні надлишку аміачної води ( $NH_4OH$ ) за реакцією Елмора [32]:



Хлористе залізо  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  27 г (марки «ЧДА») розчиняли в 250 мл дистильованої води та 15 г  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (марки «ЧДА») розчиняли в 250 мл дистильованої води. Після цього обидва отримані розчини спочатку роздільно фільтрувалися за кімнатної температури, а потім змішувались. Далі 125 г 25%-ного розчину аміаку (марки «ЧДА») розчиняли в 250 мл дистильованої води і повільно (протягом 5 хвилин) добавляли в суміш розчинів дво- і тривалентного заліза. Утворений чорний осад (наночастинки магнетиту) відмивався від водорозчинних солей 5 разів. Подальший процес приготування МРС залежав від її кінцевої внутрішньої структури.

Для отримання стійкого колоїдного розчину магнітних наночастинок (класичної МРС) водна суспензія магнетиту нагрівалась до температури 343 К і витримувалась за цієї температури протягом 40 хвилин. При інтенсивному перемішуванні протягом 30 хвилин до нагрітої суспензії додавалось 15 мл ПАР (олеїнової кислоти марки «Ч»). Після цього в утворений розчин додавали 75 мл авіаційного гасу (марки ТС-1) і залишали відстоюватись протягом 2 годин. У результаті виконаних операцій суспензія розділилась на три шари: осад наночастинок магнетиту на дні посудини, матковий розчин на поверхні розчину і шар води між цими двома шарами. Два верхні шари зливались, а темний осад промивався 5 разів дистильованою водою. Після цього в утворений розчин додавалось 2,5 мл олеїнової кислоти і 25 мл гасу, а вода, що залишалась у розчині, випаровувалась протягом 1 години [110].

Для отримання структурованої МРС (МРС з РКК) утворений чорний осад нагрівали до температури 343 К і відразу додавали до нього 15 мл олеїнової кислоти і 75 мл авіаційного гасу. Після цього суспензію продовжували нагрівати протягом 10 хвилин, періодично перемішуючи. Утворена суміш відстоювалась протягом 2 годин, а потім переливалась в іншу посудину. Після відстоювання утворена суспензія розділялась на три шари: осад темного кольору, верхній шар

надлишку олеїнової кислоти і шар води між цими двома шарами. Два верхні шари зливались, а нижній шар промивався дистильованою водою 5 разів і до нього додавалось 2,5 мл олеїнової кислоти та 25 мл гасу. Нагриваючи суміш до температури 343 К і періодично перемішуючи її протягом 2 годин, із утвореної суспензії випаровували надлишок води. Після цього утворена суміш повторно розділялась на три шари. Верхня фаза являла собою МРС із РКК, а нижня – осад наночастинок магнетиту. Середній розмір РКК у верхній фазі складав ~ 1 мкм.

Величину об'ємної концентрації  $\varphi_V$  наночастинок  $Fe_3O_4$  в МРС обраховували, використовуючи вираз [110]

$$\varphi_V = \frac{\rho_{MPC} - \rho_2}{\rho_{магн} - \rho_2} \cdot 100\% , \quad (2.2)$$

де  $\rho_{MPC}$  – густина магнітної рідини.

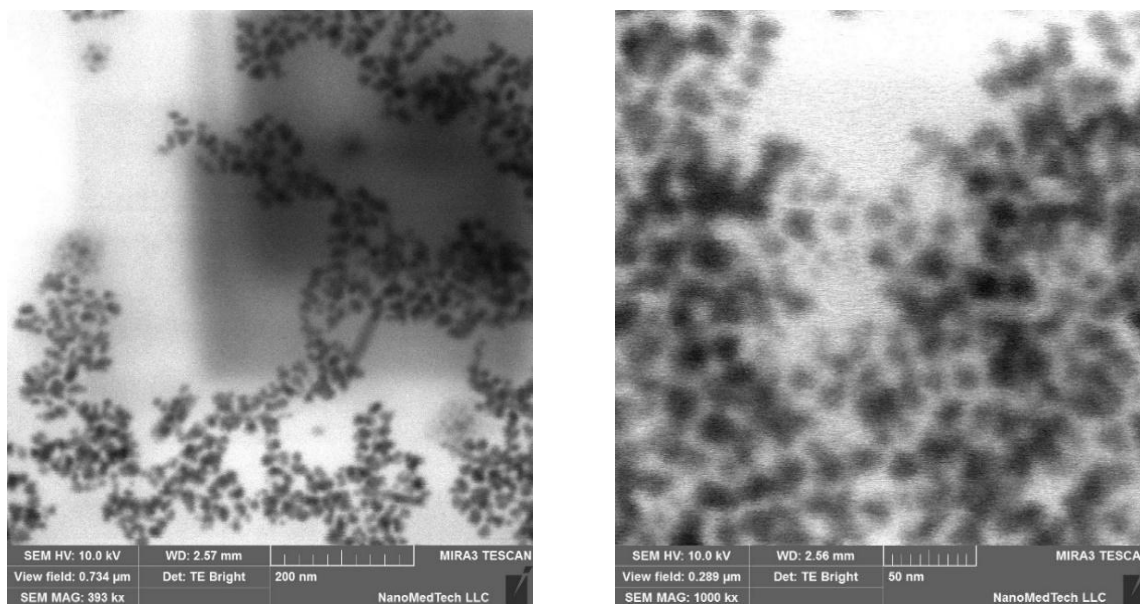
Концентрація частинок магнетиту в МРС із РКК складала  $\varphi_V \sim 1,2\%$ , а для класичної МРС  $\varphi_V = 12\%$ . Зменшення  $\varphi_V$  досягалося шляхом розбавлення МРС певним об'ємом гасу. Для ідентичності початкових умов вся класична МРС розбавлялась відповідним об'ємом гасу до тих пір, поки концентрація дисперсної фази не ставала такою, щодорівнює  $\varphi_V = 1,2\%$ . Таким чином, у першому і другому випадку отримували МРС з густиною  $\rho_{MPC} = 0,84 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Для отримання досліджуваних зразків із  $\varphi_V < 1,2\%$  вихідна МРС ( $\varphi_V = 1,2\%$ ) розбавлялась відповідною кількістю гасу, а збільшення концентрації дисперсної фази (для отримання зразків із  $\varphi_V > 1,2\%$ ) досягалося шляхом випаровуванням гасу при  $T = 333$  К.

Для дослідження структурних перетворень було виготовлено скляні резервуари (контейнери) різної товщини. Ці контейнери були утворені на поверхні предметного скла і зверху були обмежені покрівельним склом. У роботі використовувалися резервуари з товщинами: 50; 100; 120 та 250 мкм; і діаметрами: 13 мм.

## 2.2. Специфіка методик та техніки дослідження структури магнітних рідинних систем

**2.2.1. Визначення розмірів магнітних наночастинок у магнітних рідинних системах методом скануючої електронної мікроскопії.** В класичних МРС діаметр магнітних наночастинок складає  $\sim 10$  нм, тому візуальне спостереження внутрішньої структури такої рідини за допомогою оптичного мікроскопа неможливе. Для визначення середнього діаметру і розподілу наночастинок за розмірами було проведено дослідження класичної МРС за допомогою електронного скануючого мікроскопа Tescan Mira 3 LMU в просвічуючому режимі. Просторова роздільна здатність мікроскопа в цих дослідках складала  $\sim 1$  нм, а величина максимального збільшення досягала 1000000 разів. На рис. 2.1 представлено зображення структури класичної МРС для різних величин збільшення.



(a)

(б)

Рис.2.1. Зображення внутрішньої структури класичної МРС за різних величин збільшення електронного скануючого мікроскопа: а) 393000 разів; б) 1000000 разів

За даними електронної мікроскопії було побудовано залежність відносної концентрації  $c$  наночастинок у MPC від діаметру цих частинок  $d$  (рис. 2.2). Було отримано середнє значення діаметру наночастинок  $\bar{d} = 11,5$  нм. Середній діаметр наночастинок, покритих шаром олеїнової кислоти, (гідродинамічний діаметр частинок) складав  $\bar{d}_i = 15,4$  нм. Отриманні результати співпадають із [110], де також отримували наночастинки магнетиту за реакцією Елмора.

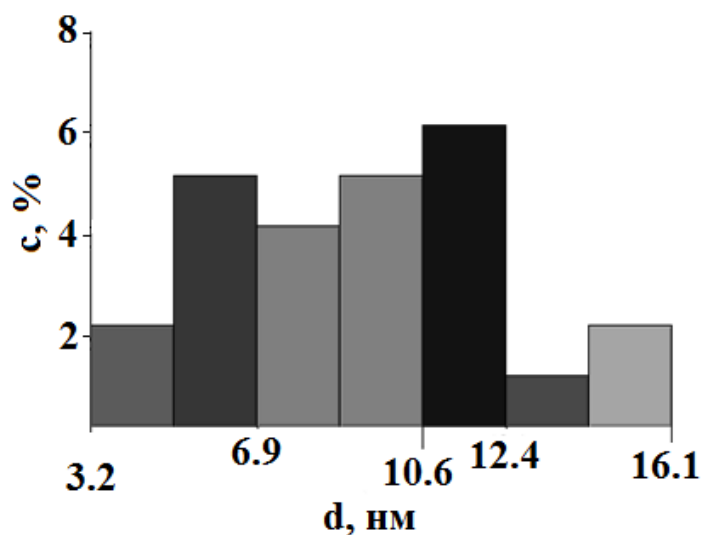


Рис.2.2. Залежність відносної концентрації  $c$  наночастинок у класичній MPC від діаметру наночастинок  $d$

**2.2.2. Визначення розмірів магнітних наночастинок у магнітних рідинних системах методом динамічного розсіювання світла.** Визначення розмірів наночастинок у класичній MPC здійснювалося також методом динамічного розсіювання світла за допомогою вимірювача розмірів частинок Malvern Zeta Sizer ZS. Середній гідродинамічний діаметр наночастинок за даними вимірами складав:  $\bar{d}_i = 16,9$  нм. Таке розходження між електронною мікроскопією і методом динамічного розсіювання пояснюється тим, що відносно великі частинки ( $\sim 20$  нм) сповільнюють рух інших частинок (своїм полем диполь-дипольних сил), тому для методу динамічного розсіювання таке сповільнення трактується як рух більш великих частинок. Тому для дослідження

розмірів наночастинок у МРС більш точним є використання електронної мікроскопії.

**2.2.3. Методика дослідження формування та трансформування кластерної структури в магнітних рідинних системах при їх нагріванні та охолодженні в планарному магнітному полі.** Для дослідження МРС, в яких присутні кластери магнітних наночастинок з характерним розміром  $\geq \lambda/2$ , можна використовувати оптичний мікроскоп. Експериментальну установку для візуального спостереження трансформування внутрішньої структури МРС при її нагріванні у планарному магнітному полі наведено на рис. 2.3.

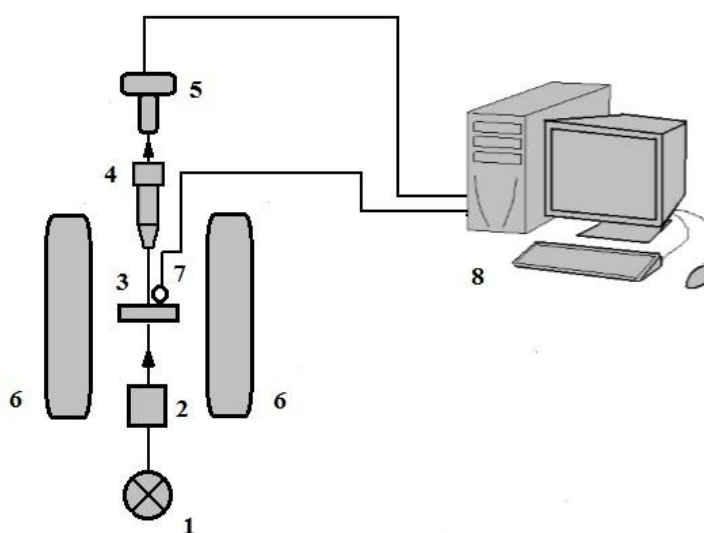


Рис.2.3. Схема установка для візуального спостереження кластерів у тонких шарах МРС: освітлювач (1), конденсор (2), контейнер з МРС (3), мікроскоп (4), CMOS USB-камера (5), електромагніт (6), датчик температури HEL-776 (7) і персональний комп'ютер (8)

Оптичне випромінювання від лампочки освітлювача (1) через конденсор (2) направлялось на контейнер із досліджуваною МРС (3). Контейнери представляли собою резервуар, утворений, з одного боку, підкладкою з

покритого прозорим електропровідним шаром скла, а з другого боку – покрівельним склом, відстань між якими була  $h = 100$  мкм.

Прикладаючи до поверхні покрівельного скла постійний магніт (з напруженістю магнітного поля  $\sim 1$  кЕ), у МРС формувалась видима в оптичний мікроскоп (4) кластерна структура. За допомогою CMOS камери (5), приєднаної до персонального комп'ютера (8), можна було візуально спостерігати формування та трансформування внутрішньої структури.

Нагрівання шару МРС здійснювалося за рахунок пропускання електричного струму крізь електропровідну плівку на зовнішній поверхні підкладинки. Величина струму, за допомогою якого відбувалося нагрівання шару МРС, керувалася спеціально створеним програмним забезпеченням. Вимірювання зміни температури в зразках здійснювалось за допомогою термодатчика HEL-776 (7), що контактував із підкладинкою. Взаємодія цих двох систем (системи нагрівання і системи вимірювання температури) дозволяла записувати зміну температури при зміні часу (Рис.2.4), а також підтримувати її (температуру) сталою до моменту встановлення термодинамічної рівноваги між нагрівачем і досліджуваним зразком МРС.

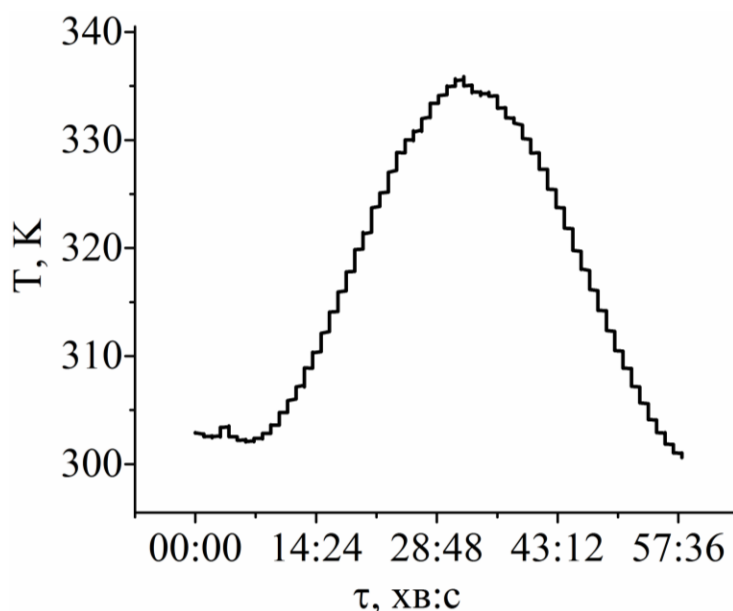


Рис.2.4. Залежність температури тонкого шару МРС від часу нагрівання

Зовнішнє магнітне поле створювалося за допомогою електромагніта (6), крізь котушки якого пропускався постійний струм від джерела живлення. Змінюючи величину струму, встановлювалась напруженість зовнішнього магнітного поля в межах від 0 до 1500 Е. Величина напруженості магнітного поля вимірювалась за допомогою датчика магнітного поля SS490. Силкові лінії зовнішнього магнітного поля були зорієнтовані паралельно до шару МРС. Неоднорідність напруженості магнітного поля в місці розташування нагрівача із зразком МРС складала менше 2%.

**2.2.4. Методика дослідження оптичного пропускання тонких шарів магнітних рідинних систем.** Особливості формування кластерної структури в тонких шарах МРС ( $h = 50, 120$  і  $250$  мкм) у магнітному полі, орієнтованому вздовж нормалі до площини досліджуваних зразків, спостерігалась за допомогою установки, зображеної на рис.2.5.

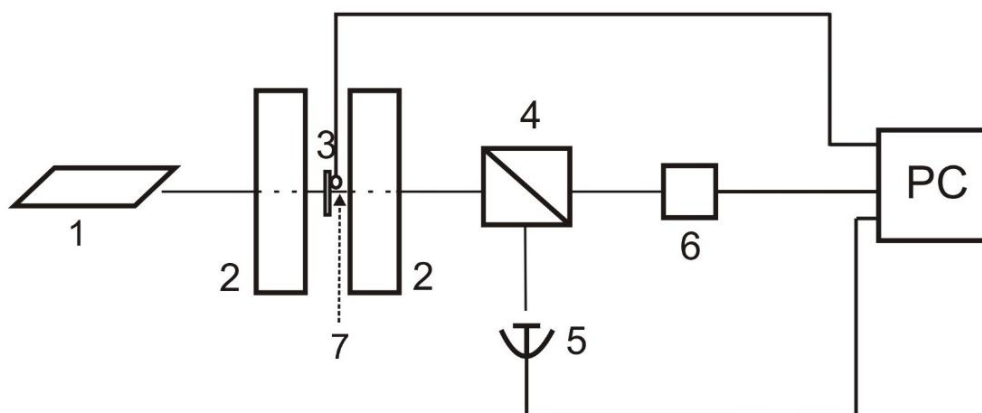


Рис.2.5. Схема установки для дослідження оптичного пропускання тонких шарів МРС: джерело лазерного випромінювання (1), електромагніт (2), досліджуваний зразок (3), світлорозділювальний елемент (4), фотоприймач (5), CMOS USB-камера (6), датчик температури (7) і персональний комп'ютер (PC)

Оптичне випромінювання від лазера (1) (з діаметром променя  $\sim 1$  мм) пропускалось крізь отвори в полюсах електромагніта (2). Напрямок поширення

лазерного випромінювання співпадав із напрямком нормалі до площини досліджуваних зразків (3) і орієнтувався паралельно до напрямку магнітного поля (напрямок  $Z$ ), створеного за допомогою електромагніта. Досліджувані зразки розміщувались на однаковій відстані від обох полюсів електромагніта. В роботі досліджувалися шари МРС, які утворювалися шляхом введення МРС в прозорі скляні контейнери круглого геометричного перерізу діаметром 13 мм. Така форма перерізу резервуару вибиралась для зменшення впливу просторової неоднорідності магнітного поля, яка в області розміщення зразка складала величину, меншу за 1 % в різних напрямках у площині досліджуваного зразка. Імпульсне магнітне поле вмикалось/вимикалось за допомогою електромеханічного перемикача. Для одночасної електронної реєстрації величини оптичного пропускання та візуального спостереження формування та трансформування кластерної структури лазерний промінь, що виходив з електромагніта, розділявся на два пучка променів за допомогою світлорозділювального елемента - пластинки або призми (4). Один з таких пучків фокусувався на фотоприймачеві (5), а інший – на CMOS камері (6). Зміни температури в зразках МРС під час експериментів контролювались за допомогою цифрового термометра DS1820 (7). Джерело лазерного випромінювання вмикалось після кожного вимірювання до тих пір, поки температура не стала такою, що дорівнює кімнатній температурі.

Методика вимірювання екстинкції оптичного випромінювання в зразках МРС застосовувалась для різних довжин хвиль. За допомогою модуля реєстрації напруг Triton 3000U, що був приєднаний до фотоприймача, вдавалося проводити виміри з часовою роздільною здатністю 150 нс.

Для дослідження зміни величини оптичного пропускання тонких шарів МРС у магнітному полі використовувалися поодинокі довготривалі ( $\tau_{\text{имп}} \sim 200\text{с}$ ) імпульси магнітного поля. Характерна тривалість наростання та спадання імпульсу складала  $\sim 0,4\text{ с}$  і  $\sim 0,1\text{ с}$ , відповідно.

Як джерела лазерного оптичного випромінювання використовувались гелій-неоновий лазер з довжиною хвилі оптичного випромінювання  $\lambda_R = 630$  нм і потужністю  $P = 1,5$  мВт та твердотільні лазери з різними довжинами хвиль:  $\lambda_G = 530 \pm 10$  нм і потужністю  $P = 18$  мВт,  $\lambda_B = 450 \pm 10$  нм і потужністю  $P = 140$  мВт,  $\lambda_{IR} = 1060 \pm 10$  нм і потужністю  $P = 12$  мВт. Помітний розкид у величинах потужностей використаних лазерів був викликаний великими перепадами у спектральній залежності коефіцієнта пропускання МРС від синього до ближнього інфрачервоного діапазону і у зв'язку з цим, додатково проводився контроль температури в досліджуваних зразках під час проведення вимірів (Додаток 3).

Експериментальні результати вимірювалися протягом першого циклу вимірювання. Крім того, значення оптичного пропускання досліджувалося протягом декількох додаткових послідовних циклів. Передбачуване повернення МРС у той самий початковий стан було досягнуто за рахунок використання тривалого часового інтервалу між послідовними вимірами (~ 5 хвилин). Після кожного вимірювання структура МРС контролювалася за допомогою візуального спостереження в оптичний мікроскоп.

**2.2.5. Дослідження оптичного поглинання в тонких шарах магнітних рідинних систем.** Для дослідження оптичного поглинання в тонких шарах класичних МРС із різною концентрацією дисперсної фази та чисто гасу були проведені спектральні вимірювання на двопроменевому UV-VIS-IR спектрофотометрі Shimadzu UV-3600 (рис.2.6). Роздільна здатність цього приладу складала 0,1 нм, а спектральний діапазон – (185÷800) нм. Такі результати дозволили пояснити ефекти, які виникають при зондуванні тонких шарів МРС оптичним випромінюванням різної довжини під дією магнітного поля, і підтвердити запропоновану модель формування та трансформування кластерів у тонких шарах МРС під дією довготривалого імпульсу магнітного поля.

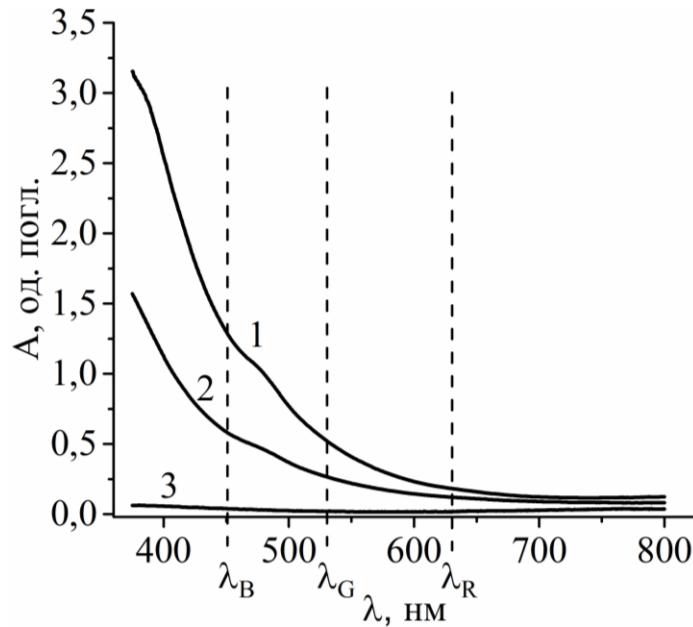


Рис.2.6. Спектральна залежність величини оптичного поглинання  $A$  тонких шарів ( $h = 50$  мкм) класичної МРС з різною концентрацією дисперсної фази:  $\varphi_V = 1,2\%$  (1) та  $\varphi_V = 0,6\%$  (2) та чисто гасу (3)

### 2.3. Методика моделювання процесів формування та трансформування кластерів у магнітних рідинних системах.

Моделювання ансамблю частинок із різною орієнтацією магнітних моментів, в основному, проводять за допомогою двох основних методів: методу молекулярної динаміки (наприклад, [103]) і методу Монте-Карло (наприклад, [106]). Для моделювання поведінки наночастинок у МРС використовувався метод молекулярної динаміки. Цей метод застосовується в рамках звичайного припущення, що броунівський рух частинки не вимагає опису, основанийому на квантовій механіці [111], і дозволяє досліджувати процес наближення системи до стану термодинамічної рівноваги.

**2.3.1. Модель частинок і взаємодій.** Відхилення форми наночастинок від сферичної має ізотропну ймовірність розподілу, і тому частинки розглядалися як тверді сфери [30]. Гідродинамічний діаметр  $i$ -ої частинки  $d_i = d_i^m + 2a_0 + 2\delta$

складається з феромагнітного ядра діаметром  $d_i^m$ , немагнітного поверхневого шару, товщина якого дорівнює постійній ґратці  $a_0$  відповідного об'ємного кристалічного матеріалу, і шару стабілізуючого сурфактанту з товщиною  $\delta$  [30, 36]. В роботі розглядалися тільки однодоменні частинки з  $d_i^m < d_0$  [112], де пороговий розмір однодоменних часток складає  $d_0 < 0,5$  мкм [113]. Поверхнева густина молекул сурфактанту  $N_s$  на частинці визначає рівень її покриття і впливає на стабілізацію МРС [30].

Дисипативна функція Релея системи  $N$  частинок включає в себе кожен ступінь свободи частинок ( $i = \overline{1, N}$ ): просторові координати центру мас  $\mathbf{r}_i$ , кути повороту Ейлера частинок і магнітний момент  $\mathbf{m}_i$ , де  $|\mathbf{m}_i| = \text{const}$ . Потенційна енергія частинок залежить від її кутів Ейлера  $\theta_i$ , які визначаються як кут між  $\mathbf{m}_i$  і одиничним вектором осі легкого намагнічування частинок  $\mathbf{n}_i$  [36].

Повна сила, що діє на  $i$ -ту наночастинку, визначається за формулою:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^f + \sum_j (\mathbf{F}_{ij}^{dd} + \mathbf{F}_{ij}^W + \mathbf{F}_{ij}^{ER} + \mathbf{F}_{ij}^{HS}). \quad (2.3)$$

Вважаючи число Рейнольдса низьким, сила в'язкого тертя виражається законом Стокса  $\mathbf{F}_i^f = -3\pi\eta d_i \mathbf{v}_i \equiv -\gamma_i^T \mathbf{v}_i$ , де  $\eta$  – динамічна в'язкість рідини-носія і  $\mathbf{v}_i$  – швидкість  $i$ -ої частинки.

Сила диполь-дипольної взаємодії задається виразом [36, 54, 103]

$$\mathbf{F}_{ij}^{dd} = \frac{3\mu_0}{4\pi r_{ij}^5} \left[ (\mathbf{m}_j \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{m}_i + (\mathbf{m}_i \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{m}_j + (\mathbf{m}_j \mathbf{m}_i) \mathbf{r}_{ij} - \frac{5(\mathbf{m}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \mathbf{r}_{ij} \right], \quad (2.4)$$

де  $\mathbf{m}_{i(j)}$  – магнітний момент  $i(j)$ -ої наночастинки,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ .

Диференціювання енергія ван-дер-ваальсової взаємодії між сферичними тілами, що наведено в [114] дає вираз

$$\mathbf{F}_{ij}^W = \rho_{ij} \frac{-32A_H z R_i^3 R_j^3}{3 \left[ z^2 - (R_i - R_j)^2 \right]^2 \left[ z^2 - (R_i + R_j)^2 \right]^2}, \quad (2.5)$$

де  $A_H$  – постійна Гамакера; радіус наночастинки  $R_i \equiv a_0 + d_i^m/2$ ; відстань  $z = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  між частинками і її безрозмірне значення  $\rho_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/z$ . Густина енергії ентропійного відштовхування [10] двох поверхонь:

$$E = kTN_s [1 - s/(2\delta)]. \quad (2.6)$$

Після інтегрування по поверхнях двох частинок з різними радіусами отримано вираз для енергії ентропійного відштовхування, який набуває вигляду (при  $z \leq R_i + R_j + 2\delta$ )

$$G_{ij}^{ER} = \frac{\pi kTN_s [z - (2\delta + R_j + R_i)]^2 [(R_j + R_i)^2 (z + \delta) - (R_i^3 + R_j^3)]}{6\delta z (R_i + R_j)}, \quad (2.7)$$

де  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура;  $s$  – це відстань між поверхнями наночастинок;  $\delta$  – довжина молекули ПАР. Отже, сила ентропійного відштовхування  $\mathbf{F}_{ij}^{ER} = -\partial G_{ij}^{ER} / \partial \mathbf{r}_i$  тоді набуває вигляду:

$$\mathbf{F}_{ij}^{ER} = -\rho_{ij} \pi kTN_s (z - 2\delta - R_2 - R_1)(R_2 + R_1) \times \left\{ \begin{array}{l} 2(z^2 + \delta^2) - (R_2^2 + R_1 R_2 + R_1^2) \left( \frac{z}{R_2 + R_1} + 1 \right) \\ + \delta z + \frac{[2R_1 R_2 - (R_1 - R_2)^2] \delta}{R_2 + R_1} \end{array} \right\} / (6\delta z^2). \quad (2.8)$$

Сила для моделі твердих сфер [100] визначається формулою:

$$\mathbf{F}_{ij}^{HS} = \begin{cases} \infty \cdot \rho_{ij}, & \text{при } z \leq (d_i + d_j)/2 \\ 0, & \text{при } z > (d_i + d_j)/2 \end{cases}. \quad (2.9)$$

Загальний ефективний обертальний момент, що діє на  $i$ -ту частинку, визначається в'язким обертальним тертям, анізотропією частинок, величиною прикладеного зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{B}_0$ , і полем диполь-дипольної взаємодії [36, 103, 108]

$$\boldsymbol{\tau}_i = -\gamma_i^R \boldsymbol{\omega}_i + KV_i \sin(2\theta_i) [\mathbf{n}_i \times \mathbf{m}_i] / \sin(\theta_i) + \left[ \mathbf{m}_i \times \left( \mathbf{B}_0 + \sum_j \mathbf{B}_j \right) \right], \quad (2.10)$$

де  $\gamma_i^R = 6V_i\eta$ ;  $V_i = \pi(d_i^m)^3/6$  – об'єм магнітного ядра  $i$ -ої частинки;  $K$  – константа магнітної анізотропії частинок;  $\boldsymbol{\omega}_i$  – кутова швидкість самообертання  $i$ -ої частинки;  $\mathbf{B}_j$  – магнітне поле, що створюється магнітним моментом  $j$ -ої частинки в геометричному центрі  $i$ -ої частинки.

**2.3.2. Особливості методик дослідження поступального і обертального рухів магнітних наночастинок.** Броунівський поступальний і обертальний рух частинок описується рівняннями Ланжевена з гідродинамічними параметрами Ланжевена [103, 108, 115]

$$M_i d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 = \mathbf{F}_i + \boldsymbol{\xi}_i^T, \quad (2.11)$$

$$I_i d\boldsymbol{\omega}_i / dt = \boldsymbol{\tau}_i + \boldsymbol{\xi}_i^R, \quad (2.12)$$

де  $M_i$  та  $I_i$  – маса та момент інерції  $i$ -ої частинки, відповідно;  $t$  - час;  $\boldsymbol{\xi}_i^T$  і  $\boldsymbol{\xi}_i^R$  – відповідно, випадкова сила і обертальний момент, які, як правило, моделюються за допомогою гаусового шуму [103, 115, 116]

$$\langle \boldsymbol{\xi}_i^T(t) \rangle = 0, \quad (2.13)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi}_i^T(t) \boldsymbol{\xi}_i^T(t') \rangle = 6kT\gamma_i^T \delta(t-t'), \quad (2.14)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi}_i^R(t) \rangle = 0, \quad (2.15)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi}_i^R(t) \boldsymbol{\xi}_i^R(t') \rangle = 6kT\gamma_i^R \delta(t-t'), \quad (2.16)$$

де  $\delta(t)$  – дельта-функція Дірака.

Важливо відзначити, що вихідні рівняння Ланжевена були доповнені силами взаємодії між частинками (2.3) і їх обертальними моментами (2.10) [103, 108, 115].

Обертання магнітного моменту всередині частинки описується рівнянням Ландау-Ліфшиця-Гільберта з пробним часом  $t_0 = M_s / 2\alpha\gamma K$ , де  $M_s$  – це

намагніченість насичення;  $\alpha$  – коефіцієнт затухання;  $\gamma$  – гіромагнітне співвідношення для електрона [36].

**2.3.3. Параметри моделювання.** Всі параметри моделювання відповідають експериментальним даним [110] (див. *Підрозділ 2.1 та 2.2.1*). Параметр ґратки магнетиту  $a_0 \approx 0,8397$  нм відповідає структурі кубічної шпинелі [117]. Однак цей параметр є приблизним, тому що тільки 10% частинок мають кристалічну структуру. Цей висновок був зроблений на основі вимірювань електронної мікроскопії в режимі темного поля в [110].

Початкові умови моделювання вибиралися залежно від потреб конкретної задачі: 1) або щільна упаковка частинок [118] (див. [104]) 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 стовпчастих кластерів*.

Діелектричні властивості шару ПАВ і рідини-носія вибиралися аналогічними як і в [104]. Константа Гамакера для магнетиту становила  $A_H = 4 \cdot 10^{-20}$  Дж [104].

Для випадку *руйнування кластера граничного розміру в МРС* (фазовий перехід типу РГ) кількість частинок  $N$  вибиралась такою, щоб бути мінімальною, але не менше деякого порогового значення. Нижче цього порогового значення фазова діаграма починає істотно залежати від  $N$  починають проявлятися поверхневі ефекти. Для полідисперсної МРС з логнормальним розподілом частинок кількість частинок складала  $N = 100$ ; а розміри просторової комірки були  $0,3 \times 0,3 \times 0,3$  (мкм).

Для випадку *формування стовпчастих 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 пропорційний  $N^2$ . Для цього випадку передбачалась відповідна наближена трансляційна симетрія.

Час згасання магнітного моменту дорівнює  $\tau_0 \sim 10^{-10} - 10^{-9}$  с [30]. Для випадку частинок  $d_i \leq \bar{d}_i$  час релаксації Нееля  $\tau_N$  і час броунівської релаксації  $\tau_B$  відносяться як [10, 30]:

$$\tau_N < \tau_B \leq 10^{-6} \text{ (с)}. \quad (2.17)$$

Більша частина діапазону  $0 < d \leq \bar{d}_i$  відповідає співвідношенню  $\tau_N \ll \tau_0$ . Для таких частинок розглядається і різке перекидання магнітного моменту при неєлівській релаксації і динаміка магнітного моменту. Броунівське обертання – набагато повільніший процес, а тому обертання частинки не впливає на магнітну конфігурацію і вільну енергію системи.

Для більших частинок ( $d_i > \bar{d}_i$ ) співвідношення є протилежним [36]:

$$\tau_0 \ll 10^{-6} \text{ (с)} < \tau_B < \tau_N. \quad (2.18)$$

У цьому випадку орієнтування магнітних моментів в одну лінію вздовж ефективного поля не може бути змодельована як миттєвий процес. Магнітний момент обертає частинку за рахунок сил анізотропії. Досить високий градієнт енергії анізотропії ( $KV$ ) призводить до моделі, в якій магнітний момент жорстко зафіксований у частинці. Отже, вектор  $\mathbf{n}_i$  обертається за вектором  $\mathbf{m}_i$  так, що  $\mathbf{m}_i \parallel \mathbf{n}_i$ .

Поверхнева густина насичення молекул олеїнової кислоти у шарі, що покриває наночастинки складає величину  $N_s^{\max} = 2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$  [30]. Залежно від зміни рецепту приготування МРС (див. *Підрозділ 2.1*) рівень покриття  $k_c = N_s / N_s^{\max}$  може змінюватись. У роботі було отримано залежність потенціальної енергії взаємодії двох магнітних наночастинок при зміні відстані між їхніми поверхнями для різних значеннях  $k_c$  (рис. 2.7).

Класична добре стабілізована МРС, зазвичай, має  $k_c \sim 50\%$ , що блокує агрегацію частинок під час тривалого терміну зберігання за рахунок великого бар'єру вільної енергії (15-25)  $kT$  [30]. Кінетичної енергії броунівського руху ( $\sim kT$ ) не достатньо для того, щоб подолати цей бар'єр. Для моделювання формування стовпчастих кластерів значення параметру рівня покриття вибиралося  $k_c = 50\%$ .

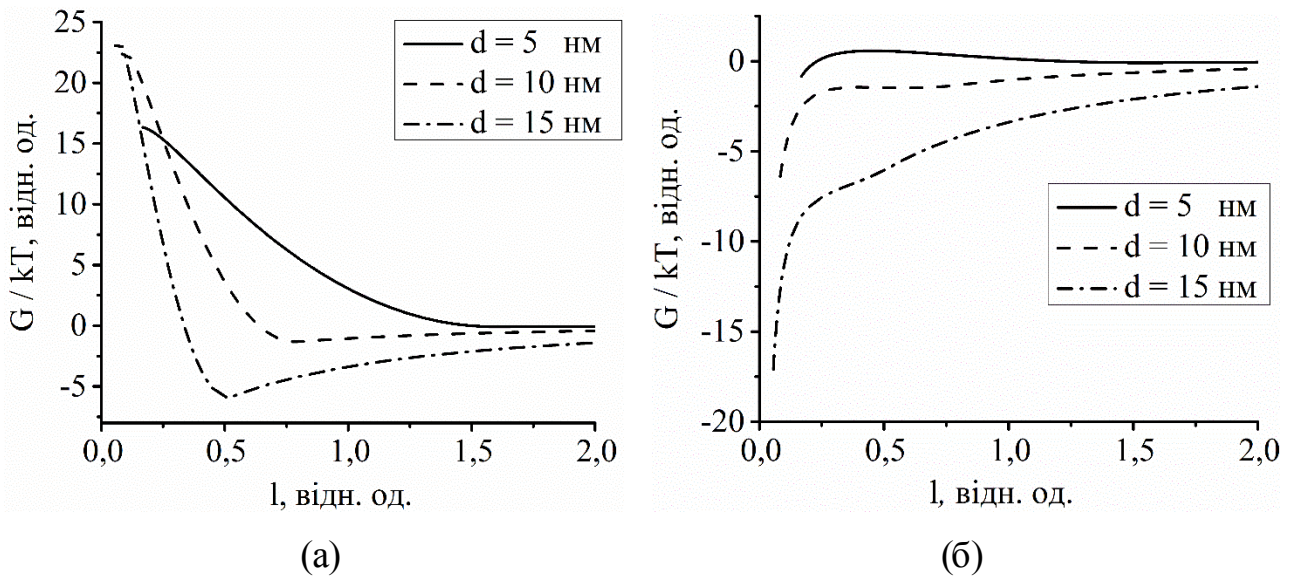


Рис.2.7. Залежність потенціальної енергії від безрозмірної відстані між двома однаковими поверхнями наночастинок магнетиту  $l = 2s/d$ , де  $s$  - відстань між поверхнями частинок, а  $d$  - діаметр частинок. Рівень покриття частинок олеїноювою кислотою: а)  $k_c = 5\%$  і б)  $k_c = 50\%$

В класичних МРС тільки великі частинки (діаметром  $d \geq 15$  нм) можуть утворити кластери (при  $l \approx 0.5$  (рис. 2.7а)) [54, 98]. При моделюванні формування стовпчастих кластерів розглядалися тільки найбільші наночастинки, тому що вони утворюють кластери (в тому числі лінійні ланцюжки наночастинок) [54].

На основі залежностей потенціальної енергії від безрозмірної відстані між двома однаковими поверхнями наночастинок магнетиту (рис.2.7) показано, що

зменшення величини  $k_c$  може призвести до появи щільної фази (*кластера граничного розміру*) (рис. 2.76). Подібне керування кластерною структурою для інших речовин описано в роботі [119]. Таким чином, для моделювання процесів руйнування кластера граничного розміру обиралися значення  $k_c = 5\%$ .

**2.3.4. Модифікована різницева схема для моделювання динаміки магнітних наночастинок у магнітній рідинній системі.** В моделюванні використовувалась різницева схема Ейлера [54]. Деталі алгоритму даного методу можна отримати в проекті з відкритим вихідним кодом «Ferrofluid Aggregates Nano Simulator» [120]. Сила  $F_i^f$  перетворює диференціальні рівняння на нелінійні, що ускладнює моделювання. Ця сила за один часовий крок проходження змінюється в діапазоні від нуля (при значеннях швидкостей  $v_i = 0$ ) до певного кінцевого значення. Таким чином, різницева схема стає розбіжною. Щоб уникнути цього, можна розв'язати рівняння руху відносно невідомої функції  $v_i$  в інтервалі часу від  $t$  до  $t + \Delta t$  :

$$v_i(t + \Delta t) = \frac{\bar{F}_i(t)}{\gamma_i^T} + \left[ v_i(t) - \frac{\bar{F}_i(t)}{\gamma_i^T} \right] e^{-\frac{\gamma_i^T \Delta t}{M_i}}. \quad (2.19)$$

Відносні зміни всіх інших сил  $\bar{F}_i(t) = F_i(t) - F_i^f(t)$  малі, якщо виконується співвідношення  $d_m = \max |r_i(t + \Delta t) - r_i(t)| = d_i$ , де максимум отримано серед усіх наночастинок. У даному моделюванні поріг складав  $d_m/d_i < 0,2$ . Якщо ця умова порушувалася хоча б для однієї частинки, то ітерація моделювання за цей часовий крок відмінялася, а значення кроку зменшувалося  $\Delta t \rightarrow \Delta t/2$ . Після 10 кроків за часом число  $\Delta t$  поверталось до початкового значення. Початкове значення дорівнювало  $\Delta t = 10^{-5}$  с.

Значення  $\Delta t$ , що вибиралось за допомогою алгоритму, дорівнювало  $10^{-9}$ – $10^{-7}$  с. Найменше значення  $10^{-9}$  с відповідає співвідношенню  $\frac{\gamma_i^T \Delta t}{M_i} \sim 10$ , тому

експонента в (2.19) не може бути виражена за допомогою ряду  $1 - \frac{\gamma_i^T \Delta t}{M_i} + O\left(\frac{\gamma_i^T \Delta t}{M_i}\right)$ . Такий метод робить процес моделювання, щонайменше, у 10..100 разів швидшим, ніж розрахунок прискорення наночастинок, створеного повною силою при використанні простого методу кінцевих різниць.

Інтегрування (2.19) і врахування трансляційного броунівського руху дає вираз:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{\bar{\mathbf{F}}_i(t)\Delta t}{\gamma_i^T} + \frac{M}{\gamma_i^T} \left[ \mathbf{v}_i(t) - \frac{\bar{\mathbf{F}}_i(t)}{\gamma_i^T} \right] \left( 1 - e^{-\frac{\gamma_i^T \Delta t}{M_i}} \right) + \delta \mathbf{r}^{T(R)}_i(t). \quad (2.20)$$

В (2.20) броунівський рух у потенційному полі визначається генерацією псевдовипадкових чисел у рамках статистичного розподілу Больцмана.

Ймовірність зміщення  $\delta \mathbf{r}_i^{T(R)}(t) = \sqrt{6D_i^{T(R)}\Delta t}$  визначається за формулою

$$dp = \frac{W}{2\pi(e^W - e^{-W})} e^{W \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (2.21)$$

де  $D_i^{T(R)}$  – коефіцієнт для поступальної (обертальної) дифузії. При цьому нормоване зменшення потенціальної енергії визначається виразом  $W = \left| \bar{\mathbf{F}}_i(t) \right| \sqrt{6D_i^{T(R)}\Delta t} / kT$ . Кут  $\theta$  між  $\bar{\mathbf{F}}_i(t)$  і  $\delta \mathbf{r}_i(t)$  впливає на ймовірність, тобто випадковий рух уздовж сумарного вектора сили є найбільш ймовірний. Кут  $\varphi$  – це кут вільного обертання  $\delta \mathbf{r}_i(t)$  навколо  $\bar{\mathbf{F}}_i(t)$  з рівномірним розподілом ймовірності.

Випадкове переміщення і обертання частинок розглядається за допомогою в'язкого граничного наближення [36, 121], яке обмежує час допуску, що відповідає часовому кроку для кінцево-різницевої схеми

$$\Delta t \gg \max_i (\tau_v^T, \tau_v^R), \quad (2.22)$$

де  $\tau_v^T = M_i / \gamma_i^T$  і  $\tau_v^R = M_i / \gamma_i^R$ . Отже, інерційним членом з рівнянь руху (2.11) і (2.12) можна знехтувати [121]. Після інтегрування за методикою [121] з

врахуванням рівнянь (2.13) - (2.16) можна отримати дисперсію випадкового руху частинки  $\sigma_i^T \equiv \langle (\Delta r_i)^2 \rangle$  і  $\sigma_i^R \equiv \langle (\Delta \varphi_i)^2 \rangle$ , відповідно,

$$\sigma_i^T = D_i^T \left\{ 6\Delta t + (M_i/\gamma_i^T) \left[ -3 + 4 \exp(-\gamma_i^T \Delta t / M_i) - \exp(-2\gamma_i^T \Delta t / M_i) \right] \right\}, \quad (2.23)$$

$$\sigma_i^R = D_i^R \left\{ 6\Delta t + (I_i/\gamma_i^R) \left[ -3 + 4 \exp(-\gamma_i^R \Delta t / I_i) - \exp(-2\gamma_i^R \Delta t / I_i) \right] \right\}, \quad (2.24)$$

де вектор  $\Delta \varphi_i$  визначає поворот  $i$ -ої частинки; коефіцієнти дифузії визначаються з поступальних і обертальних рівнянь Стокса-Ейнштейна:  $D_i^T = kT/\gamma_i^T$  і  $D_i^R = kT/\gamma_i^R$ , відповідно. Величини  $\xi_i^T$  і  $\xi_i^R$  розраховуються за допомогою твістер-алгоритма Мерсена [122].

Неєлівська (2.17) і броунівська (2.18) релаксації магнітного моменту відповідають різним алгоритмам розрахунку руху магнітного моменту. Для випадку неєлівського типу  $\Delta t \gg \tau_N$  магнітний момент був орієнтований уздовж напрямку сумарного магнітного поля в центрі  $i$ -ої частинки  $\mathbf{r}_i$  на кожному кроці моделювання. Для випадку броунівського типу обчислюється обертальний рух (2.12) частинки, магнітний момент якої є жорстко фіксованим відносно її кристалографічних осей (тобто  $\mathbf{m}_i \parallel \mathbf{n}_i$ ).

РОЗДІЛ 3

**СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ТОНКИХ ШАРАХ  
СТРУКТУРОВАНИХ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ ПРИ ЇХ  
ЦИКЛІЧНОМУ НАГРІВАННІ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ**

Досі залишаються не з'ясованими ще ціла низка питань, що пов'язані з особливостями трансформування внутрішньої структури в МРС. Наприклад, не проводились дослідження циклічного нагрівання та охолодження МРС з РКК за присутності зовнішнього постійного магнітного поля. В процесі охолодження попередньо нагрітого шару МРС утворювалась самоорганізована періодична кластерна структура [90]. Така структура з'являлася при охолодженні в магнітному полі, прикладеному перпендикулярно до площини шару МРС. Проте не досліджувалася поведінка великих РКК (ВРКК) в магнітному полі, що важливо для більш детального пояснення структурних перетворень у структурованих МРС. У цьому розділі буде розглянуто (експеримент і моделювання) особливості формування та трансформування кластерної структури в структурованій МРС при її циклічному нагріванні та охолодженні.

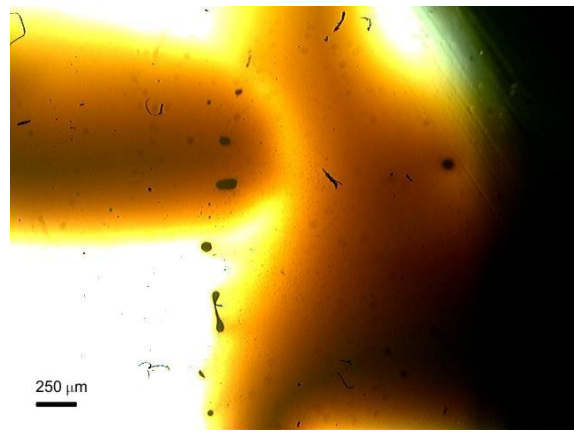
**3.1. Трансформування внутрішньої структури в магнітних рідинних системах з великими рідинно-крапельними кластерами при їх циклічному нагріванні та охолодженні**

У процесі нагрівання МРС із ВРКК, об'єм яких складав  $V_{cl} = (0,06 \div 0,13) \text{ мм}^3$ , відбувається руйнування структури таких ВРКК, тобто відбувається вирівнювання концентрацій між високо- та низькоконцентрованими фазами МРС (рис. 3.16). При  $T = (325 \div 329) \text{ К}$  МРС із ВРКК повністю трансформувалася в класичну МРС (однорідну фазу МРС), що пов'язано із перевищенням теплової енергії броунівського руху  $kT$  над

енергією поверхневого натягу  $E_\sigma$  такого кластера. Подальше охолодження такої однорідної фази МРС призводить до утворення масиву із малих РКК, що мають близьку до сферичної форму (рис. 3.2а, б). При повторних циклах нагрівання шару МРС знову відбувалося руйнування кластерної структури МРС (як і при першому нагріванні) (рис. 3.3). Охолодження однорідної фази (класичної МРС) призводить до утворення аналогічної сукупності РКК, що й при першому охолодженні МРС (рис. 3.2).

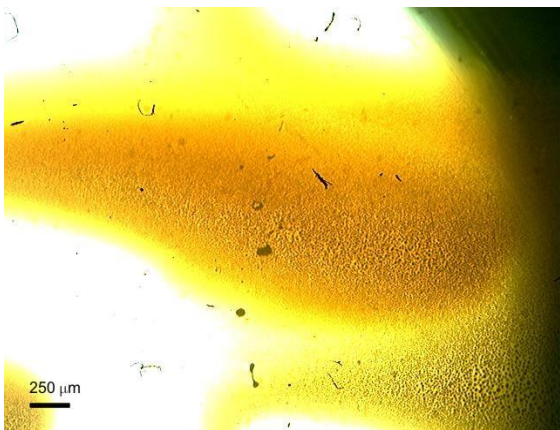


(a)

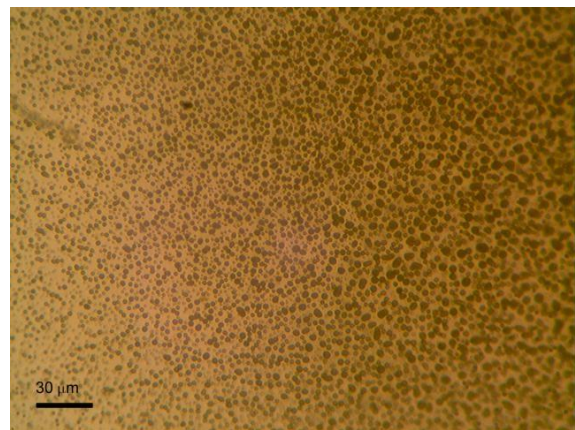


(б)

Рис.3.1. Трансформування ВРКК при нагріванні МРС: а)  $T = 299$  К (структура МРС до нагрівання); б)  $T = 328$  К (повне руйнування початкової структури)



(a)



(б)

Рис.3.2. Зображення утвореної самоорганізованої структури РКК при охолодженні класичної МРС за температури  $T = 318$  К

У зовнішньому магнітному полі ВРКК трансформувався у сукупність (не обов'язково окремих) витягнутих уздовж напрямку магнітного поля голкоподібних кластерів (ГК) (рис.3.4). Довжина кластерів зростала зі збільшенням напруженості магнітного поля (рис.3.5). За значень напруженості зовнішнього магнітного поля  $H < 100$  Е ГК повністю не розділялися, а були з'єднані між собою у перпендикулярному до зовнішнього магнітного поля напрямку перемичкою із магнітних кластерів (рис.3.4а).

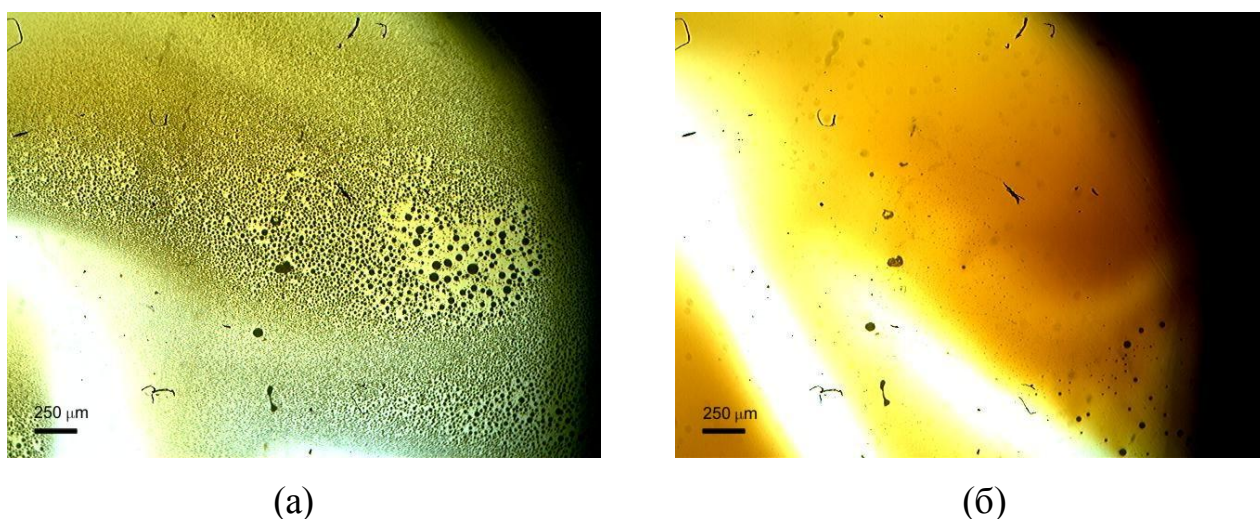


Рис.3.3. Трансформування масиву самоорганізованих РКК: а)  $T = 299$  К (структура перед повторним нагрівання МРС); б)  $T = 329$  К (вирівнювання концентрацій при повторному нагріванні МРС)

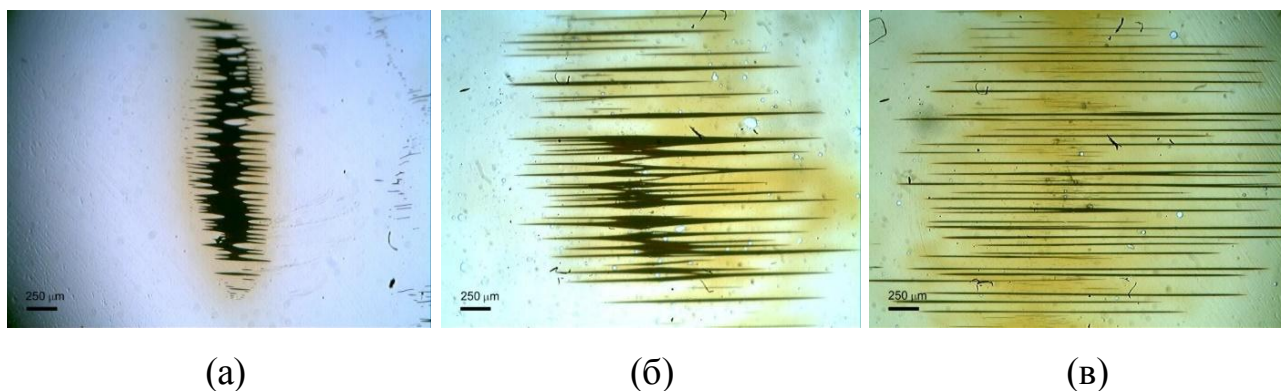


Рис.3.4. Трансформування форми ВРКК у магнітному полі: а)  $H = 30$  Е; б)  $H = 100$  Е; в)  $H = 1300$  Е

За значень напруженості магнітного поля  $H > 100$  Е з ВРКК утворювалися розділені ГК (рис. 3.4в). Це пов'язуємо з тим, що при  $H < 100$  Е енергія поверхневого натягу деформованого ВРКК залишалася більшою, ніж магнітостатична енергія системи розділених кластерів.

Для збільшення точності і достовірності отриманих результатів було виконано 5 циклів вимірювань при кожному значенні величини магнітного поля. Кожен цикл – це два послідовних процеси нагрівання-охолодження. Зі збільшенням температури в шарі такої структурованої МРС під дією зовнішнього магнітного поля ГК (як з'єднані між собою, так і розділені) починали витягуватися вздовж напрямку магнітного поля. З'єднані кластери повністю розділялися при  $H \sim 50$  Е вже за температур  $T \approx (303 \div 309)$  К (рис.3.5).

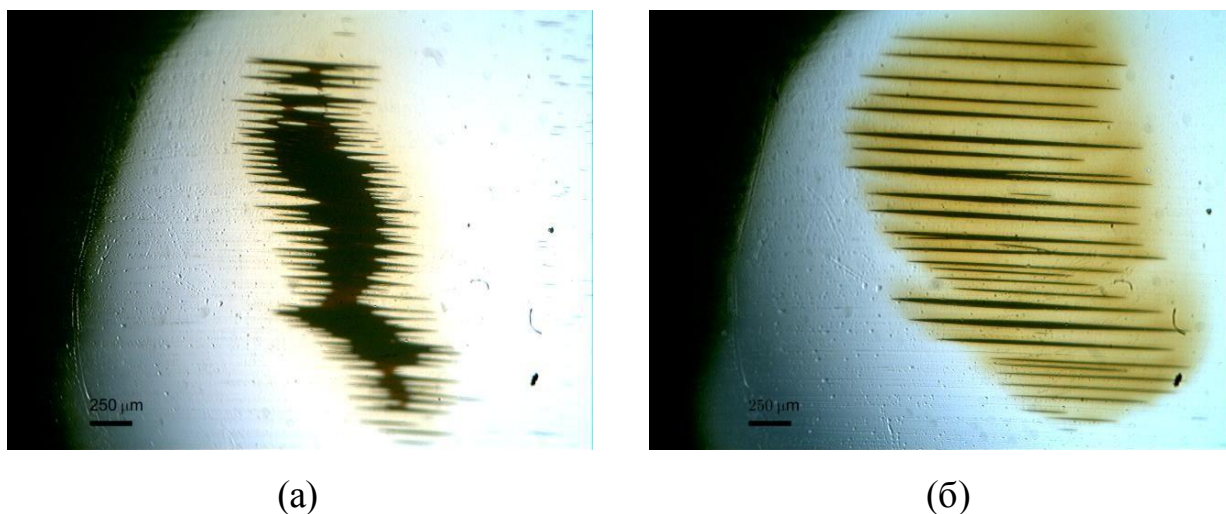


Рис.3.5. Утворення періодичної структури окремих ГК при  $H = 50$  Е: а)  $T = 299$  К (кімнатна температура); б)  $T = 308$  К.

Підвищення температури призводить до збільшення інтенсивності теплових коливань, і за температур  $T \approx (303 \div 309)$  К перемички (структури, що з'єднують ГК в перпендикулярному до магнітного поля напрямку) руйнуються

(для МРС із іншою концентрацією дисперсної фази ця температура може відрізнятись). Подальше нагрівання МРС призводить до руйнування структури ГК і утворення класичної МРС, аналогічної тій, що зображена на рис. 3.1б. Температура руйнування структури ГК слабо залежить від величини напруженості зовнішнього магнітного поля (рис.3.6) і складає величину в діапазоні  $T = (325 \div 327)$  К. Нахил лінеаризованої кривої (рис.3.6) складає величину  $\sim 1,1 \cdot 10^{-3}$  К/Е.

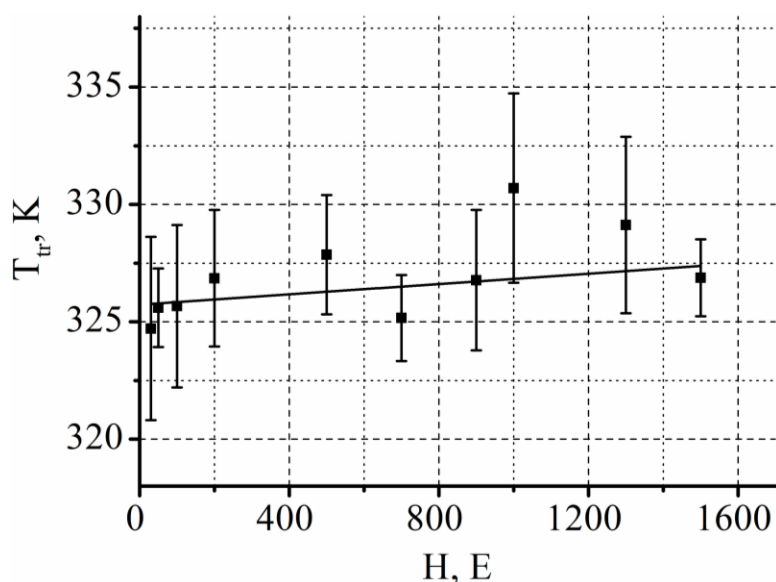
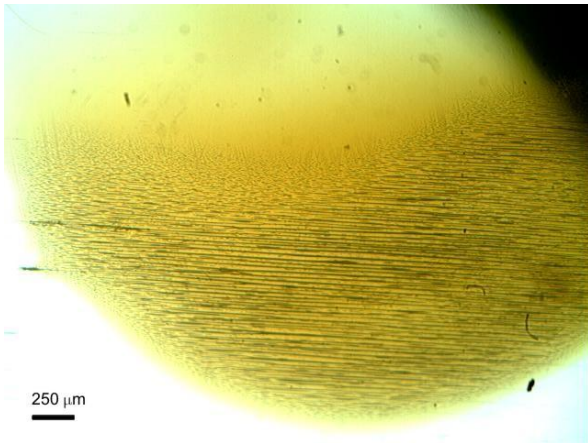


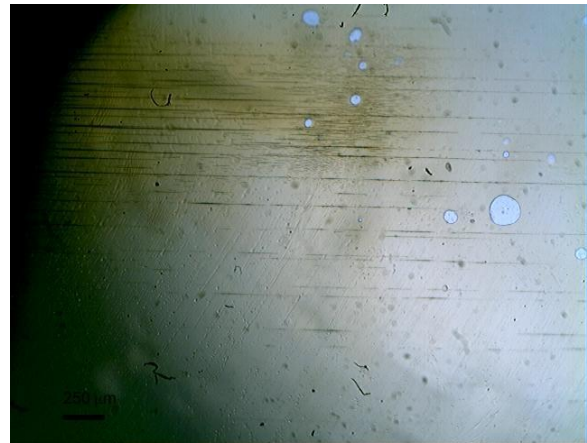
Рис.3.6. Залежність температури повного руйнування  $T_{tr}$  структури РКК у шарі МРС від величини магнітного поля  $H$  при первинному циклі нагрівання-охолодження

При охолодженні такої класичної МРС (однорідної фази МРС) в магнітному полі знову утворюється квазіперіодична структура із РКК. На відміну від випадку, коли магнітне поле відсутнє, структура, зображена на рис.3.7, складається з ГК, а не із сфероподібних кластерів (рис.3.2). При повторних нагріваннях цієї МРС у магнітному полі також відбувалося повне руйнування ГК, проте температура руйнування структури, на відміну від первинного нагрівання, зменшувалася при збільшенні величини напруженості

магнітного поля (рис.3.8). Нахил лінеаризованої кривої (рис.3.8) складає величину  $\sim 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ K/E}$ .



(а)



(б)

Рис.3.7. Самоорганізована структура ГК (при  $T = 313 \text{ K}$ ), що утворилась при охолодженні класичної МРС: а)  $H = 50 \text{ E}$ ; б)  $H = 1300 \text{ E}$

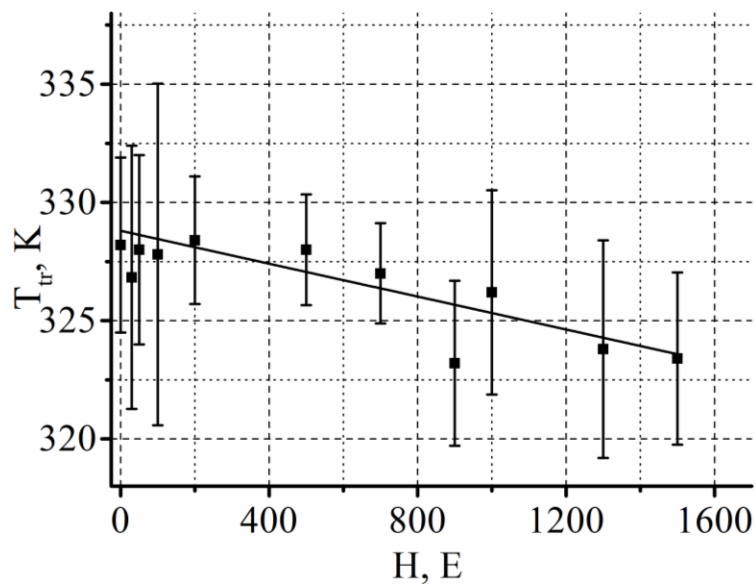


Рис.3.8. Залежність температури повного руйнування  $T_{tr}$  структури РКК у шарі МРС від величини магнітного поля  $H$  при повторних циклах нагрівання-охолодження

Для пояснення того, що при повторних нагріваннях, на відміну від первинного нагрівання, збільшення напруженості магнітного поля призводить

до зменшення температури  $T_r$ , руйнування структури, запропоновано модель, що пов'язана зі зміною внутрішнього порядку наночастинок у таких МРС.

Спочатку наночастинок у ВРКК утворювали клубки із ланцюжків первинних кластерів, досить жорсткі, щоб не руйнуватися під дією магнітного поля. Цей випадок аналогічний до властивості первинного кластера, який залишається з вихровою структурою в слабких магнітних полях [54]. При нагріванні МРС із ВРКК до температури  $T > 323$  К (рис. 3.6) клубок первинних кластерів руйнується, а МРС перетворюється на класичну. Подальше охолодження МРС у магнітному полі призводить до того, що в ній формується система слабо взаємодіючих паралельних ланцюжків кластерів, з яких складаються утворені після первинного охолодження кластери. Така структура стає «чутливішою» до впливу зовнішнього магнітного поля і температури. Це пов'язано з меншою величиною магнітної сприйнятливості МРС зі структурами із замкненим магнітним потоком  $\chi_{CF}$ , порівняно з МРС, в якій присутні ланцюжкоподібні кластери  $\chi_{CL}$  [123]. Зі збільшенням величини магнітного поля ГК мають тенденцію до розділення вздовж напрямку поля, що сприяє зниженню температури  $T_r$  руйнування структури. Для підтвердження цієї гіпотези було проведено моделювання процесу руйнування кластера граничного розміру при його нагріванні в магнітному полі.

### **3.2. Моделювання фазового переходу «щільна фаза – однорідна фаза» в тонких шарах магнітних рідинних систем при нагріванні в планарному магнітному полі**

**3.2.1. Кластер граничного розміру.** Будемо розглядати тільки кластер граничного розміру. Необхідний крок для виникнення щільної (висококонцентрованої) фази є формування первісного кластера граничного

розміру. Фазова діаграма такого кластера близька до фазової діаграми об'ємної висококонцентрованої фази МРС.

Для системи частинок, що використовуються в даному моделюванні було розраховано ентропію і відповідну вільну енергію  $F$  на основі теорії вільного об'єму Ейрінга [124], що базується на алгоритмі [104] (рис. 3.9).

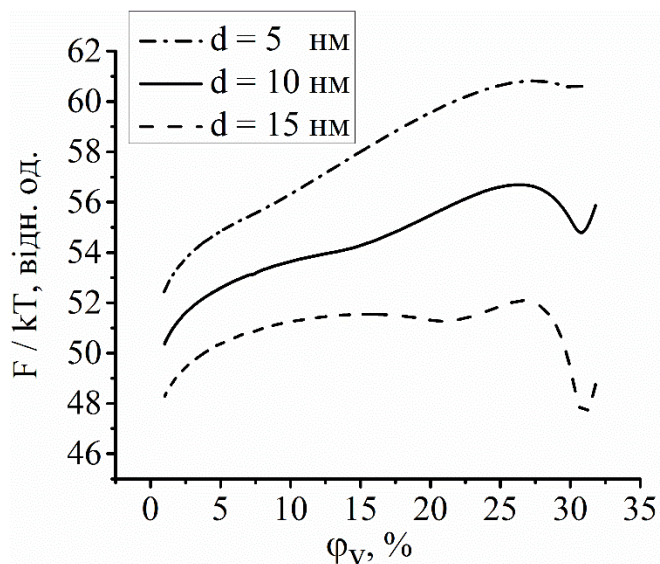


Рис.3.9. Залежність середньої вільної енергії  $F$  частинки в кластері з  $N = 100$  частинок з випадковими позиціями від об'ємної концентрації дисперсної фази МРС для частинок з різними діаметрами  $d$ . Рівень покриття частинок олеїноювою кислотою дорівнює  $k_c = 5\%$

Потенціальна яма, що необхідна для появи щільної фази, повинна бути  $\geq 2 \div 4,5 kT$  [49]. Рівноважний стан такої МРС відповідає утворенню щільної фази (кластера граничних розмірів). Контакт поверхонь частинок призводить до нескінченної негативної потенціальної енергії ван-дер-ваальсівської взаємодії. Ентропійне відштовхування в такій системі не може перешкоджати притягуванню наночастинок. Однак взаємне притягування частинок є оборотним, завдяки існуванню мінімальної відстані між їхніми поверхнями  $s_{\min} < \delta$  (рис. 2.8б). Значення  $s_{\min} = 0,5a_0$  нм обрано як половина сталої ґратки. Таке обмеження пов'язане з теорією Гамакера, що розглядає сферичні частини

у вигляді неперервного тіла для випадку, коли відстані стають порівнянні з атомними розмірами. Це відповідає особливостям поверхневої структури, що характерна для квазікристалічної структури самих наночастинок. З іншого боку, значення  $s_{\min}$  відповідає величині порядку двох молекул олеїнової кислоти.

Кожне моделювання починалося із розрахунку рівноважної структури: розраховувалась еволюція початкової випадкової щільно упакованої структури (рис.3.10) до термодинамічно рівноважного стану. Для випадку щільної фази (урівноваженого кластера граничного розміру) сумарний момент інерції системи  $I_{tot}$  після періоду стабілізації  $t_s = t_s(H, T)$  залишається незмінним, крім випадкових флуктуацій  $I_{tot}$  (рис. 3.11).

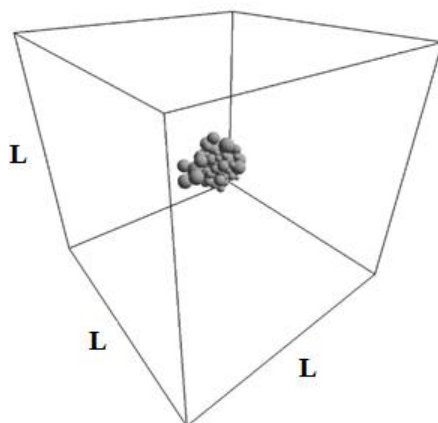


Рис. 3.10. Щільно упакована початкова структура. Простір обмежений кубічним резервуаром з довжиною ребра  $L = 0,3$  мкм

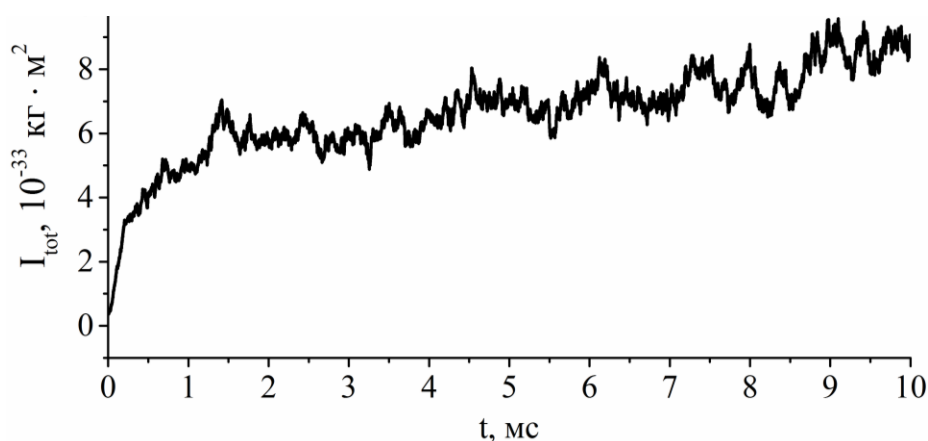


Рис. 3.11. Залежність повного моменту інерції  $I_{tot}$  від часу  $t$  при  $T = 299$  К та  $H = 0$  Е. Приблизний період стабілізації щільної фази складає  $t_s \sim 5$  мс

Це твердження перевірялось до  $t = 0,2$  с для всіх отриманих щільних фаз. Кінцеві структури трансформування кластера граничного розміру для різних величин магнітного поля і температури показано на рис.3.12 і рис.3.13. Для ілюстративних цілей розмір об'ємних стрілок на рис.3.12 і рис.3.13 був вибраний пропорційним геометричним розмірам відповідної наночастинки.

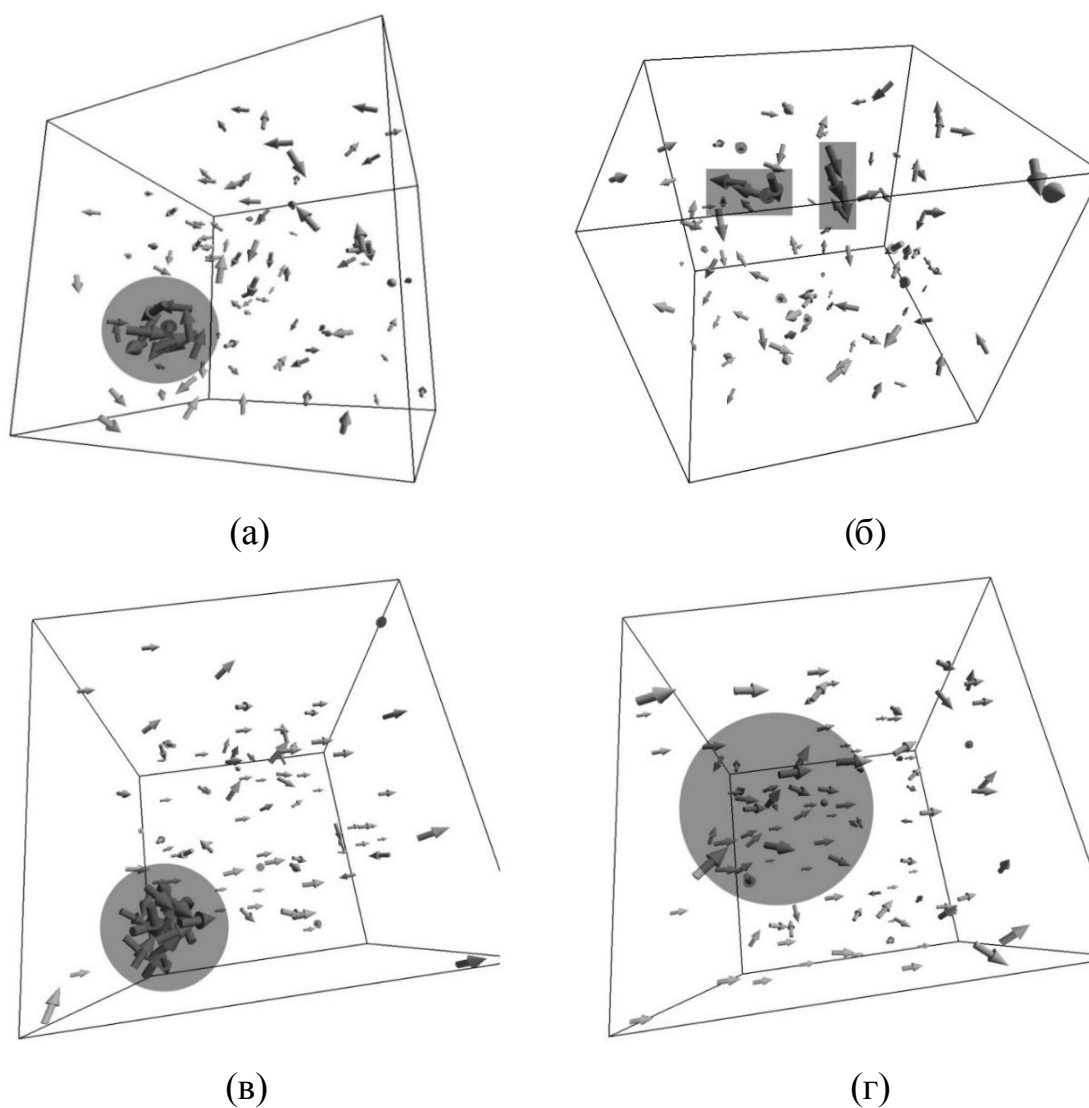


Рис.3.12. Зображення кінцевих термодинамічно рівноважних структур: область, в якій знаходяться великі наночастинки, виділена темним кольором,

$L = 0,3$  мкм. Рівноважні структури наведені для таких параметрів магнітного поля  $H$  та температури  $T$ : а)  $H = 0$  Е і  $T = 323$  К; б)  $H = 0$  Е і  $T = 348$  К; в)  $H = 200$  Е і  $T = 308$  К; г)  $H = 200$  Е і  $T = 328$  К

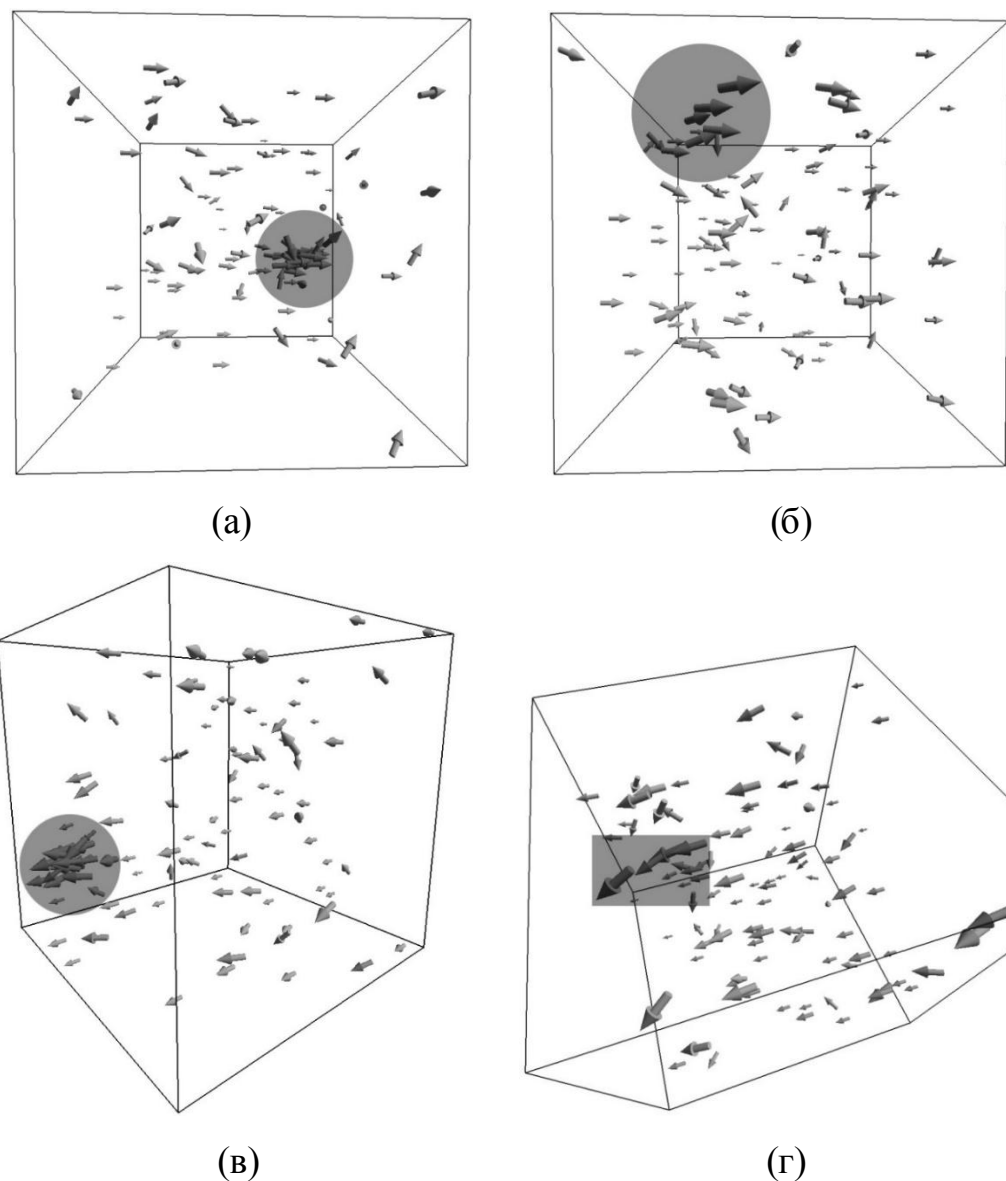


Рис. 3.13. Зображення кінцевих термодинамічно рівноважних структур для таких параметрів магнітного поля  $H$  та температури  $T$ : а)  $H = 400$  Е і  $T = 288$  К; б)  $H = 400$  Е і  $T = 293$  К; в)  $H = 800$  Е і  $T = 273$  К; г)  $H = 800$  Е і  $T = 283$  К

Для того, щоб відрізнити однорідну і щільну фази, використовується підхід, описаний нижче. Одновимірний ланцюжок [54, 107] визначався в

нашому моделювання як лінійний кластер частинок, якщо задовольняється умова  $|\rho_{i(i+1)}| \leq (d_i + d_{i+1})/2$ , де  $i$ -та та  $(i+1)$ -ша частинки – сусіди в ланцюжку. Кожна частинка могла мати лише 1 або 2 сусіди. Кільце є окремим випадком такого ланцюжка. Набір розділених одновимірних ланцюжків довільної довжини розглядається як однорідна (розбавлена) фаза.

Якщо кількість сусідів, принаймні, для однієї частинки більше ніж 2 у встановленому рівноважному стані (рис.3.11), то формується більш складна щільна структура (кластер магнітних наночастинок граничного розміру). Ця фаза вважається щільною фазою.

**3.2.2. Фазова діаграма переходу структурована «магнітна рідинна система-класична магнітна рідинна система».** Фазова діаграма була отримана на основі аналізу кінцевих структур (рис.3.12 і рис.3.13), використовуючи метод поділу навпіл для визначення температури  $T_{tr}$  фазового переходу. На рис.3.14 показано залежність температури  $T_{tr}$  руйнування кластера граничного розміру (крива 2) в МРС: область «А» – співіснування агрегованої і розбавленої фаз у зразку; область «В» – існування тільки розбавленої фази.

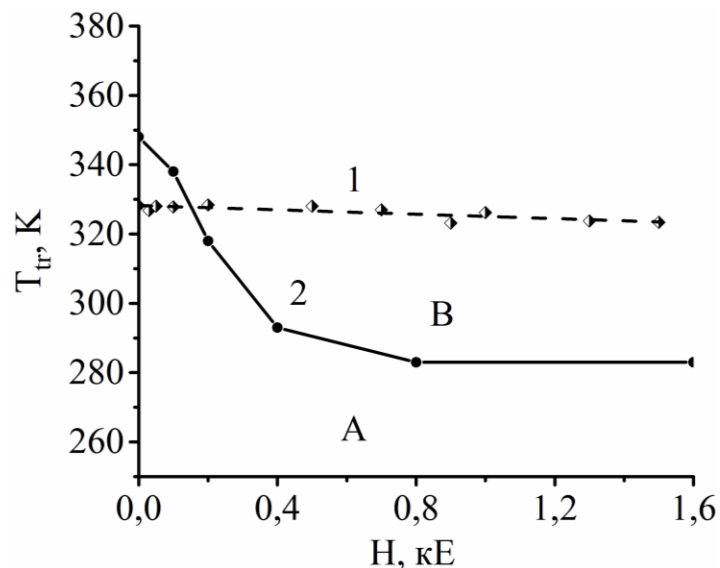


Рис.3.14. Залежність температури  $T_{tr}$  трансформування структурованої (область «В») в класичну (область «А») магнітну рідинну систему: 1 – експериментальні результати, 2 – результати моделювання (руйнування кластера граничного розміру)

Теоретична крива на рис.3.14 за спадаючим характером співпадає з експериментальними результатами (рис.3.8), що спостерігаються тільки, починаючи з другого циклу нагрівання-охолодження системи.

При первинному нагріванні залежність температури  $T_{tr}$  повного руйнування кластерної структури має більш слабку залежність ніж експериментальні похибки (Рис.3.6). Така поведінка може бути пояснена припущенням, що початковий стан експериментального зразка не відповідає початковим умовам моделювання, тобто кластеру з випадковою щільною упаковкою [118] сукупності полідисперсних частинок (рис. 3.10).

Дійсно, кінцевий рівноважний стан структурованої МРС являє собою набір первинних кластерів, які складаються тільки з великих наночастинок ( $d_i^m \sim 20$  нм) [54] і поодиноких малих ( $d_i^m \sim 10$  нм) магнітних наночастинок. З таких первинних кластерів утворюється видима в оптичний мікроскоп структура кластерів (клубок із ланцюжків первинних кластерів) (див. *Підрозділ.3.1*). Таким чином, перший нагрів потрібний для того, щоб сформувати метастабільну щільну структуру, яка зберігається протягом наступних циклів нагрівання-охолодження. Така метастабільна структура в МРС через тривалий періоду часу (декілька годин) переходить у стан із первинними кластерами, і для формування метастабільної щільної структури з випадковою упаковкою знову потрібний первинний цикл нагрівання-охолодження.

Спадаючий характер залежності  $T_{tr}(H)$  (рис.3.14) суперечить деяким теоретичним дослідженням, де ця залежність мала зростаючий характер [49, 98, 99]. Такі протиріччя між цими теоріями і даними роботами пов'язані з тим, що

навіть концептуальна можливість появи фазового переходу РГ в МРС обговорюється в різних роботах [97].

Це пов'язано з тим, що моделі середнього поля і статистичні моделі не застосовуються у випадку великої константи зв'язку та/або великої концентрації наночастинок у МРС [103]. З іншого боку, їх застосування виправдане для випадку високих температур та/або сильно розбавлених класичних МРС, де кореляція в орієнтаціях магнітних моментів мала [100]. В останньому випадку МРС розглядається як класична рідина Ленарда-Джонса з ближнім порядком [100], який виключає можливість появи комплексів структур з дальнім порядком (лінійних ланцюжків, кілець, трубок тощо) [54, 107]. Відомо [97], що рівноважна МРС може складатися зі структур з дальнім порядком, тому реальна щільна фаза МРС повинна бути представлена рідкою кристалоподібною мікроструктурою, а не класичною рідиною Ленарда-Джонса.

Рідина Ленарда-Джонса є адекватною моделлю для таких умов, за яких руйнуються структури з дальнім порядком за рахунок збільшення ентропії і зростання ролі броунівського руху: висока температура, низька концентрація частинок, велике значення коефіцієнту покриття наночастинок тощо. У цьому випадку доданок потенціальної енергії у вільній енергії  $F$  МРС [105] набагато менший за ентропійний доданок. Локальний мінімум вільної енергії  $F$  має місце тільки для великих частинок (в області  $\phi_v < 30\%$  на рис.3.9). Це відбувається тому, що фазовий перехід РГ у рамках моделі Ленарда-Джонса для МРС є можливим тільки в термодинамічних теоріях для бідисперсних [49] або полідисперсних МРС.

Зовнішнє магнітне поле придушує обертальний броунівський рух і орієнтує магнітні моменти наночастинок. Це призводить до збільшення притягування між частинками [105]. Таким чином, зовнішнє магнітне поле стимулює фазовий перехід конденсації [98], що призводить до зростаючого характеру залежності  $T_r(H)$  при збільшенні величини магнітного поля.

Для випадку ж значної кореляції орієнтацій магнітних моментів залежність не буде мати такий характер. У цьому випадку умови моделі середнього ізотропного потенціалу порушені: анізотропна диполь-дипольна взаємодія сильно впливає на рівноважну структуру. Такі структури із замкнутим магнітним потоком (кільця, сукупності кілець, трубки тощо [107]), вже відповідають мінімальній потенціальній енергії і пригніченому ентропійному доданку. Прикладання зовнішнього магнітного поля збільшує потенціальну енергію структур із замкнутим магнітним потоком (рис.3.12а), які перетворюються в набір паралельних лінійних ланцюжків (Рис. 3.12в, 3.13а і 3.13в). Енергія  $E_w$ , яка необхідна для відриву граничних частинок від кластера в такій структурі, є меншою, ніж для частинок усередині кластера, оскільки перші приєднані тільки до одного магнітного диполя. Структури із замкненим магнітним потоком обмежені більшою диполь-дипольною енергією і руйнуються при більшій температурі. Таким чином, збільшення величини магнітного поля призводить до зменшення енергії  $E_w$ .

Крім того, потрібно враховувати те, що різний характер залежності  $T_r(H)$  міг бути пов'язаний із різними початковими умовами дослідження МРС.

При  $k_c = 5\%$  в полідисперсній МРС може утворитись, обійшовши сильне поверхневе відштовхування між частинками, випадкова щільно упакована структура [118] (кластер граничного розміру). Це нестабілізований тип МРС (рис. 2.7б) з високою об'ємною концентрацією дисперсної фази ( $\varphi_v \sim 30\%$  – див. рис. 3.9).

З іншого боку, класична стабілізована МРС ( $k_c = 50\%$ ) відповідає добре розділеним частинкам (рис. 2.7а). Останнє означає, що кореляція в орієнтаціях магнітних моментів мала [100] за рахунок більшої середньої відстані між частинками і за рахунок відповідної слабкішої диполь-дипольної взаємодії. У цьому випадку утворення кластерів може бути змодельовано як фазовий перехід типу РГ [43, 100, 105].

### 3.3. Висновки до розділу 3

1. Показано, що при малому рівні покриття наночастинок олеїною кислотою ( $k_c = 5\%$ ) в полідисперсній магнітній рідинній системі гас-магнетит можуть утворюватись кластери магнітних наночастинок граничного розміру (щільно упакована структура) не тільки з наночастинок розміром  $d \geq 15$  нм, як вважалось раніше, але й з наночастинок менших розмірів (принаймні, для  $d = 10$  нм).

2. Експериментально було показано, що під час первинного нагрівання структурованої магнітної рідинної системи (МРС із великими рідинно-крапельними кластерами) при  $T_{tr} = (325 \div 329)$  К, незалежно від величини прикладеного зовнішнього постійного магнітного поля, структурована магнітна рідинна система повністю трансформується в класичну магнітну рідинну систему.

3. Досліджено трансформування структурованої (з рідинно-крапельними кластерами) магнітної рідинної системи в класичну при нагріванні в магнітному полі. Показано, що температура  $T_{tr}$  трансформування структурованої в класичну магнітну рідинну систему (процес руйнування кластерної структури при її нагріванні) залежить від передісторії: від того, чи здійснюється первинний або повторний цикл нагрівання-охолодження такої магнітної рідинної системи. Це може бути використано для корекції вимог до технології застосування магнітних рідинних систем в медицині.

4. Охолодження однорідної фази (класичної МРС) в магнітному полі та без магнітного поля призводить до утворення розвиненої структури голкоподібних/сферичних рідинно-крапельних кластерів. Така форма структури новоутворених кластерів зумовлена мінімізацією повної енергії системи.

5. За допомогою моделювання методом молекулярної динаміки було показано, що температура  $T_{tr}$  руйнування кластера граничного розміру зменшується зі збільшенням величини зовнішнього магнітного поля.

6. Характер залежності (спадаючий або зростаючий)  $T_{tr}(H)$  залежить не тільки від типу магнітної рідинної системи (структурована чи класична), але й від початкових умов магнітної рідинної системи: концентрації дисперсної фази, рівня покриття частинок сурфактантом, температури та величини константи зв'язку наночастинок.

## РОЗДІЛ 4

**ПЕРЕБУДОВА КЛАСТЕРНОЇ СТРУКТУРИ В ТОНКИХ ШАРАХ  
КЛАСИЧНИХ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ ПІД ДІЄЮ  
ІМПУЛЬСНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ**

В класичних МРС під дією магнітного поля може утворюватися видима в оптичний мікроскоп кластерна структура. Як було показано в огляді літератури утворення такої структури носить оборотних характер. У цьому розділі розглядаються особливості формування та трансформування кластерів магнітних наночастинок у тонких шарах класичних МРС ( $h=50, 120$  і  $250$  мкм) під дією довготривалого імпульсу магнітного поля, напрямленого вздовж нормалі до поверхні цих зразків, експериментально, а також за допомогою комп'ютерного моделювання. Для експериментального дослідження використовувалась методика вимірювання пропускання оптичного випромінювання з різними довжинами хвиль у шарах МРС. Отримані результати підтверджуються запропонованою моделлю кластероутворення в МРС

**4.1. Формування і трансформування кластерної структури в тонких шарах класичних магнітних рідинних систем під дією імпульсного магнітного поля**

Зміна величини оптичної екстинції світлового пучка при його проходженні крізь шар МРС у магнітному полі визначається формулою Бугера-Ламберта-Бера і описується за допомогою коефіцієнта відносного оптичного пропускання,  $K = I_2/I_1$ , де  $I_1(I_2)$  – інтенсивність оптичного випромінювання, що пройшло крізь досліджуваний зразок, до (після) включення імпульсу магнітного поля. В досліджуваних зразках класичної МРС спостерігалася інверсія напрямку оптичної екстинції (ІНОЕ): спочатку зменшення протягом

певного відрізка часу, а потім самовільне збільшення оптичної прозорості шарів МРС.

Під дією довготривалого імпульсу магнітного поля ( $\tau_{imn} \sim 200$  с) в тонких шарах класичної МРС спостерігалися два види ІНОЕ: основний (ІНОЕ-1), який виникає після увімкнення магнітного поля, і залишковий (ІНОЕ-2), який виникає після вимкнення магнітного поля.

Для зручності час досягнення ІНОЕ-1 ( $\tau_1$ ) будемо відраховуватися від моменту включення магнітного поля, а час досягнення ІНОЕ-2 ( $\tau_2$ ) – від моменту його вимкнення. Після включення довготривалого імпульсу магнітного поля (момент часу  $\tau_0$ ) в момент часу  $\tau_1$  спостерігався ефект ІНОЕ-1 (рис. 4.1). В момент часу  $\tau_0'$ , коли вимикається електричний струм, що протікає в котушках електромагніта, відбувається зменшення коефіцієнта відносного оптичного пропускання  $K$  досліджуваних зразків МРС аж до моменту виникнення ІНОЕ-2 (момент часу  $\tau_2$ ) (рис. 4.1).

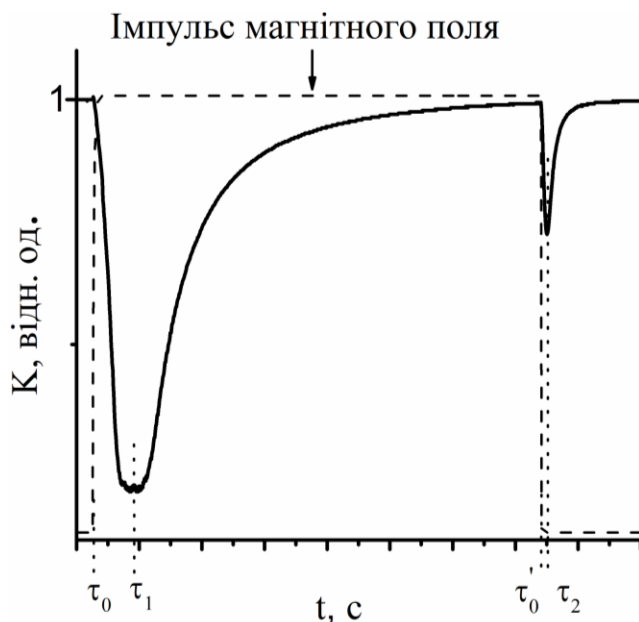


Рис.4.1. Схематичне зображення залежності коефіцієнта оптичного пропускання  $K$  від часу:  $\tau_0(\tau_0')$  - момент увімкнення (вимкнення) зовнішнього магнітного поля;  $\tau_1(\tau_2)$ - момент виникнення ІНОЕ-1 (ІНОЕ-2)

З [125] відомо, що максимальна величина поглинання та розсіювання (екстинкції) оптичного випромінювання в диспергованих системах відбувається на неоднорідностях, розмір яких стає порядку довжини хвилі  $\lambda$  оптичного випромінювання. Таким чином, момент часу  $\tau_1$ , при якому спостерігається ІНОЕ-1, відповідає моменту часу, коли характерний розмір  $D_1$  кластерів магнітних наночастинок у перерізі, поперечному до напрямків магнітного поля та зондуючого оптичного променя, стає порядку довжини хвилі оптичного випромінювання ( $D_1 = \alpha\lambda$ , де  $\alpha$  – деякий безрозмірний коефіцієнт, який залежить від параметрів середовища, в якому відбувається екстинкція оптичного випромінювання).

Було виявлено, що величина часу досягнення ІНОЕ-1  $\tau_1$  для різних довжин хвиль ( $\lambda_B, \lambda_G, \lambda_R, \lambda_{IR}$ ) за однакових величин імпульсу магнітного поля має різні значення, відповідно  $\tau_1^B, \tau_1^G, \tau_1^R, \tau_1^{IR}$  (рис.4.2).

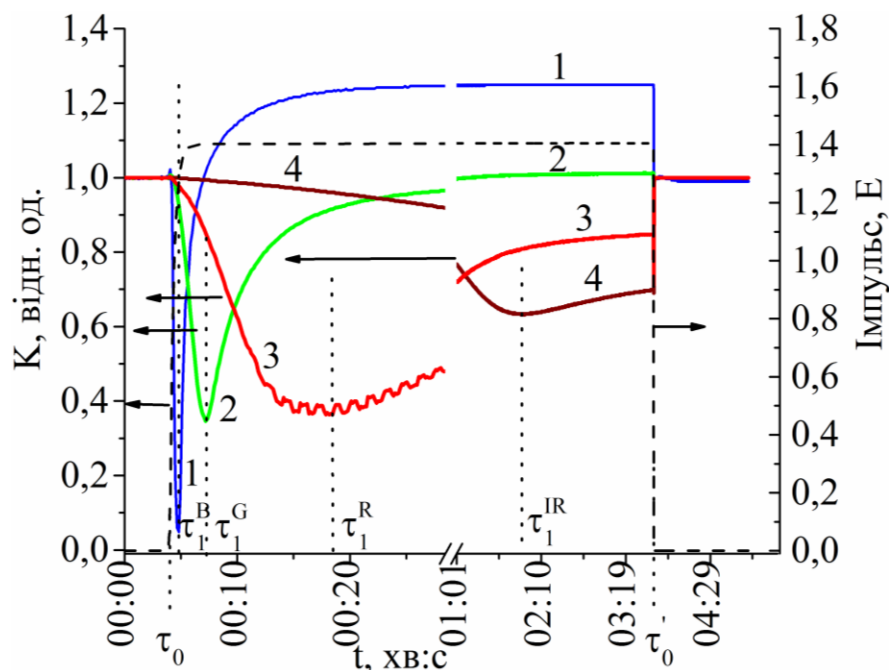


Рис.4.2. Часова залежність зміни величини оптичного пропускання  $K$  шару класичної МРС товщиною  $h = 50$  мкм під дією імпульсу магнітного поля величиною  $H = 1400$  Е для  $\lambda_B$  (1),  $\lambda_G$  (2),  $\lambda_R$  (3) та  $\lambda_{IR}$  (4)

Ефект ІНОЕ-1 в тонких шарах МРС для чотирьох різних досліджених довжин хвиль оптичного випромінювання ( $\lambda_B$ ,  $\lambda_G$ ,  $\lambda_R$ ,  $\lambda_{IR}$ ) залежить від величини імпульсу магнітного поля. Було виявлено, що величина часу досягнення ІНОЕ-1  $\tau_1$  для різних довжин хвиль ( $\lambda_B, \lambda_G, \lambda_R, \lambda_{IR}$ ) за однакових величин імпульсу магнітного поля має різні значення, відповідно  $\tau_1^B$ ,  $\tau_1^G$ ,  $\tau_1^R$ ,  $\tau_1^{IR}$  (рис. 4.2). Залежності  $\tau_1^B$ ,  $\tau_1^G$ ,  $\tau_1^R$  та  $\tau_1^{IR}$  від амплітуди імпульсу магнітного поля представлено на рис. 4.3.

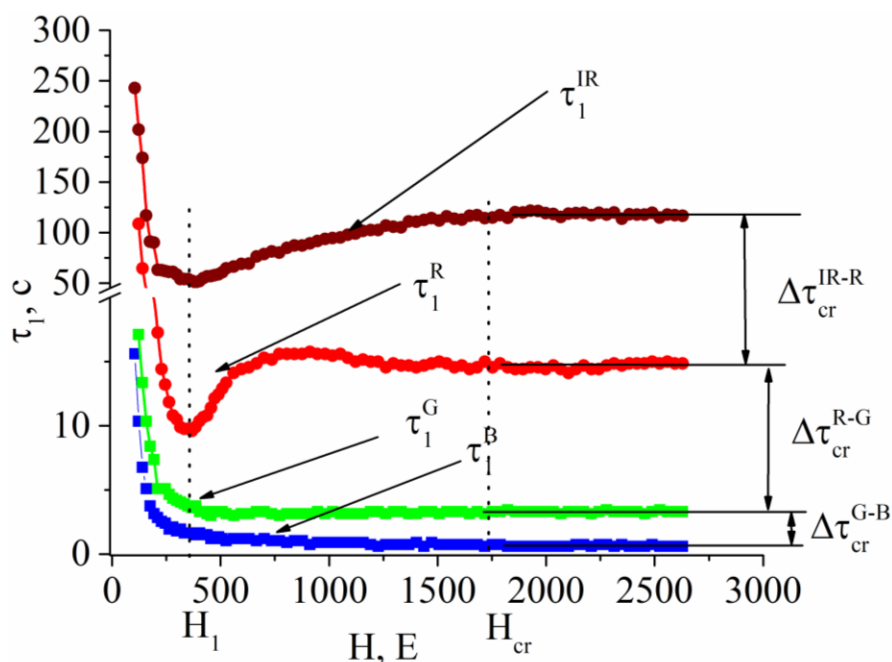


Рис.4.3. Залежність часу ІНОЕ-1  $\tau_1^B$ ,  $\tau_1^G$ ,  $\tau_1^R$  та  $\tau_1^{IR}$  від величини імпульсу магнітного поля при зондуванні досліджуваних зразків лазерним випромінювання, відповідно, із  $\lambda_B$ ,  $\lambda_G$ ,  $\lambda_R$  та  $\lambda_{IR}$

Потрібно відмітити, що для випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda_R$  спостерігаються нерегулярні зміни величини оптичного пропускання («осциляції») в околі мінімуму залежності пропускання від часу (рис. 4.2). Така поведінка ми пояснюється інтерференцією розсіяного на кластерах світла [125].

Її спостереження лише для світла з  $\lambda_R$  пов'язано з більш високою монохроматичністю оптичного випромінювання даного джерела.

Для пояснення отриманих результатів було запропоновано модель формування, росту і руйнування стовпчатих кластерів магнітних наночастинок у класичних МРС (рис.4.4) під дією імпульсного магнітного поля, деталі якої описано нижче.

В класичній МРС лише великі магнітні наночастинок, гідродинамічний діаметр яких складає  $\overline{d_i^L} \sim 20$  нм, формують первинні кластери [49, 54].

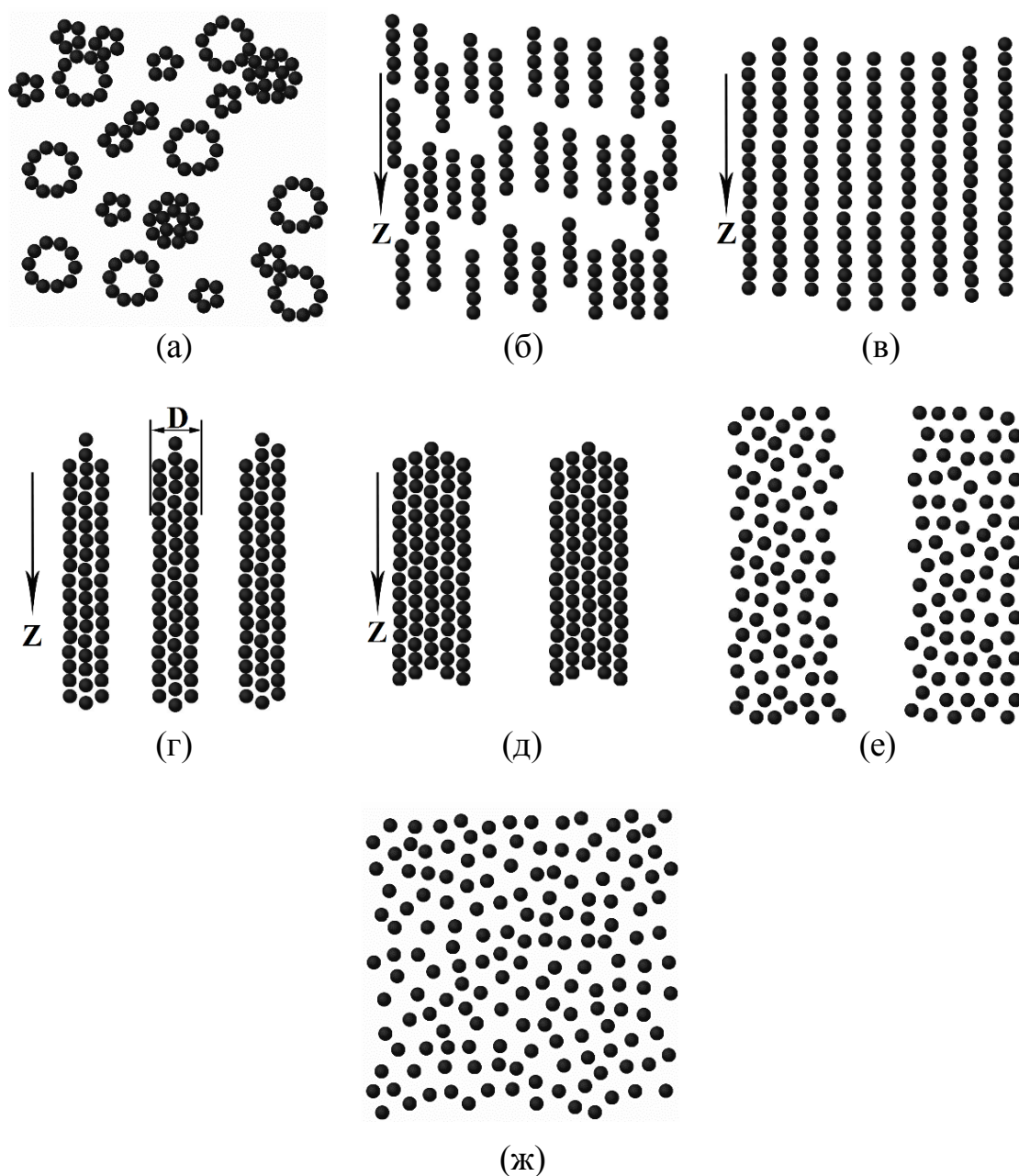


Рис.4.4. Схема утворення, росту і руйнування стовпчатих кластерів великих магнітних наночастинок у класичних МРС під дією магнітного поля. Напрямок поширення оптичного випромінювання і напрямок магнітного поля співпадає з напрямком осі  $Z$

За відсутності зовнішнього магнітного поля такі кластери являють собою окремі структури із замкненим магнітним потоком (рис.4.4а) [54, 107] і не спостерігаються у оптичному мікроскопі через їх невеликий розмір.

В 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. 4.4б), потім вони об'єднуються в довгі ланцюжки (рис. 4.4в), довжина яких  $L$  в даному випадку обмежена товщиною контейнера з МРС. Подальше трансформування таких структур у зовнішньому магнітному полі призводить до латеральної агрегації цих ланцюжків і утворення товстіших стовпчатих кластерів [75, 91] (рис.4.4г), товщина  $D$  яких збільшується при подальшій дії магнітного поля (рис. 4.4д).

Динаміка формування/руйнування кластерної структури в різні моменти часу після ввімкнення/вимкнення імпульсу магнітного поля візуально спостерігалась за допомогою CMOS камери (рис. 4.5). Ріст стовпчатих кластерів у тонких шарах класичної МРС є підтвердженням латеральної агрегації таких кластерів.

Добре розвинені агреговані структури спостерігаються лише на Рис. 4.5б, що пов'язано з роздільною здатністю оптичного мікроскопа і контрастністю зображення. Аналогічний тип структури (проте з іншими розмірами) зображено і на Рис. 4.5а, хоча таку структуру було складно розпізнавати візуально через інструментальні обмеження оптичної системи.

Латеральну агрегацію можна охарактеризувати потоком великих наночастинок  $d^2N/dSdt$  ( $N$  – концентрація великих наночастинок,  $S$  - площа поверхні кластера,  $t$  - час) як поодиноких, так і у складі первинних кластерів,

які під дією магнітного поля руйнуються. Таким чином, швидкість зростання товщини  $D$  кластера можна записати як

$$dD/dt = \frac{\pi \overline{d_i^L}^3}{3\kappa} \left\langle \frac{d^2 N}{dS dt} \right\rangle, \quad (4.1)$$

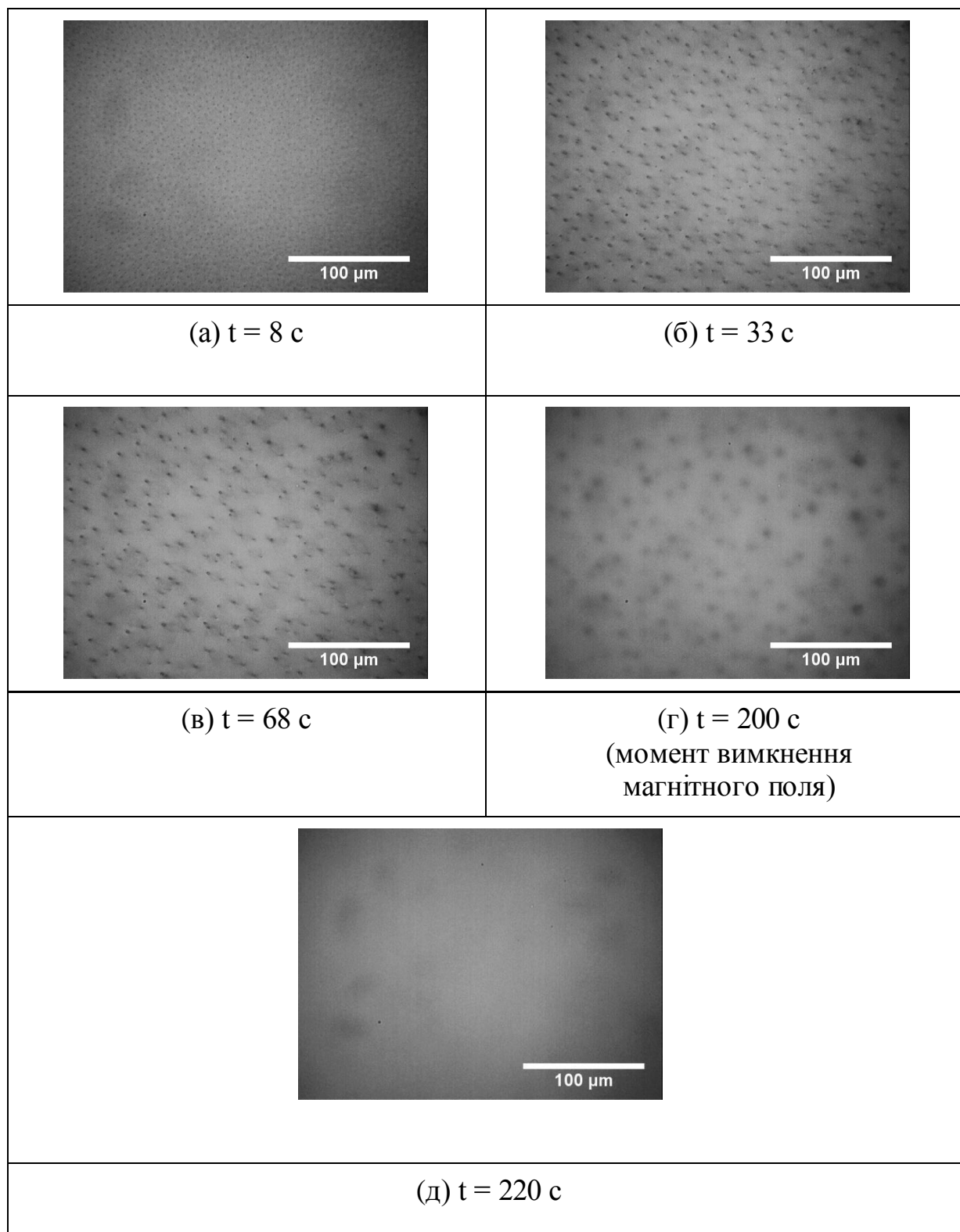


Рис.4.5. Фотознімки CMOS-камери (в площині зразка XY) під час дії довготривалого імпульсу магнітного поля, орієнтованого вздовж нормалі до поверхні досліджуваного зразка. Момент часу  $t$  починає відраховуватись від моменту включення імпульсу магнітного поля величиною  $H = 500$  Е. Товщина контейнера дорівнює  $h = 250$  мкм

де коефіцієнт  $\kappa \approx 0,74$  у випадку щільної упаковки кубічного чи гексагонального типу [126]. Для інших типів упаковки, включаючи квазікристалічний тип, ця величина буде меншою. Для щільної випадкової упаковки її значення складає  $\kappa \approx 0,634$  [118].

У момент часу  $\tau_1$ , коли величина зміни екстинкції оптичного випромінювання досягає максимального значення (рис.4.1, 4.2), виконується умова  $D_1 = \alpha\lambda$  [125]. В цей момент товщина кластерів дорівнює  $D_1$ . Таким чином, величину  $\tau_1$  можна оцінити з рівняння:

$$D_1 = \int_0^{\tau_1} \frac{\pi \overline{d_i^L}^3}{3\kappa} \left\langle \frac{d^2 N}{dS dt} \right\rangle dt. \quad (4.2)$$

Після досягнення максимального значення в момент часу  $\tau_1$ , коли виконується умова  $D_1 = \alpha\lambda$  [125], величина екстинкції оптичного випромінювання починає зменшуватись. Подальше збільшення (в моменти часу  $t > \tau_1$ ) товщини стовпчатих кластерів призводить до зменшення ефективної площі поперечного перерізу об'єктів, на яких відбувається оптична екстинкція (розсіювання та поглинання оптичного випромінювання), що викликає збільшення величини  $K$ , яке починається після спостереження ефекту ІНОЕ-1 (рис. 4.1, 4.2).

Вимкнення магнітного поля призводить до руйнування стовпчатих кластерів за рахунок броунівського руху та стеричного відштовхування між наночастинками всередині стовпчатих кластерів. Відразу після вимкнення магнітного поля кластер починає збільшувати свій об'єм за рахунок збільшення середньої відстані між сусідніми частинками, і структура кластера стає не

щільною («рихлою») (рис.4.4е). При цьому збільшується об'єм, де відбувається поглинання та розсіювання оптичного випромінювання.

Далі кластер повністю руйнується, перетворюючись на майже однорідну МРС (рис. 4.4ж) і, нарешті, відбувається поступове повернення структури до початкового стану МРС (рис. 4.4а).

Мінімальне значення оптичного пропускання  $K^{\min} = I_2^{\min} / I_1$ , (де  $I_2^{\min}$  – інтенсивність оптичного випромінювання, що відповідає мінімуму оптичного пропускання  $K$  у момент спостереження ІНОЕ-1) та час  $\tau_1$  появи ІНОЕ-1 в тонких шарах МРС залежать від амплітуди прикладеного імпульсу магнітного поля. Зокрема, збільшення величини імпульсу зовнішнього магнітного поля призводить до зменшення величини  $K^{\min}$  (рис. 4.6). Ця тенденція зберігається для випромінювання всіх чотирьох довжин хвиль ( $\lambda_B$ ,  $\lambda_G$ ,  $\lambda_R$ ,  $\lambda_{IR}$ ), але результати мають суттєво різні кількісні особливості (рис.4.7).

Така залежність  $K^{\min}$  для випадку ІНОЕ-1 пояснюється тим, що при збільшенні величини магнітного поля збільшується густина кластерів, розмір яких характеризує дану довжину хвилі випромінювання, відповідно до умови  $D_1 = \alpha\lambda$  (далі - *характерні кластери*). Саме на кластерах таких розмірів відбувається максимальна екстинкція оптичного випромінювання.

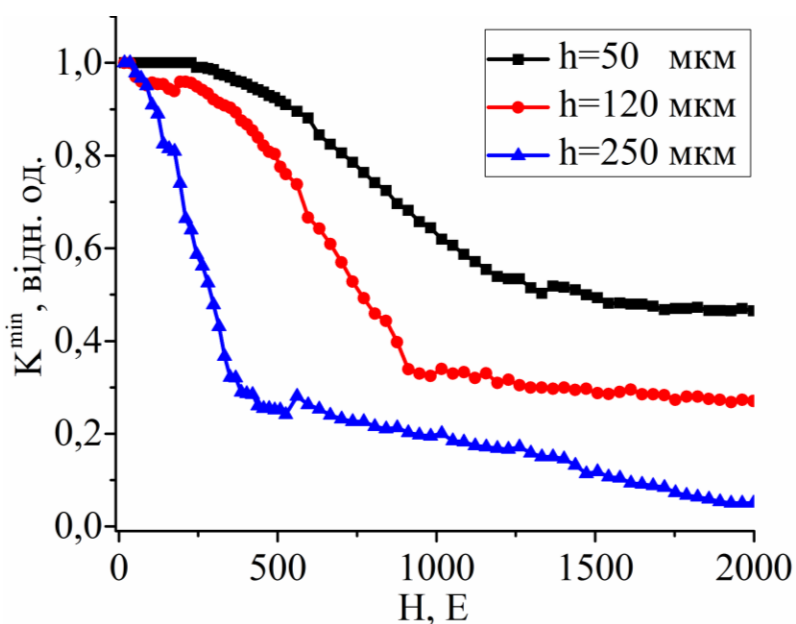


Рис.4.6. Залежність мінімального значення величини оптичного пропускання  $K^{\min}$  від величини амплітуди прикладеного імпульсу магнітного поля  $H$  для досліджуваних зразків МРС різної товщини:  $h = 50, 120$  і  $250$  мкм. Довжина хвилі зондуючого оптичного випромінювання  $\lambda_R = 630$  нм

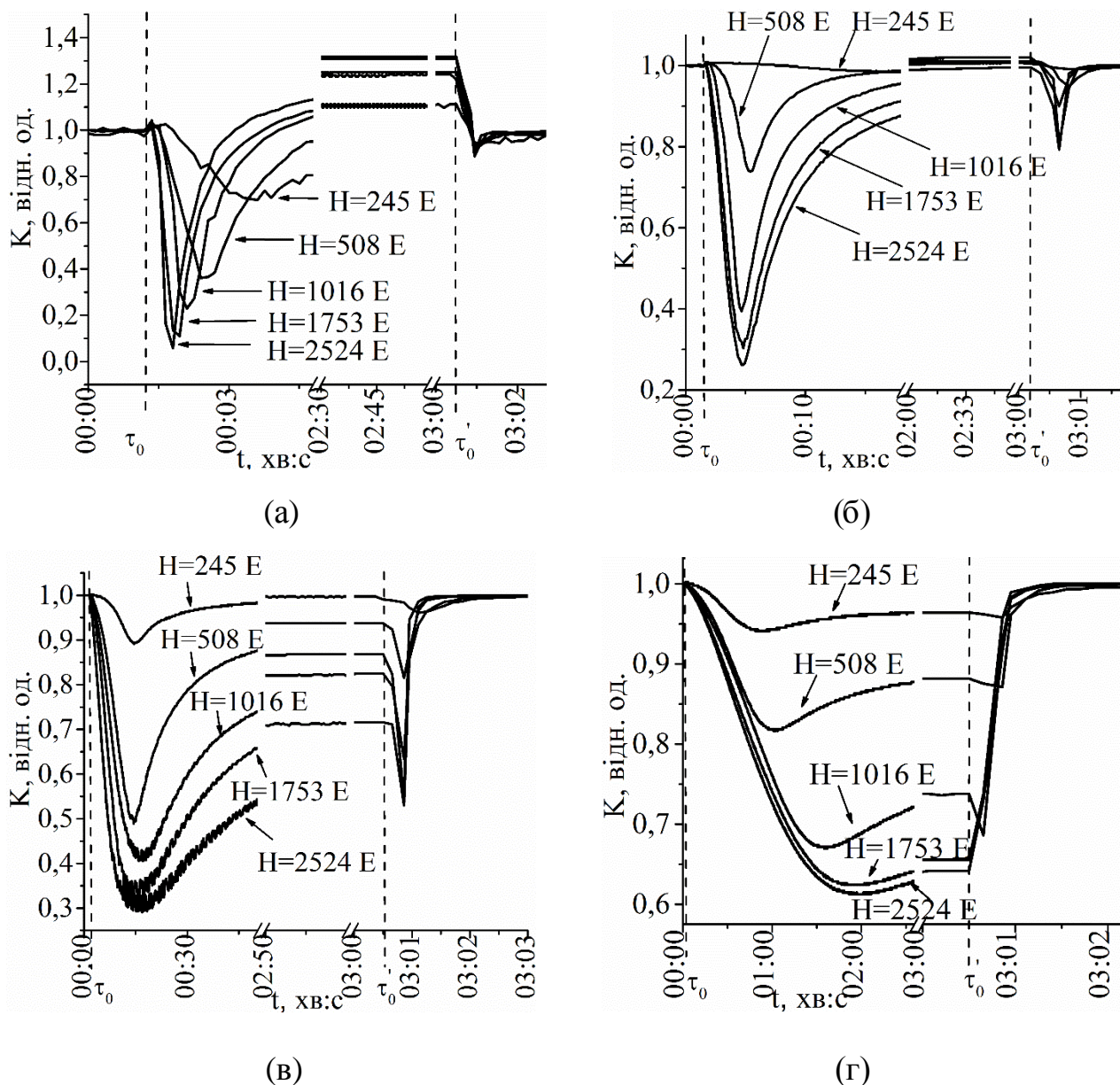


Рис.4.7. Залежність величини оптичного пропускання  $K$  шару МРС товщиною  $h = 50$  мкм від часу дії  $t$  імпульсу магнітного поля тривалістю  $\tau_{imp} = 178$  с різної величини  $H$  для різних довжин хвиль оптичного випромінювання: а)  $\lambda_B = 450$  нм, б)  $\lambda_G = 530$  нм, в)  $\lambda_R = 630$  нм, г)  $\lambda_{IR} = 1060$  нм

Як видно з рис.4.7 (а-г), густина *характерних кластерів* різна в магнітних полях різної величини і збільшується при збільшенні величини поля. Крім того, густина *характерних* кластерів залежить від часу, який пройшов з моменту вмикання магнітного поля, і максимальна в момент часу, коли спостерігається ІНОЕ-1.

Вплив товщини контейнера  $h$  на величину  $K^{\min}$  поводить себе відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера, а саме: зменшується по мірі збільшення товщини контейнера. Аналогічно можуть бути пояснені залежності  $K^{\min}(H)$  для різних значень  $h$  (рис.4.6).

За однакової величини амплітуди імпульсу магнітного поля (рис.4.2) для всіх досліджених величин амплітуди (рис.4.3) завжди виконується співвідношення (за однакових початкових і граничних умов: концентрації дисперсної фази в МРС, в'язкості рідини-носія, геометричних розмірах досліджуваних зразків тощо):

$$\tau_1^B < \tau_1^G < \tau_1^R < \tau_1^{IR}. \quad (4.3)$$

Зростання часу  $\tau_1$ , при якому виконується умова  $D_1 = \alpha\lambda$ , по мірі збільшення довжини хвилі випромінювання є підтвердженням: 1) передбачуваного факту про утворення і збільшення розмірів кластерів магнітних наночастинок у МРС після вмикання зовнішнього магнітного поля; 2) ріст кластерів має латеральний характер. Поздовжнє або латеральне збільшення розмірів кластерів має принципове значення в розумінні механізмів утворення кластерів та їх трансформування (рис. 4.4).

Мінімуми для величин  $\tau_1^R$  та  $\tau_1^{IR}$  на залежності  $\tau_1(H)$  спостерігаються приблизно за однакової величини імпульсу магнітного поля  $H_1 \approx 400$  Е (рис. 4.3). Така поведінка пов'язана з ущільненням стовпчатих кластерів, які при  $H < H_1$  не є щільно упакованими. Для оптичного випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda_B$  та  $\lambda_G$  мінімуми для залежності  $\tau_1(H)$  (рис.4.3) не спостерігаються. Це пов'язано з відносно малим початковим ущільненням

тонких стовпчатих кластерів ( $D_1^B = \alpha\lambda_B$  або  $D_1^G = \alpha\lambda_G$ ) через меншу кількість частинок у поперечному перерізі таких кластерів порівняно з більш товстими кластерами ( $D_1^R = \alpha\lambda_R$  або  $D_1^{IR} = \alpha\lambda_{IR}$ ). Відповідно, за малої кількості частинок у поперечному перерізі кластера, втрачається сенс у значенні дальнього порядку взагалі та конкретно щільної упаковки сферичних частинок кубічного або гексагонального типів.

Такі структури, ймовірно, більш подібні до квазікристалічних наноструктур або щільної випадкової упаковки. Більш масивні ж кластери ( $D_1^R = \alpha\lambda_R$  або  $D_1^{IR} = \alpha\lambda_{IR}$ ) за своїми механічними властивостями (тензорами модулів пружності та деформації) ближчі до макроскопічних тіл. Таким чином, особливості залежностей на рис.4.3 можна також пояснити відмінностями величини  $\kappa$  у формулі (4.2) для кластерів різного діаметра.

При досягненні певного критичного значення величини амплітуди імпульсу  $H_{cr} \approx 1700$  Е (рис. 4.3) величини  $\tau_1^B$ ,  $\tau_1^G$ ,  $\tau_1^R$  та  $\tau_1^{IR}$  перестають бути залежними від амплітуди магнітного поля і набувають граничних значень, відповідно,  $\tau_{cr}^B$ ,  $\tau_{cr}^G$ ,  $\tau_{cr}^R$  та  $\tau_{cr}^{IR}$ . Така поведінка може бути пов'язана з тим, що за величин магнітного поля, менших  $H_{cr}$ , в об'ємі досліджуваного зразка, крім стовпчатих кластерів, ще існують поодинокі магнітні наночастинки  $Fe_3O_4$ . А при  $H \geq H_{cr}$  у момент часу  $\tau_1$  весь простір заповнений періодично розташованими стовпчатими кластерами (рис.4.4).

Звертає на себе увагу те, що величина  $K$  в момент вимкнення магнітного поля може набувати значень, відмінних від 1 (рис.4.2). Перед вимкненням магнітного поля величина оптичного пропускання для  $\lambda_B$  і  $\lambda_G$ , на відміну від  $\lambda_R$  та  $\lambda_{IR}$ , набуває значень, більших за 1 (рис.4.2). Така поведінка пов'язана з різними спектрами поглинання оптичного випромінювання для МРС з різною концентрацією дисперсної фази (концентрованої чи розбавленої МРС) та для гасу, який використовувався як рідина-носії (рис. 2.7).

Для короткохвильового ( $\lambda_B$  і  $\lambda_G$ ) випромінювання спостерігається помітно більш сильне поглинання більш концентрованою МРС, ніж менш концентрованою МРС та/або чисто гасом. Для довгохвильового ( $\lambda_R$  і  $\lambda_{IR}$ ) випромінювання спостерігається порівняно однакове поглинання для даних речовин (рис. 2.7). При цьому враховується те, що для випадку, коли утворюються стовпчаті кластери магнітних наночастинок, в оптичному поглинанні зростає роль рідини-носія.

Явище ІНОЕ-1 залежить від концентрації дисперсної фази (рис. 4.8). Це явище існує тільки за певних значень  $\varphi_V$ . ІНОЕ-1 не спостерігається для дуже розбавлених зразків МРС  $\varphi_V \leq 0,3\%$ , а також для зразків з  $\varphi_V > 2\%$  (рис. 4.8).

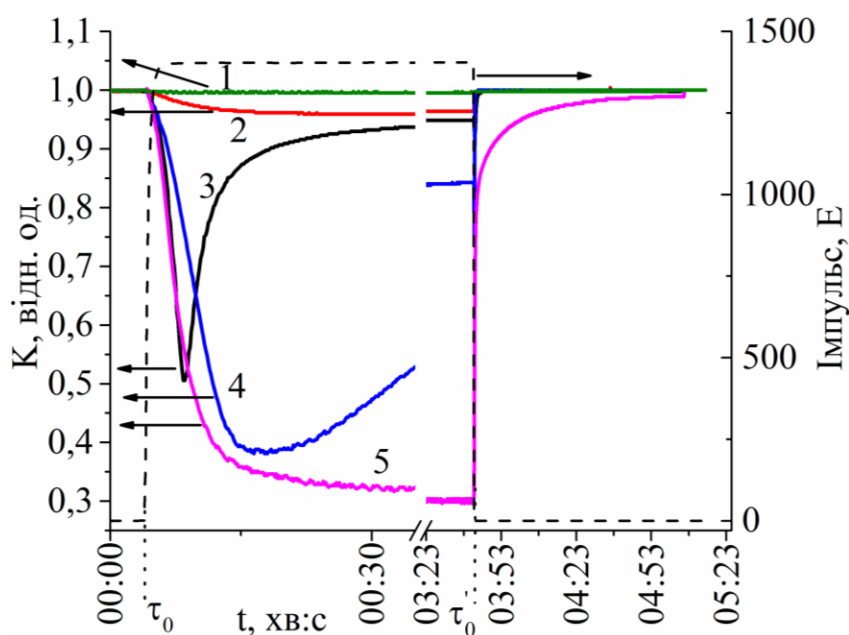


Рис.4.8. Часова залежність зміни величини оптичного пропускання  $K$  тонких шарів МРС ( $h=50$  мкм) для  $\lambda_R = 630$  нм під дією імпульсу магнітного поля величиною  $H=1400$  Е для різної концентрації дисперсної фази ( $\varphi_V$ ):  $\varphi_V = 0,2\%$  (1),  $\varphi_V = 0,3\%$  (2),  $\varphi_V = 0,6\%$  (3),  $\varphi_V = 1,2\%$  (4) і  $\varphi_V = 2,0\%$  (5)

При зменшенні концентрації дисперсної фази збільшується середня відстань між сусідніми наночастинками, а тому зменшується сила, з якою вони

взаємодіють. Сила латеральної взаємодії між ланцюжкоподібними кластерами носить мультипольний характер [127], тобто сильно зменшується із відстанню. Таким чином, для дуже розбавлених зразків МРС ( $\varphi_V \leq 0,3$  %) товщина таких кластерів, принаймні для  $\lambda_R \leq \lambda$ , не досягає величини  $D_1$ . Отже, для таких МРС не спостерігаються ефекти ІНОЕ.

Час ІНОЕ-1  $\tau_1$  залежить від величини  $\varphi_V$ . Так для  $\varphi_V = 0,6\%$  ІНОЕ-1 спостерігається раніше, ніж для  $\varphi_V = 1,2\%$  (криві (3) і (4) на рис. 4.8, відповідно). Для досліджуваних зразків із концентрацією дисперсної фази  $\varphi_V = 2\%$  ефекти ІНОЕ не спостерігаються (принаймні для  $\tau_{imm} \sim 200$  с) (крива (5) на рис.4.8). Така поведінка  $\tau_1$  може бути пов'язана зі зміною в'язкості рідини-носія.

У початковій МРС ( $\varphi_V = 1,2$  %) молекули олеїнової кислоти були не тільки адсорбованими на поверхні наночастинок магнетиту, а і були присутні у вигляді вільних молекул [64, 81] в рідині-носієві.

Розбавлення початкової МРС призводило до зменшення в'язкості рідини, в якій знаходилися стабілізовані частинки магнетиту. Таким чином, при концентрації дисперсної фази  $\varphi_V = 0,6$  % середня відстань між магнітними 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  $\lambda \leq \lambda_R$ ). Проте, в'язкість середовища, в якому були частинки магнетиту, при  $\varphi_V = 0,6$  % була меншою, ніж для МРС із концентрацією дисперсної фаз  $\varphi_V = 1,2$  %. Швидкість утворення кластерів залежить і від в'язкості рідини-носія, і від відстані між сусідніми частинками. Таким чином, із конкуренції цих двох умов видно, що при  $\varphi_V = 0,6$  % кластери формуються у МРС швидше завдяки визначальній ролі в'язкості середовища, в якому знаходились магнітні частинки для таких значень  $\varphi_V$ .

Збільшення концентрації дисперсної фази в початковій МРС здійснювалося за рахунок її нагрівання (див. *Підрозділ.2.1*), і в результаті чого відбувалося випаровування необхідної кількості гасу. Таким чином, в'язкість рідини, в якій знаходились наночастинки магнетиту, збільшувалась за рахунок того, що вільні молекули олеїнової кислоти не випаровувались. Отже, середня відстань між частинками зменшувалась, проте збільшувалась в'язкість рідини-носія. З рис. 4.8. видно, що для  $\varphi_V = 2\%$  (як і у випадку  $\varphi_V = 0,6\%$ ) вирішальну роль у процесах кластероутворення відіграє вплив в'язкості рідини-носія, оскільки ефекти ІНОЕ не спостерігаються. Таким чином, при концентрації дисперсної фази  $\varphi_V = 2\%$  в об'ємі досліджуваного зразка МРС утворюються стовпчаті кластери із середньою товщиною  $D < D_1$  (принаймні для  $\lambda \geq \lambda_R$ ). Для підтвердження цього проведено моделювання процесів кластероутворення за різних значень в'язкості МРС за рахунок додавання надлишку олеїнової кислоти ( $\varphi_{OA}$ ) до класичної МРС (див. *Підрозділ. 4.2*).

Поряд з ефектом ІНОЕ-1 особливу увагу привертає також ефект ІНОЕ-2. Зокрема, спектральні залежності ІНОЕ-2 (рис.4.9 та 4.10) дозволили пояснити особливості формування та трансформування кластерів у класичних МРС після вимкнення магнітного поля.

Час  $\tau_2$  появи ІНОЕ-2 для різних довжин хвиль за однакових величин імпульсу магнітного поля має різні значення, відповідно  $\tau_2^B$ ,  $\tau_2^G$ ,  $\tau_2^R$ ,  $\tau_2^{IR}$  (рис. 4.9). Залежності  $\tau_2^B$ ,  $\tau_2^G$ ,  $\tau_2^R$  та  $\tau_2^{IR}$  від величини амплітуди імпульсу магнітного поля представлені на рис.4.10. Розкид точок на рис. 4.10 пов'язаний із обмеженістю часової роздільної здатності блоку реєстрації напруги (150 мс) при визначенні  $\tau_2$ .

З експериментальних результатів (рис. 4.9 та 4.10) видно, що за однакової величин імпульсу магнітного поля для всіх досліджених величин амплітуди для ІНОЕ-2 завжди виконується співвідношення:

$$\tau_2^B > \tau_2^G > \tau_2^R > \tau_2^{IR}. \quad (4.4)$$

Порівняння співвідношень (4.3) та (4.4) вказує на обернений характер цих нерівностей для ІНОЕ-1 та ІНОЕ-2.

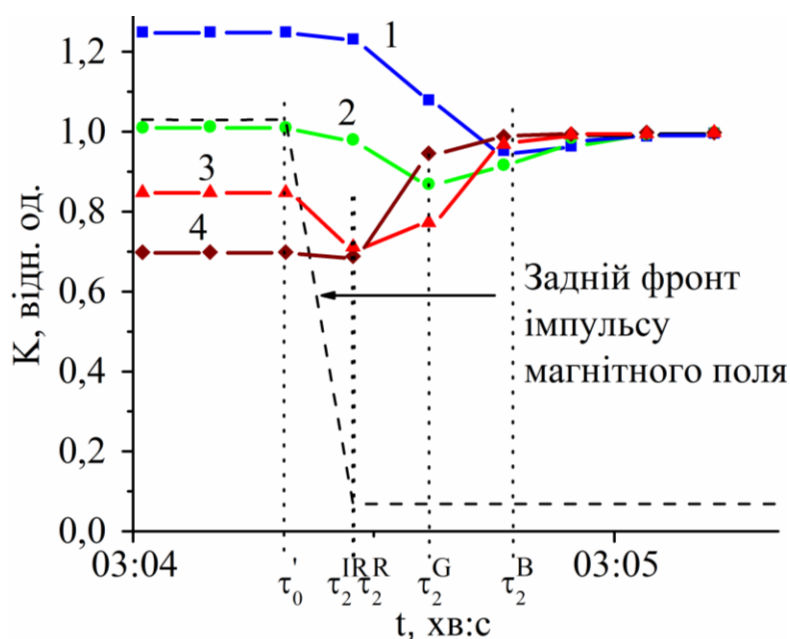


Рис.4.9. Особливості зміни відносної величини оптичного пропускання  $K$  тонкого шару ( $h = 50$  мкм) класичної МРС в околі моменту часу  $\tau_0'$  вимкнення імпульсу магнітного поля величиною  $H = 1400$  Е для різних довжин хвиль:  $\lambda_B$  (1),  $\lambda_G$  (2),  $\lambda_R$  (3) та  $\lambda_{IR}$  (4)

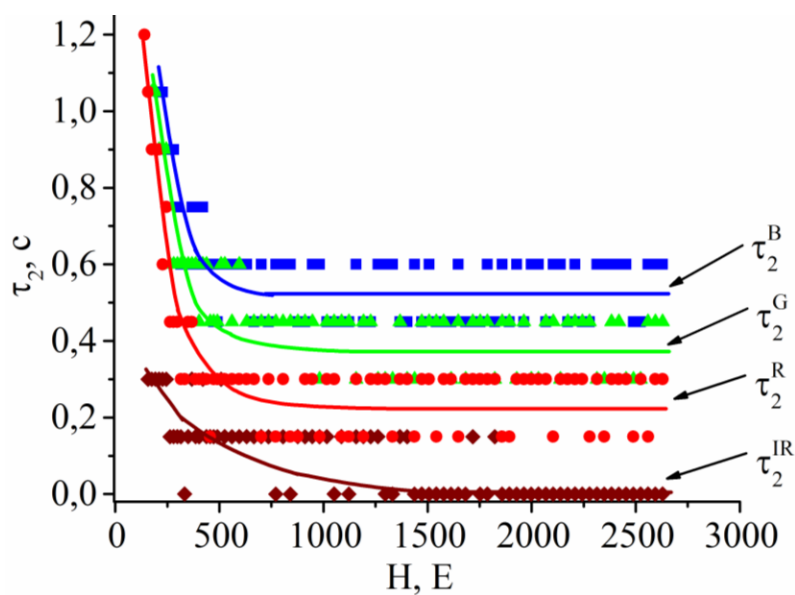


Рис.4.10. Залежність часу спостереження ІНОЕ-2  $\tau_2^B$ ,  $\tau_2^G$ ,  $\tau_2^R$  та  $\tau_2^{IR}$  від величини амплітуди  $H$  імпульсу магнітного поля при зондуванні досліджуваних зразків лазерним випромінювання із довжинами хвиль  $\lambda_B$ ,  $\lambda_G$ ,  $\lambda_R$  та  $\lambda_{IR}$ , відповідно

В момент вимкнення магнітного поля кластери починають руйнуватись, їх щільність поступово зменшується, одночасно зменшується простір, у якому були відсутні кластери (низькоконцентрована відносно магнітних кластерів область зразка), і, відповідно, збільшується висококонцентрована область за рахунок збільшення поперечних перерізів кластерів. При цьому формуються так звані «рихлі» кластери (рис.4.4е). У висококонцентрованій області поглинається більша частина падаючого на зразок оптичного випромінювання, тому величина оптичного пропускання досліджуваних зразків починає зменшуватись (рис. 4.9). Це зменшення продовжується до моменту часу  $\tau_2$  ІНОЕ-2. Подальше зростання величини оптичного пропускання пов'язане з тим, що концентрація магнітних наночастинок в «рихлих» кластерах з часом зменшується і стає такою, що значна частина оптичного випромінювання починає проходити крізь високо-концентровану область. 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 низькоконцентровану область. Подальше збільшення об'єму висококонцентрованої і зменшення низькоконцентрованої областей призводить до того, що сумарна величина інтенсивності оптичного випромінювання, яке пройшло крізь досліджувані зразки, зростає.

Як вже відзначалось, для ІНОЕ-2 за однакових початкових і граничних умов виконується співвідношення (4.4). Для пояснення цього скористаємося моделлю, яка була представлена вище. «Рихлі» кластери для короткохвильового випромінювання починають пропускати частину оптичного випромінювання при меншій концентрації дисперсної фази в них, ніж для

довгохвильового. Отже, ІНОЕ-2 для довгохвильового випромінювання відбувається раніше, ніж для короткохвильового.

Час руйнування кластерів магнітних наночастинок товщиною  $\sim 1$  мкм після вимкнення поля набагато менший ( $\sim 1$  с), ніж час їх формування ( $\sim 100$  с) – (рис. 4.2, 4.7, 4.9). Для всіх досліджуваних довжин хвиль випромінювання виконується умова  $\tau_2 \ll \tau_1$ . Велике значення  $\tau_1$  пов'язане із малою швидкістю росту стовпчатих кластерів, товщина яких знаходиться в околі величини  $D_1$  [127]. Ріст таких кластерів визначається латеральною агрегацією між сусідніми кластерами, яка носить мультипольний характер, що сильно залежить від відстані. Збільшення товщин кластерів призводить до збільшення відстані між сусідніми кластерами (рис.4.4), а швидкість їх росту при цьому сильно зменшується. Саме цим пояснюється достатньо великий час  $\tau_1$ .

Руйнування кластерів відбувається досить швидко завдяки стеричному відштовхуванню та броунівському руху частинок. Отже, маємо малий час  $\tau_2$ .

#### **4.2. Моделювання процесів формування і трансформування структури в тонких шарах класичних магнітних рідинних систем у магнітному полі**

За допомогою методу молекулярної динаміки проводилося моделювання еволюції нанорозмірної структури в МРС, починаючи від випадкового розподілу наночастинок (рис. 4.11). В момент, коли утворювалась структура із замкнутим магнітним потоком, вмикався імпульс магнітного поля.

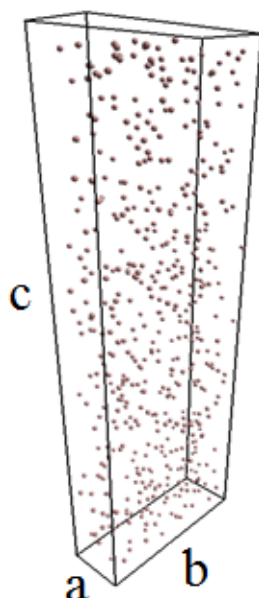


Рис.4.11. Початкова структура моделювання: випадковий розподілу наночастинок. Простір обмежений паралелепіпедом з параметрами:  $a=0,32$ ,  $b=0,95$  та  $c=2.85$  (мкм)

Було показано, що магнітного поля величиною  $H = 250$  Е достатньо для руйнування структур із замкнутим магнітним потоком (рис. 4.12а) (кілець, сукупності кілець, трубок тощо) [54,107]. Отже, рівноважна структура в МРС встановлюється на самому початку моделювання (ще під час наростання переднього фронту імпульсу (рис.4.12б, в)) і складається з паралельних лінійних ланцюжків великих наночастинок із середнім діаметром  $\overline{d_i^L} \approx 20$  нм. Параметр зв'язку для таких частинок підтверджує можливість їх агрегації і дорівнює:

$$\Lambda = \mu_0 m^2 / \left[ \left( \overline{d_i^L} + 2\delta \right)^3 kT \right] = 70,82. \quad (4.5)$$

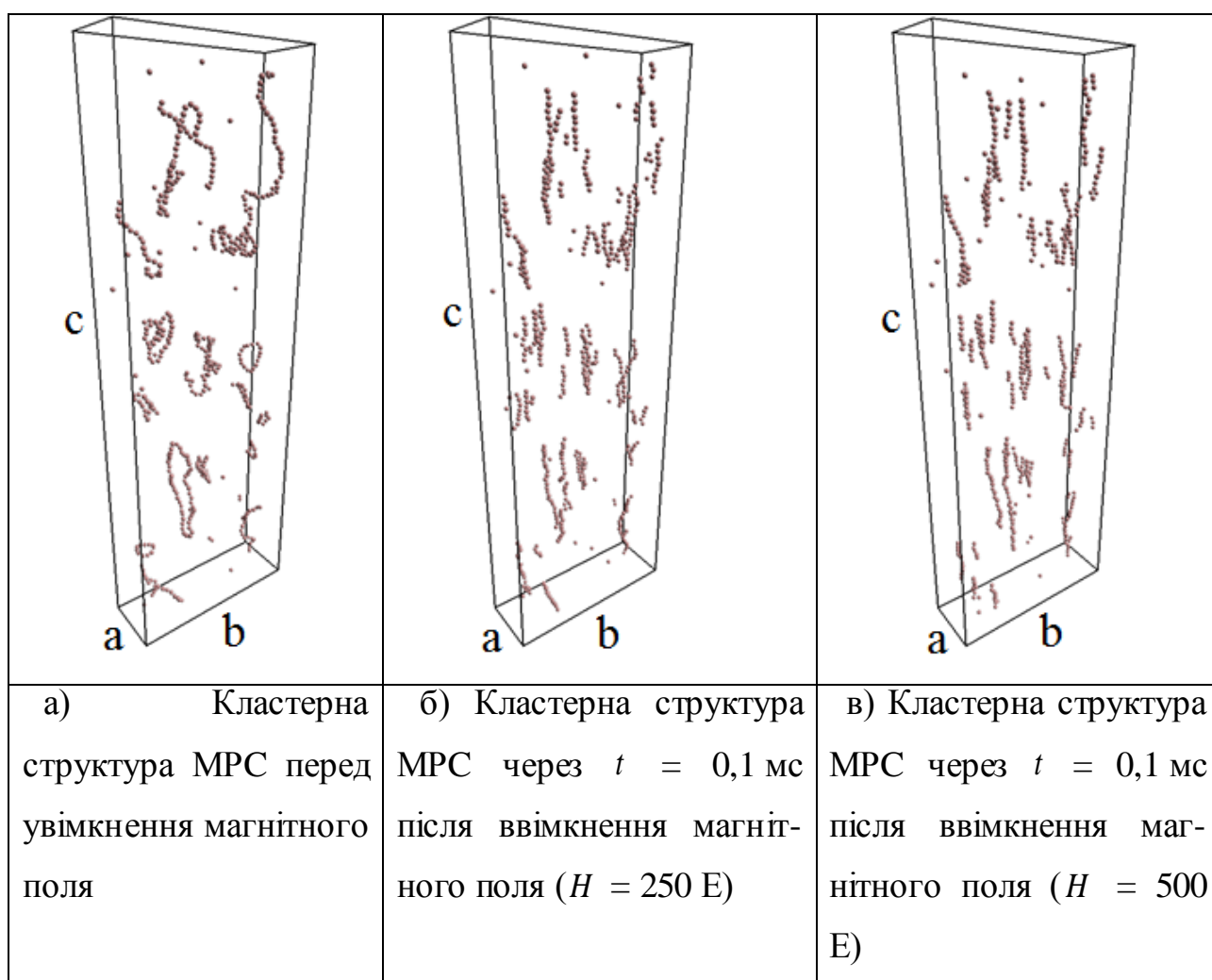


Рис. 4.12. Зображення структур із замкненим магнітним потоком до увімкнення (а) та через  $t = 0,1$  мс після ввімкнення магнітного поля величинами  $H = 250$  Е (б) та  $H = 500$  Е (в). Простір обмежений паралелепіпедом з параметрами:  $a=0,32$ ;  $b=0,95$  та  $c=2,85$  (мкм)

Аргумент  $\xi$  для функції Ланжевена  $\xi(H) = \mu_0 m H / kT$  може бути оцінений як  $\xi(H = 250 \text{ Е}) = 11,95$  і  $\xi(H = 500 \text{ Е}) = 23,90$ . Такі значення для  $\xi$  підтверджують орієнтування структури стовпчатих кластерів уздовж силових ліній магнітного поля (рис. 4.12).

Стовпчатий кластер можна розглядатися у вигляді суцільного середовища (оскільки,  $\lambda \ll \overline{d_i^L}$ ), для якого використовуються закони класичної електродинаміки і теорії розсіювання.

Процес формування і латерального об'єднання стовпчатих кластерів у МРС призводить до збільшення їх товщини  $D$  (рис. 4.13) і до зменшення кількості таких кластерів (рис. 4.14 б, г).

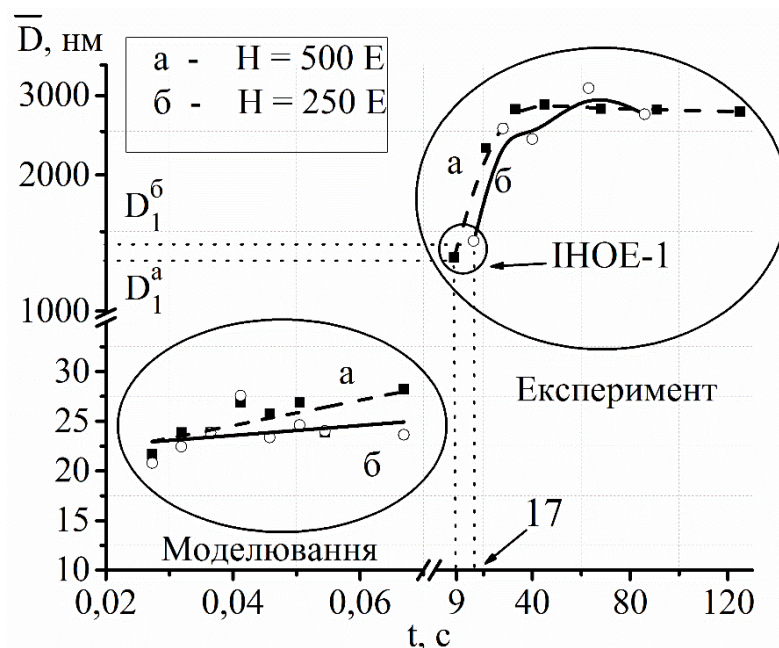


Рис.4.13. Збільшення середнього діаметра стовпчатих кластерів  $\bar{D}$  після включення магнітного поля з величиною  $H=250$  Е (а) та  $H=500$  Е (б) для зразка товщиною  $h=250$  мкм.  $\bar{D}_1^б$  та  $\bar{D}_1^а$  – середній діаметр кластера в момент виникнення ІНОЕ-1 для  $H=250$  Е та  $H=500$  Е, відповідно

Значення  $\bar{D}$ , що обраховувалось із зображень кластерної структури (рис. 4.14), було модифіковано з використанням поправочного коефіцієнта  $C = 1,29$ . Цей коефіцієнт  $C$  може бути пов'язаний із деплекційними силами (*depletion force*) [128], що утворюються дрібними наночастинками або виштовхувальною флокуляцією, яка створюється молекулами олеїнової кислоти [81]. Більш правдоподібне походження цього коефіцієнта пов'язане з наявністю менших наночастинок в реальному експерименті, ніж ті, що моделювались ( $\bar{d}_i^L = 21,6$  нм). У [54, 91] було показано, що стовпчаті кластери

складаються також із наночастинок з діаметром, меншим ніж  $\overline{d_i^L}$ , тобто наночастинок з  $d_i$  в діапазоні від 15 нм до 20 нм.

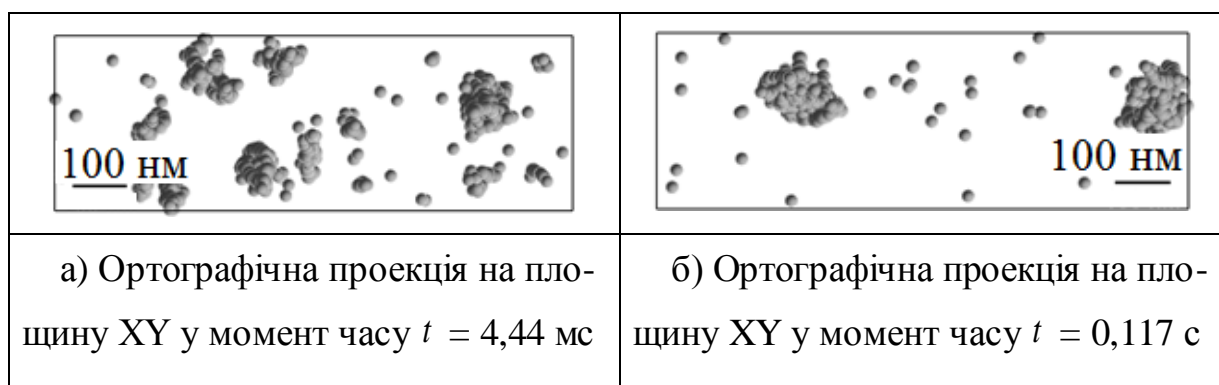
Наявність таких додаткових частинок призводить до появи поправочного коефіцієнта 1,29, який може бути отриманий шляхом інтегрування об'ємної частки в зазначеному діапазоні величин діаметра:

$$C = \left[ \int_{15\text{nm}/2}^{+\infty} f(r)r^3 dr / \int_{r_L}^{+\infty} f(r)r^3 dr \right]^{1/3}. \quad (4.6)$$

Крім того, оточений «хмарою» навіть менших наночастинок, стовпчатий кластер може формувати структуру [129], яка призводить до збільшення видимого в оптичний мікроскоп поперечного перерізу такого стовпчастого кластера.

За допомогою моделювання методом молекулярної динаміки було підтверджено появу явищ ІНОЕ в однорідному зовнішньому магнітному полі. В [74] поява латерального об'єднання кластерів та ефекту ІНОЕ-1 пояснювалась наявністю просторово неоднорідного магнітного поля. Сила  $\nabla(m_A B_0)$  була введена в [74] для запобігання диполь-дипольному відштовхування стовпчатих кластерів, де  $m_A$  – повний дипольний момент одного стовпчастого кластера.

Однак, моделюванням методом молекулярної динаміки було показано, що притягання між лінійними ланцюжками магнітних наночастинок спостерігається і в однорідному магнітному полі. Таким чином, для стовпчатих кластерів (при  $t \leq 0,117$  с) зовнішнє однорідне магнітне поле є достатньою умовою для того,



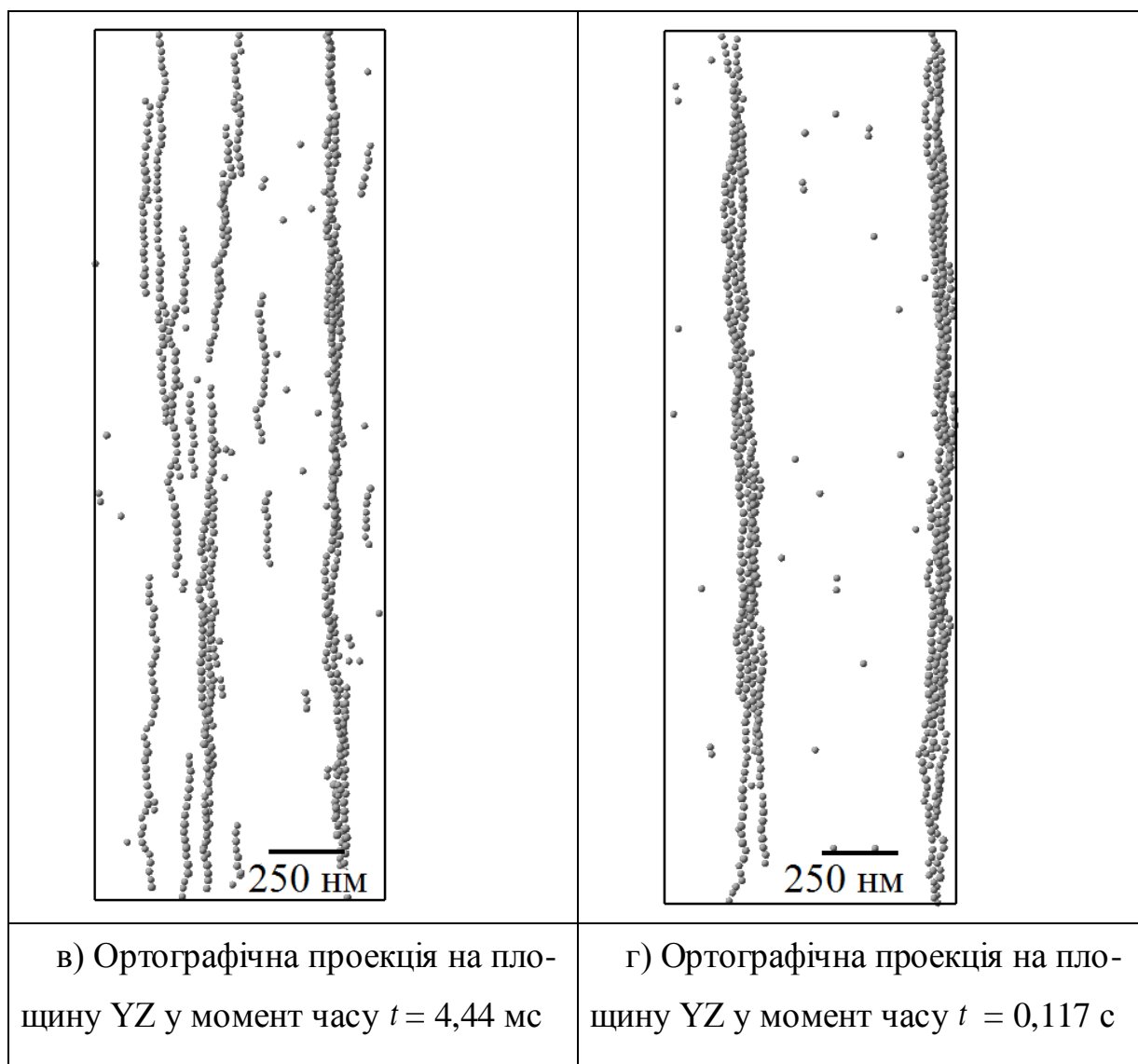


Рис. 4.14. Моделювання процесу формування витягнутих уздовж магнітного поля стовпчатих кластерів магнітних частинок і їх латеральна агрегація в різні моменти часу після ввімкнення магнітного поля величиною  $H=500$  Е:  $t=4.44$  мс (а) і  $t=0.117$  с (б) Магнітні моменти частинок орієнтовані вздовж магнітного поля, що направлено вздовж осі Z щоб відбувався поперечний (відносно напрямку зовнішнього магнітного поля) ріст стовпчатих кластерів, а, отже, і можливість виникнення ефектів ІНОЕ.

Спричинену зовнішнім магнітним полем агрегацію (рис. 4.5 та 4.14) не потрібно плутати з впливом магнітного поля на фазовий перехід типу РГ [97]. При нульовому значенні зовнішнього магнітного поля наночастинки більшого

розміру створюють структури із замкненим магнітним потоком (Рис. 4.4). Такі структури обговорювалися в роботах [54, 107].

Прикладання зовнішнього магнітного поля змінювало просторовий розподіл у класичних МРС від кластерів із замкненим магнітним потоком до стовпчатих кластерів. Таким чином, під дією магнітного поля відбувалося впорядковане послідовне об'єднання і зростання стовпчатих кластерів. Все це дозволяло візуально спостерігати такі кластери в оптичний мікроскоп.

Цей фазовий перехід не має відношення до переходу типу РГ. Швидше за все, він схожий на перехід від неупорядкованої до впорядкованої рідкої фази. Обидві ці фази можуть бути переведені в однорідний стан шляхом збільшення температури МРС.

За допомогою моделювання було досліджено вплив в'язкості рідини-носія на швидкість формування кластерів магнітних наночастинок у МРС. Зміна в'язкості МРС досягалася шляхом додавання надлишку олеїнової кислоти  $\varphi_{OA}$  до початкової МРС (класичної МРС із об'ємною концентрацією дисперсної фази  $\varphi_V = 1,2\%$ ).

Такі початкові умови були близькі до умов зміни в'язкості при збільшенні концентрації дисперсної фази у зразках МРС (див. *Підрозділ. 2.1 і 3.1*). Сумарна в'язкість суміші рідин визначається як [130]

$$\lg \eta_s = \sum_i Y_i \lg \eta_i, \quad (4.7)$$

де  $Y_i$  – молярна доля  $i$ -ої речовини в суміші,  $\eta_i$  – коефіцієнт динамічної в'язкості  $i$ -ої речовини в суміші.

Моделювання еволюції нанорозмірної структури МРС починалося від випадкового розподілу наночастинок (рис.4.11) і проводилося при  $T = 300$  К. У [64] було показано, що при додаванні надлишку олеїнової кислоти менше 25% за об'ємом, великі кластери (видимі в оптичний мікроскоп) не утворювались. Таким чином, для дослідження впливу в'язкості на кластероутворення вибиралися значення  $\varphi_{OA} < 25\%$ . В [64] було показано, що для таких значень

концентрації олеїнової кислоти  $\varphi_{OA}$  у гасі у такій рідинній системі міцели не утворюються. Зміну в'язкості рідини-носія за різних значень  $\varphi_{OA}$  наведено в Додатку 4.

Увімкнення імпульсу магнітного поля величиною  $H = 2000$  Е призводило до орієнтування магнітних моментів наночастинок і формування витягнутих вздовж магнітного поля кластерів для всіх досліджених величин  $\varphi_{OA}$ .

Для аналізу швидкості кластероутворення за різних величин в'язкості рідини-носія в певні моменти часу після увімкнення магнітного поля розраховувалася середня кількість частинок у кластері  $S_{avg}$ , яка визначалася як

$$S_{avg} = \frac{\sum_{i=1}^P N_i}{P}, \quad (4.8)$$

де  $N_i$  – кількість частинок у  $i$ -му кластері, а  $P$  – кількість утворених кластерів.

Для врахування процесів кластероутворення в усьому досліджуваному об'ємі МРС у початковий момент моделювання  $S_{avg} = 1$ . При розрахунках кластер розглядався як сукупність частинок, для яких виконувалася умова  $\left| \rho_{i(i+1)} \right| \leq (d_i + d_{i+1})/2$ , де  $i$ -та та  $(i+1)$ -а частинки – сусіди в ланцюжкові.

Залежності зміни середньої кількості частинок у кластері  $S_{avg}$  від тривалості імпульсу магнітного поля величиною  $H = 2000$  Е для різної концентрації надлишку олеїнової кислоти  $\varphi_{OA}$  при  $T = 300$  К представлено на рис. 4.15.

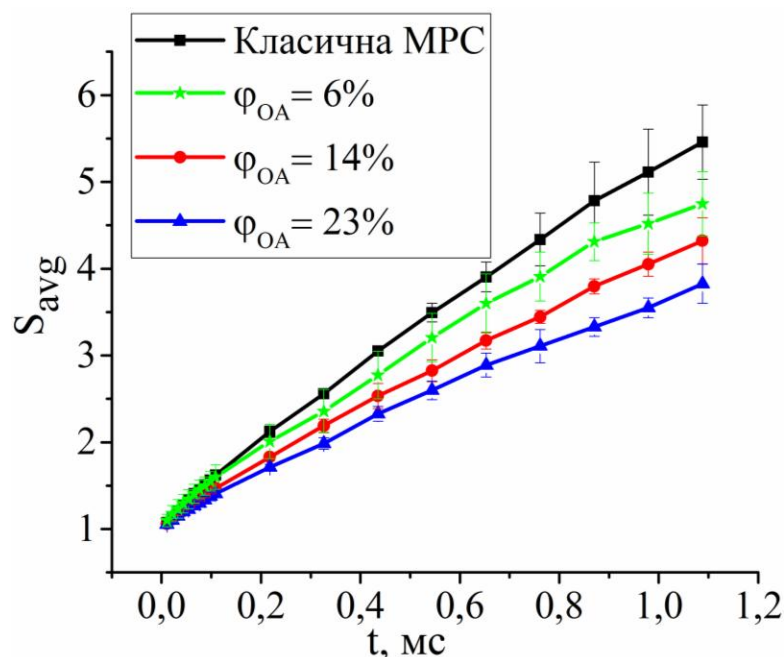


Рис. 4.15. Часова залежність зміни середньої кількості  $S_{avg}$  частинок у кластері в магнітному полі ( $H = 2000 \text{ E}$ ) для різної концентрації надлишку олеїнової кислоти ( $\varphi_{OA} = 0\%, 6\%, 14\%, 23\%$ ) за температури  $T = 300 \text{ K}$

Таким чином, за допомогою моделювання було підтверджено припущення, що в'язкість рідини-носія відіграє важливу роль у процесах кластероутворення і впливає на швидкість формування кластерів магнітних наночастинок у ферофлюїдах.

#### 4.3. Перспективи практичного застосування результатів дослідження спектральних залежностей ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції

Отримані в роботі експериментальні результати та їх теоретичне обґрунтування не тільки збагачують уявлення про фундаментальні властивості формування та трансформування кластерів магнітних наночастинок, але й дозволяють прогнозувати їх практичне застосування.

Наприклад, можна визначити середню граничну швидкість утворення кластерів  $\bar{v}_{cr}^{i-j} \equiv (dD/dt)_{cr}^{i-j}$  в шарі МРС, яку для амплітуд магнітного поля  $H \geq H_{cr}$  можна записати як

$$\bar{v}_{cr}^{i-j} = \frac{\alpha(\Delta\lambda_{i-j})}{\Delta\tau_{cr}^{i-j}} = \frac{\alpha(\lambda_i - \lambda_j)}{\tau_{cr}^i - \tau_{cr}^j}, \quad (4.7)$$

де  $\alpha$  – деякий безрозмірний коефіцієнт, який залежить від параметрів МРС, в якій відбувається розсіювання та поглинання оптичного випромінювання;  $\lambda_i$  і  $\lambda_j$  – сусідні значення довжин хвиль, на яких спостерігалась ІНОЕ-1, індекси  $i$ ,  $j$  можуть набувати значень В, G, R, IR, а  $\tau_{cr}^i$  і  $\tau_{cr}^j$  – відповідні їм критичні значення величини  $\tau_1$  (див. рис. 4.3). Отже, з виразу (4.7) отримуємо середню швидкість росту кластера в різних часових інтервалах  $\Delta t$  після включення магнітного поля.

З обробки експериментальних зображень (рис. 4.5 та 4.13) отримано значення середнього розміру  $\bar{D}_1$  кластера (для  $H = 250 \text{ E} (\bar{D}_1^{\bar{\sigma}})$  та для  $H = 500 \text{ E} (\bar{D}_1^a)$ ), що дорівнює:

$$\bar{D}_1 \approx 2\lambda. \quad (4.8)$$

З (4.8) видно, що 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. Отже, ефективний діаметр стовпчатих кластерів може бути меншим. Таким чином, можна розрахувати середню швидкість латерального росту кластерів з магнітних наночастинок у шарі класичної МРС товщиною  $h = 50 \text{ мкм}$  з об'ємною концентрацією дисперсної фази  $\varphi_V = 1,2\%$  (Табл.1.).

Таблиця 1.

Розрахунок середньої граничної швидкості  $\bar{v}_{cr}^{i-j}$  утворення кластерів у тонкому ( $h = 50$  мкм) шарі класичної МРС з об'ємною концентрацією дисперсної фази  $\phi_V = 1,2$  %

$i - j$	$\Delta\lambda_{i-j}$ , нм	$\Delta\tau_{cr}^{i-j}$ , с	$\bar{v}_{cr}^{i-j}  _{\Delta t}$ , нм/с	$\Delta t$ , с
$G - B$	$\approx 80$	2,7	$\approx 60$	(0,6÷3.3)
$R - G$	$\approx 100$	11,7	$\approx 18$	(3,3÷15)
$IR - R$	$\approx 430$	102	$\approx 8$	(15÷117)

З Таблиці 1 видно, що середня швидкість росту  $\bar{v}_{cr}^{i-j} |_{\Delta t}$  стовпчатого кластера, в напрямку, поперечному до магнітного поля, з часом зменшується. Це підтверджує той факт, що сила латеральної взаємодії носить мультипольний характер, тобто сильно зменшується при збільшенні відстані між сусідніми кластерами.

Потрібно відзначити, що відповідно до (4.2), зростання діаметра  $D$  кластерів призводить до зменшення  $dD/dt$ . По-друге, резерви наночастинок в оточуючому середовищі рідини-носія виснажуються, і величина  $dN/dt$  зменшується з часом, що, у свою чергу, зменшує швидкість утворення кластерів.

Інформація про швидкість формування стовпчатих кластерів у МРС може бути використана для контролю параметрів МРС як статичних (структурних), так і динамічних. Так, часу формування кластерів визначених розмірів під дією магнітного поля достатньо для того, щоб проводити необхідні технологічні дії над МРС, надаючи їй коротко- або довготривалі властивості. В останньому випадку ці властивості можливо фіксувати, наприклад, методом полімеризації [131] або охолодження МРС. Це може бути застосовано для створення, фактично, нового типу композитних матеріалів.

Швидкість формування кластерів визначає також динамічні властивості матеріалів на основі магнітних наночастинок:  $\bar{v}_{cr}^{i-j} |_{\Delta t}$  визначає залежність параметрів їх перемагнічування від частоти зовнішнього магнітного поля.

Потрібно відзначити, що ефект ІНОЕ може бути використаний як «маркер» концентрації кластерів визначених розмірів та морфології МРС. Спектральні залежності ефектів ІНОЕ можна застосовувати для вивчення розподілу кластерів наночастинок різних розмірів, морфології, типів, структур в об'ємі зразка, для визначення швидкості утворення кластерів та вивчення інших особливостей динаміки їх утворення.

#### 4.4. Висновки до розділу 4

1. Методами дослідження оптичної екстинкції в магнітних рідинних системах було встановлено, що при дії зовнішнього магнітного поля на класичні магнітні рідинні системи утворення кластерів та їх трансформування відбувається протягом достатньо тривалого терміну часу (до 3-х хвилин). У той же час, руйнування кластерної структури (тобто відновлення магнітної рідинної системи до початкового стану) – набагато швидший процес (до 1 сек).

2. Тривалість формування кластерної структури залежить не тільки від характеристик магнітних рідинних систем (вибору рідини-носія, типу, розмірів, форми, магнітних характеристик та концентрації магнітних наночастинок, в'язкості магнітних рідинних систем, температури тощо), але й від величини зовнішнього магнітного поля.

3. Експериментально було показано, що густина характерних стовпчатих кластерів (з товщиною  $D_1 = a\lambda$ ) залежить не тільки від величини зовнішнього магнітного поля, але й від часу його дії.

4. Спектральна залежність ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції в магнітних рідинних системах під дією зовнішнього магнітного поля, а також зменшення з часом дії магнітного поля середньої граничної

швидкості  $\bar{v}_{cr} |_{\Delta}$  збільшення розміру кластера в поперечному до магнітного поля напрямку підтверджують латеральний характер агрегації стовпчатих кластерів магнітних наночастинок.

5. На основі експериментальних досліджень та результатів моделювання було встановлено, що механізми основного та залишкового ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції суттєво відрізняються. Визначальною причиною появи основного ефекту інверсії напрямку оптичної екстинкції є латеральне об'єднання стовпчатих кластерів, у той час як причиною залишкового ефекту інверсії напрямку оптичної екстинкції є стеричне відштовхування магнітних наночастинок.

6. Запропонована модель формування та трансформування кластерів магнітних наночастинок в класичних магнітних рідинних системах під дією зовнішнього магнітного поля достатньо коректно описує отримані в роботі експериментальні результати.

7. Концентрація кластерів характерних розмірів та їх морфологія в класичних магнітних рідинних системах може визначатися та контролюватися за допомогою спектральних залежностей ефектів інверсії напрямку оптичної екстинкції.

8. Ефекти інверсії напрямку оптичної екстинкції мають перспективи для їх прикладного застосування, наприклад, при створенні нових композитних матеріалів з керованими параметрами.

9. Методами дослідження оптичної екстинкції показано, що для магнітної рідинної системи швидкість кластероутворення під дією імпульсу магнітного поля залежить від в'язкості рідини-носія та концентрації дисперсної фази ( $\varphi_V$ ). 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  $\varphi_V > 2$  %.



## 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). Еспериментально 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 ( $\varphi_V$ ). 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 в 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.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing / D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V.42. – P.2824-2860.
2. Chen T. Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterial / T. Chen, L. Dai // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V.2. – P.10756-10775.
3. Peet J. “Plastic” solar cells: self-assembly of bulk heterojunction nanomaterials by spontaneous phase separation / J. Peet, A.J. Heeger, G.C. Bazan // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – V.42. – P.1700-1708.
4. Nanoparticles-induced light scattering for improved performance of quantum-well solar cell / D. Derkacs, W.V. Chen, P.M. Matheu et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.93. – P.091107 (3 pages).
5. Solanki A. Nanotechnology for regenerative medicine: nanomaterials for stem cell imaging / A. Solanki, J.D. Kim, K.-B. Lee // *Nanomedicine.* – 2008. – V.3. – P.567-578.
6. Nanomaterials in medicine / Z. Aguilar, Y. Aguilar, H. Xu et al. // *ECS Transactions.* – 2010. – V.33. – P.69-74.
7. Inorganic semiconductor nanomaterials for flexible and stretchable bio-integrated electronics / D.-H. Kim, N. Lu, R. Ghaffari, J.A. Rogers // *NPG Asia Materials.* – 2012. – V.4. – P.15 (9 pages).
8. Bitter F. On Inhomogeneities in the Magnetization of Ferromagnetic Materials / F. Bitter // *Phys. Rev.* – 1931. – V.38. – №15. – P.1903-1905.
9. Williams H. J. Magnetic Domain Patterns on Single Crystals of Silicon Iron / H. J. Williams, R. M. Bozorth, W. Shockley // *Phys. Rev.* – 1949. – V.75. – №1. – P.155-178.
10. Rosensweig R.E. *Ferrohydrodynamics* / R.E. Rosensweig. – New York: Dover Publication, 2013. – 368 p.

11. Free-decay and resonant methods for investigating the fundamental limit of superhydrophobicity / J. V. I. Timonen, M. Latikka, O. Ikkala, R. H. A. Ras // *Nature Commun.* – 2013. – V.4. – P.2398 (8 pages).
12. Switchable static and dynamic self-assembly of magnetic droplets on superhydrophobic surfaces / J. V. I. Timonen, M. Latikka, L. Leibler et al. // *Science.* – 2013. – V.341. – P.253-257.
13. Такетоми С. Магнитные жидкости: Пер. с японск. / С. Такетоми, С. Тикадзуми. – М.: Мир, 1993. – 272 с.
14. Preclinical experiences with magnetic drug targeting: tolerance and efficacy / A. S. Lübbe, C. Bergemann, W. Huhnt et al. // *Cancer Res.* – 1996. – V.56. – P.4694-4701.
15. Magnetic Nanoparticle-Mediated Targeting of Cell Therapy Reduces In-Stent Stenosis in Injured Arteries / B. Polyak, M. Medved, N. Lazareva et al. // *ACS Nano.* – 2016. – V.10. – №10. – P.9559-9569.
16. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles / A. Jordan, R. Scholz, P. Wust et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V.201. – P.413-419.
17. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia / E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, et al. // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – V.2. – P.041302 (35 pages).
18. Горбик П.П. Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии / П.П. Горбик, В.В. Туров. – К.: Наукова думка, 2011. – С.187-307.
19. Magnetic cluster and its applications / K. Shimada, S. Shuchi, H. Kanno et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – V.289. – P.9-12.
20. Yellen B.B. Programmable self-aligning ferrofluid mask for lithographic applications / B.B. Yellen, G. Friedman, K.A. Barbee // *IEEE Trans. on Magn.* – 2004. – V.40. – P.2994-2996.
21. Блум Э. Я. Магнитные жидкости / Э. Я. Блум, М. М. Майоров, А. О. Цеберс. – Рига: Зинатне, 1989. – 386 с. – ISBN 57966-0174-1.

22. Experimental and theoretical investigations on agglomeration of magnetic particles in magnetic fluids / S. Taketomi, H. Takahashi, N. Inaba, H.J. Miyajima // *Phys. Soc. Jpn.* – 1991. – V.60. – P.1689-1707.
23. Peterson E. A. Reversible, field induced agglomeration in magnetic colloids / E. A. Peterson, D. A. Krueger // *J. Coll. Interf. Sci.* – 1977. – V.62. – P.24-34.
24. Erin K.V. Formation and electrooptic investigation of the near-electrode space change in colloidal solutions of magnetite in liquid dielectrics / K.V. Erin // *Technical Phys.* – 2008. – V.53. – P.522-525.
25. Hoffmann B. Reversible light-induced cluster formation of magnetic colloids / B. Hoffmann, W. Köhler // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – V.262. – P.289-293.
26. Дроздова В.И. Исследование структуры разбавленных магнитных жидкостей по анизотропному светорассеянию / В. И. Дроздова, Ю. Н. Скибин, Г. В. Шагрова // *Магнит. Гидродинам.* – 1987. – №2. – С.63-66.
27. Periodic structure of spicular magnetic clusters in a magnetic liquid / B. N. Moldovan, O. A. Antonyuk, M. V. Petrychuk, V. F. Kovalenko // *J. Coll. Inter. Sci.* – 2006. – V.296. – P.577-580.
28. Origin of field-dependent optical transmission of magnetic fluid films / S. Y. Yang, Y. P. Chiu, B. Y. Jeang et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V.79. – P.2372-2374.
29. 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.
30. Фертман В. Е. Магнитные жидкости: Справ. пособие. / В. Е. Фертман. – Мн.: Выш. шк., 1988. – 184 с. – ISBN 5-339-00085-0.
31. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent / E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak, B.-K. Kim // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – V.289. – P.328-330.
32. Elmore W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structure / W. C. Elmore // *Phys. Rev.* – 1938. – V.54. – №4. – P.309-310.

33. Bee A. Synthesis of very fine maghemite particles / A. Bee, R. Massart, S. Neveu // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – V.149. – P.6-9.
34. Вонсовський С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовський. – М.: Наука, 1971. – 1032с.
35. Bean C. P. Superparamagnetism / C. P. Bean, J. D. Livingston // *J. Appl. Phys.* – 1959. – V.30. – №4. – P.120S-129S
36. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости / М. И. Шлиомис // *Усп. Физ. Наук.* – 1974. – Т.112. – №3. – С.427-458.
37. Characterization and MRI study of surfactant-coated superparamagnetic nanoparticles administered into the rat brain / D. K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – V.225. – P.256-261.
38. Crainic M. S. A flow transducer for cold water using ferrofluids / M. S. Crainic, Z. Schlett // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V.268. – P.8-19.
39. Synthesis and utilization of monodisperse superparamagnetic colloidal particles for magnetically controllable photonic crystals / X. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld et al. // *Chem. Mater.* – 2002. – V.14. – P.1249-1256.
40. Photonic crystals: optical materials for the 21<sup>st</sup> century / K. Busch, A. Garcia-Martin, D. Hermann et al. // *Adv. Solid State Phys.* – 2002. – V.42. – P.41-53.
41. Bacri J. C. Study of the deformation of ferrofluid droplets in a magnetic field / J. C. Bacri, D. Salin, R. Massart // *J. Physique-Lett.* – 1982. – V.43. – №6. – P.179-184.
42. Гладких Д. В. Особенности взаимодействия магнитной жидкости, имеющей микрокапельную, с переменным магнитным поле / Д. В. Гладких, Ю.И. Диканский // *Журн. техн. физ.* – 2006. – Т.76. – №8. – С.13-18.
43. Sano K. Theory of agglomeration of ferromagnetic particles in magnetic fluids / K. Sano, M. Doi // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1983. – V.52. – №8. – P.2810-2815.
44. de Gennes P. G. Pair correlations in a ferromagnetic colloid / P. G. de Gennes, P. A. Pincus // *Phys. kondens. Materie.* – 1970. – V.11. – P.189-198.
45. Jordan P. C. Association phenomena in a ferromagnetic colloid / P. C. Jordan // *Molecul. Phys.* – 1973. – V.25. – №4. – P.961-973.

46. Цеберс А. О. Термодинамическая устойчивость магнитных жидкостей / А.О. Цеберс // Магнит. Гидродинам. – 1982. – №2. – С.42-48.
47. Buyevich Yu. A. Equilibrium properties of ferrocolloids / Yu. A. Buyevich, A.O. Ivanov // Physica A. – 1992. – V.190. – P.276-294.
48. Иванов А. О. Фазовое расслоение магнитных коллоидов / А.О. Иванов // Коллоид. журн. – 1995. – Т.57. – №3. – С.347-353.
49. Ivanov A. O. Phase separation in bidisperse ferrocolloids / A. O. Ivanov // J. Magn. Magn. Mater. – 1996. – V.154. – P.66-70.
50. Пшеничников А.Ф. Влияние межчастичного взаимодействия на магнитостатические свойства магнитных жидкостей / А.Ф. Пшеничников, А.В. Лебедев, К.И. Морозов // Магнит. Гидродинам. – 1987. – №1. – С.37-43.
51. Hess P. H. Polymers for stabilization of colloidal cobalt particles / P. H. Hess, P. H. Jr. Parker // J. Appl. Polym. Sci. – 1966. – V.10. – P.1915-1927.
52. Rosensweig R. E. Images of labyrinthine patterns in nature and technology / R. E. Rosensweig // Магнит. Гидродинам. – 1999. – Т.35. – №4. – С.305-313.
53. Size effect on shape evolution of microdrops in magnetic fluid thin film under perpendicular magnetic fields / H. C. Yang, S. Y. Yang, W. S. Tse et al. // Магнит. Гидродинам. – 1999. – Т.35. – №4. – С.328-333.
54. 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.
55. Хиженков П.К. Фазовая диаграмма магнитной жидкости / П. К. Хиженков, В. Л. Дорфман, Ф. Г. Барьяхтар // Магнит. Гидродинам. – 1989. – №1. – С.35-40.
56. Диканский Ю. И. Структурные превращения в магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях / Ю.И. Диканский, О.А. Нечаева // Коллоид. журн. – 2003. – Т.65. – №3. – С.338-342.
57. Горобец Ю. И. Особенности процесса структурообразования в пленках ферромагнитной жидкости / Ю. И. Горобец, О. В. Ильчишин, И. М. Макмак // Магнит. Гидродинам. – 1988. – №4. – С.44-48.

58. Dikansky Yu. I. Electrohydrodynamical instability of microdrops shapes in a magnetic fluid / Yu. I. Dikansky, O. A. Nechaeva // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – V.289. – P.90-92.
59. Bacri J.-C. Optical scattering on ferrofluid agglomerates / J.-C. Bacri, D.Salin // *J. Physique-Lett.* – 1982. – V.43. – №6. – P.771-777.
60. Ерин К.В. Рассеяние света агрегатами наночастиц магнетита при воздействии магнитного поля / К.В. Ерин, С.А. Куникин // *Журн. техн. физ.* – 2007. – Т.77. – №10. – С.85-88.
61. Скибин Ю. Н. Влияние агрегирования частиц на экстинкцию и дихроизм магнитных жидкостей / Ю. Н. Скибин. // *Физические свойства магнитных жидкостей.* – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – С. 66-74.
62. Micelle formation in aqueous solutions of dodecylbenzene sulfonic acid studied by small-angle neutron scattering / V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus et al. // *Colloids and Surf. A.* – 2010. – V.369. – С.160-164.
63. Analysis of the structure of aqueous ferrofluids by the small-angle neutron scattering method / V.I. Petrenko, V.L. Aksenov, M.V. Avdeev et al. // *Phys. Solid State.* – 2010. – V.52. – С.974-978.
64. Нейтронографія магнітних рідинних систем : монографія / [Булавін Л.А., Авдеев М.В., Ключников О.О. та ін.]. – Чорнобиль (Київ. обл): Ін-т проблем безпеки АЕС, 2015. – 244 с.
65. Propagation of ultrasound in a magnetic liquid II. Analysis of experiments. Determination of the sizes of aggregates / V.V. Gogosov, S.I. Martynov, S.N. Tsurikov, G.A. Shaposhnikova // *Magnetohydrodynamic.* – 1988. – V.23. – С.241-247.
66. Дроздова В. И. Об образовании агрегатов в эмульсиях магнитных жидкостей / В. И. Дроздова. // *Физические свойства магнитных жидкостей.* – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – С. 34-41.
67. Авдеев М. В. Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей / М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов // *Успехи физ. наук.* – 2010. – Т.180. – №10. – С.1009-1034.

68. Haas W. E. L. Diffraction effects in ferrofluids / W. E. L. Haas, J. E. Adams // *Appl. Phys. Lett.* – 1975. – V.27. – №10. – P.571-572.
69. Experimental investigation on  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  nanoparticles Faraday Rotation: particles size dependence / F. Royer, D. Jamon, J. J. Rousseau et al. // *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* – 2003. – V.22. – P.83-87.
70. Field modulation of light transmission through ferrofluid film / J. Li, X. Liu, Y. Lin et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.91. – P.253108 (3 pages).
71. Райхер Ю. Л. Дифракционное рассеяние света ферромагнитной суспензией в сильном магнитном поле / Ю. Л. Райхер // *Физические свойства магнитных жидкостей.* – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – С. 58-65.
72. Пшеничников А.Ф. Дифракционное рассеяние света тонкими слоями магнитной жидкости / А. Ф. Пшеничников, Ю.И. Шурубор // *Структурные свойства и гидродинамика магнитных коллоидов.* – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. – С. 25-28.
73. Бибик Е.Е. Оптические эффекты при агрегировании частиц в электрическом и магнитном полях / Е. Е. Бибик, И. С. Лавров, О. М. Меркушев // *Коллоид. журн.* – 1966. – Т.28. – №5. – С.631-634.
74. Field-induced transmission of light in ionic ferrofluids of tunable viscosity / J. Li, X. Liu, Y. Lin et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2004. – V.37. – P.3357-3360.
75. Magnetic-field-induced optical anisotropy in ferrofluids: a time-dependent light-scattering investigation / C. Rablau, P. Vaishnava, C. Sudakar et al. // *Phys. Rev. E.* – 2008. – V.78. – P.051502 (9 pages).
76. Hayes C.F. Observation of association in a ferromagnetic colloid / C.F. Hayes // *J. Coll. Interf. Sci.* – 1975. – V.52. – №2. – P.239-243.
77. Yusuf N.A. Determination of Faraday rotation in a ferrofluid / N. A. Yusuf, A. A. Rousan, H. M. El-Ghanem // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1987. – V.65. – P.282-284.
78. Падалка В.В. Изучение кинетики электрического двойного лучепреломления в коллоидных растворах магнитных частиц / В.В. Падалка, К. В. Ерин // *Коллоид. журн.* – 2001. – Т.63. – №3. – С.389-393.

79. Кубасов А.А. Исследование структуры магнитной жидкости методом рассеяния света / А. А. Кубасов // *Магнит. Гидродинам.* – 1986. – №2. – С.133-135.
80. Матусевич Н. П. Изучение процесса разбавления магнитных жидкостей / Н.П. Матусевич, Т.А. Миканович, Л. Д. Шабуневич // *Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям г. Плес, 14-16 мая 1985г.* – Т.1. – С.204-205.
81. Цеберс А. О. К вопросу о причинах образования микрокапельных агрегатов в коллоидах ферромагнетиков / А. О. Цеберс // *Магнит. Гидродинам.* – 1987. – №3. – С.143-145.
82. Диканский Ю.И. Концентрационные доменные структуры в тонких слоях магнитной жидкости и дифракция света / Ю. И. Диканский, А. О. Цеберс // *Магнит. Гидродинам.* – 1990. – №2. – С.47-53.
83. Bogardus H. Dynamic magnetization in ferrofluids / H. Bogardus, D.A. Krueger, D. Thompson // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V.49. – P.3422-3429.
84. Дроздова В.И. Магнитные неустойчивости микрокапель в тонких капиллярах / В. И. Дроздова, А.О. Цеберс, Г.В. Шагрова // *Магнит. Гидродинам.* – 1990. – №3. – С.55-62.
85. Балабанов К.А. Экспериментальное исследование структурных превращений в магнитных жидкостях / К. А. Балабанов, Ю. И. Диканский, Н. Г. Полихрониди // *Магнит. Гидродинам.* – 1989. – №1. – С.117-119.
86. Пшеничников А.Ф. Об агрегативной устойчивости магнитных коллоидов / А. Ф. Пшеничников, И.Ю. Шурубор // *Магнит. Гидродинам.* – 1986. – №2. – С.137-139.
87. Дроздова В.И. Об изменении анизотропногорассеяния света при колебаниях микрокапельных агрегатов в магнитном поле / В. И. Дроздова, Г. В. Шагрова // *Магнит. Гидродинам.* – 1989. – №1. – С.126-128.
88. Drozdova V.I. Dynamics of optical scattering on ferrofluid agglomerate magnetic drops // V.I. Drozdova, G.V. Shagrova // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1990. – V.85. – P.93-96.

89. Erin K.V. Electrooptical determination of magnetite colloidal particles mobility in liquid dielectrics / K.V. Erin // *Colloid Journal*. – 2010. – V.72. – №4. – P.486-490.
90. Evolution of the initially ordered structure in a magnetic fluid film during a thermal cycle / Y.H. Ke, S.Y. Yang, H.E. Horng et al. // *Eur. Phys. J. B*. – 2004. – V.41. – P.319-323.
91. Laskar J.M. Experimental evidence for reversible zippering of chains in magnetic nanofluids under external magnetic fields / J.M. Laskar, J. Philip, B. Raj // *Phys. Rev. E*. – 2009. – V.80. – P.041401 (8 pages).
92. Parameter dependence of two-dimensional ordered structures in magnetic fluid thin films subjected to perpendicular fields / C.-Y. Hong, C.H. Ho, H. E. Horng et al. // *Магнит. Гидродинам.* – 1999. – Т.35. – №4. – С.364-370.
93. Гексагональная решетка цилиндрических магнитных доменов в тонких пленках феррожидкости / Ф.Г. Барьяхтар, Ю. И. Горобец, Л.Я. Косачевский и др. // *Магнит. Гидродинам.* – 1981. – №3. – С.120-123.
94. Горобец Ю. И. Особенности процесса структурообразования в пленках ферромагнитной жидкости / Ю.И. Горобец, О.В. Ильчишин, И. М. Макмак // *Магнит. Гидродинам.* – 1988. – №4. – С.44-48.
95. Pattern formation in microdrops of magnetic fluids // I.J. Jang, H.E. Horng, Y.C. Chiou et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V.201. – P.317-320.
96. Labyrinthine pattern formation in magnetic fluids / A.J. Dickstein, S. Erramilli, R.E. Goldstein et al. // *Science*. – 1993. – V.261. – P.1012-1015.
97. Holm C. The structure of ferrofluids: A status report / C. Holm, J. Weis // *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* – 2005. – V.10. – P.133-140.
98. Zubarev A.Y. Condensation phase transitions in ferrofluids / A.Y. Zubarev, L.Y. Iskakova // *Physica A: Stat. Mechan. and its Application*. – 2004. – V.335. – P.325-338.
99. Effect of aggregates on the magnetization property of ferrofluid: A model of gaslike compression / J. Li, Y. Huang, X. Liu et al. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2007. – V.8. – P.448-454.

100. Kalikmanov V. I. Statistical thermodynamics of ferrofluids / V.I. Kalikmanov // *Physica A: Stat. Mechan. and its Application*. – 1992. – V.183. – P.25-50.
101. Cousin F. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension / F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil // *Phys. Rev. E*. – 2003. – V.68. – P.021405 (9 pages).
102. Weis J.J. Chain formation in low density dipolar hard spheres: A Monte Carlo study / J. J. Weis, D. Levesque // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V.71. – №17. – P.2729-2732.
103. Wang Z. Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids / Z. Wang, C. Holm, H. Müller // *Phys. Rev. E*. – 2002. – V.66. – P.021405 (13 pages).
104. 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.
105. Chan D.Y. The Orientation-Averaged Interaction of a Pair of Magnetic Dipolar Spheres in an External Magnetic Field / D.Y. Chan, D. Henderson // *J. Coll. and Interf. Sci.* – 1984. – V.101. –№2. –P.419-423.
106. Three Dimensional Monte Carlo Simulations of Thick Chainlike Clusters Composed of Ferromagnetic Fine Particles / A. Satoh, R.W. Chantrell, S.-I. Kamiyama, G.N. Coverdale // *J. Coll. and Interf. Sci.* – 1996. – V.181. –№2. – P.422-428.
107. Yoon M. Equilibrium structure of ferrofluid aggregates / M. Yoon, D. Tománek // *J. Phys: Condens. Matter*. – 2010. – V.22. –P.455105 (6 pages).
108. Large-scale ferrofluid simulations on graphics processing units / A. Yu. Polyakov, T.V. Lyutyu, S. Denisov et al. // *Comp. Phys. Commun.* – 2013. – V.184. – P.1483-1489.
109. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т.1 / С. Крупичка. – М.: Мир, 1976. – 356с.
110. Падалка В.В. Взаимодействие коллоидных магнитных частиц с электрическим и магнитным полями: дис. ... доктора физ.-мат. наук : 01.04.13 / Падалка Виталий Васильевич. – Ставрополь, 2004. – 359 с.

111. Hakim V. Quantum theory of a free particle interacting with a linearly dissipative environment / V. Hakim, V. Ambegaokar // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V.32. – №1. – P.423-434.
112. Brown W.F. The fundamental theorem of fine ferromagnetic particle theory / W.F. Brown // *J. Appl. Phys.* – 1968. – V.39. – №2. – P.993-994.
113. Dunlop D.J. Magnetite: Behavior near the Single-Domain Threshold / D.J. Dunlop // *Science.* – 1972. – V.176. – №4030. – P.41-43.
114. Hamaker H.C. The London-van der Waals attraction between spherical particles / H.C. Hamaker // *Physica.* – 1937. – V.4. – №10. – P.1058-1072.
115. Wang Z. Structure and magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A molecular dynamics study / Z. Wang, C. Holm // *Phys. Rev. E.* – 2003. – V.68. – P.041401 (11 pages).
116. Mazur P. When and why is the random force in Brownian motion a Gaussian process / P. Mazur, D. Bedeaux // *Biophys. Chem.* – 1991. – V.41. – P.41-49.
117. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Nanoparticles / H. El Ghandoor, H. M. Zidan, M.M.H. Khalil, M.I.M. Ismail // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V.7. – P.5734-5745.
118. Song C. A phase diagram for jammed matter / C. Song, P. Wang, H.A. Makse // *Nature Lett.* – 2008. – V.453. – P.629-632.
119. Influence of short-range interactions on the mesoscopic organization of magnetic nanocrystals / Y. Lalatonne, L. Motte, J. Richardi, M.P. Pileni // *Phys. Rev. E.* – 2005. – V.71. – P.011404 (10 pages)
120. Tanygin B. “Ferrofluid Aggregates Nano Simulator” // B. Tanygin. – 2015. URL: <https://github.com/psci2195/ffans/>
121. Pottier N. Nonequilibrium Statistical Physics: Linear Irreversible Processes / N. Pottier. – Oxford: Oxford University Press, 2014. – 512 p. – ISBN 0198712278.
122. Matsumoto M. Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator / M. Matsumoto, T. Nishimura // *ACM Trans. on Model. and Comp. Simul.* – 1998. – V.8. – P.3-30.

123. Хиженков П.К. Структурированные магнитные жидкости : монография / П.К. Хиженков, М. В. Нецветов, И. М. Макмак. – Донецк: «Вебер» (Донецкий филиал), 2008. – 142 с.
124. Hildebrand J. H. The Solubility of Non-Electrolytes. Third edition / J. H. Hildebrand, R.L. Scott. – New York: Reinhold, 1950. – 411 p.
125. Bohren C.F. Absorption and scattering of light of light by small particles / C.F. Bohren, E.R. Huffman. - New York: Wiley, 1983. – 530 p.
126. Hales T.C. An overview of the Kepler conjecture / T.C. Hales // arXiv. – 2002 (16 pages). URL: <https://arxiv.org/abs/math/9811071v2>. (Accessed 20 May 2002).
127. 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.
128. Zubarev A.Y. Structural Transformations in Polydisperse Ferrofluids / A.Y. Zubarev, L.Y. Iskakova // Colloid J. – 2003. – V.65. – P.711-719.
129. Бибик Е.Е. Стабилизация ферромагнитных полидисперсных зольей / Е.Е. Бибик, И.С. Лавров // Коллоид. журн. – 1966. – Т.28. – №3. – С.326-327.
130. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Пер. с англ. под. ред. Б. И. Соколова. 3-е изд. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. - Л: Химия, 1982. – 592 с.
131. Mayo J.D. Stabilized reversible polymer composition / J.D. Mayo. – U.S. patent application 2014/0353549 A1; Published December 4, 2014.

## Додаток 1

## Список публікацій здобувача 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. Григорук, 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 (9 pages).
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 // 6<sup>th</sup> 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 // 7<sup>th</sup> 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. // 7<sup>th</sup> 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  $T= 300\text{ K}$  / V.V. Voshchinskiy, I.M. Zborovska, V.F. Kovalenko et al. // XVII INTERNATIONAL YOUNG SCIENTISTS’ CONFERENCE ON APPLIED PHYSICS Kyiv 23-27 May 2017. – Ukraine, Kyiv, 2017. – p. 64-65.

## Додаток 2

### Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертаційного дослідження доповідались на міжнародних наукових конференціях:

The IX International Conference “Electronics and Applied Physics” (October 23-26, 2013, Kyiv, Ukraine; співавтор);

International Conference “Functional Materials” (ICFM-2013) (September 29 – October 5, 2013, Yalta, Haspra, Crimea, Ukraine; доповідач);

The XIV International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (June 11-14, 2014, Kyiv, Ukraine; доповідач);

6-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (PLMMP-2014) (May 23-27, 2014, Kyiv, Ukraine; доповідач);

7-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (PLMMP-2016) (May 27-30, 2016, Kyiv, Ukraine; доповідач);

XVII International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (May 23-27, 2017, Kyiv, Ukraine; співавтор).

## Додаток 3

**Зміна температури в досліджуваних зразках магнітних рідинних систем під час вимірювання величини оптичного пропускання (ефект розігріву)**

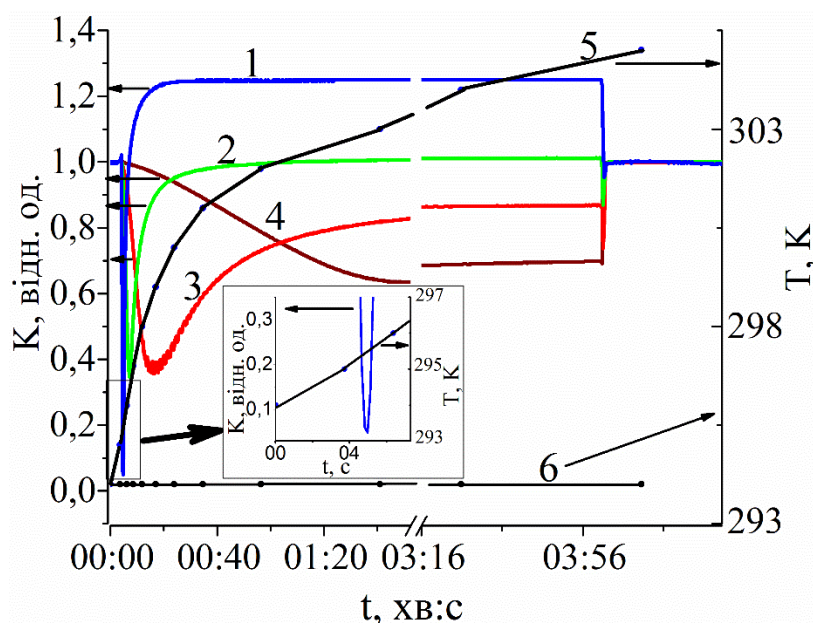


Рис. Часова залежність температури (права вісь) у зразках МРС ( $h = 50$  мкм) при вимірюванні величини оптичного пропускання  $K$  (ліва вісь: на довжинах хвиль  $\lambda_B$  (1),  $\lambda_G$  (2),  $\lambda_R$  (3) та  $\lambda_{IR}$  (4)) під дією імпульсу магнітного поля ( $H=1400$  Е). Температура змінюється за рахунок ефекту розігріву лазерним випромінюванням з  $\lambda_B$  (5), і з  $\lambda_G$ ,  $\lambda_R$  і  $\lambda_{IR}$  (6). На вставці більш точно показано зміну температури у досліджуваному зразку під час

вимірювання оптичного пропускання для лазера з  $\lambda_B$  протягом перших 7 секунд.

У момент спостереження ІНОЕ-1 температура досліджуваного зразка МРС (при скануванні лазером з  $\lambda_B$ ) відрізнялась від кімнатної температури приблизно на 1-2 К. Таким чином, ефект розігріву не впливає на точність визначення  $\tau_1$  для всіх лазерних джерел оптичного випромінювання, що використовувались у експериментах.

#### Додаток 4

**Сумарна динамічна в'язкість  $\eta_s$  речовини рідини-носія для різної величини надлишку олеїнової кислоти  $\varphi_{OA}$  при  $T = 300$  К**

Таблиця

	Гас (ТС-1)	Олеїнова кислота	$\varphi_{OA} = 6 \%$	$\varphi_{OA} = 14 \%$	$\varphi_{OA} = 23 \%$
$\eta_s$ (при $T = 300$ К), $10^{-3}$ Па·с	1,04	27,1	1,18	1,42	1,75