

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

ГАПОН ІГОР ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 538.97

ДИСЕРТАЦІЯ
СТРУКТУРА МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ НА ГРАНИЦІ
ПОДІЛУ З ТВЕРДИМ ТІЛОМ

01.04.14 – теплофізика і 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

_____ Гапон І.В.

Науковий керівник:

Булавін Леонід Анатолійович
доктор фізико–математичних наук,
професор, академік НАН України

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Гапон І.В. Структура магнітних рідинних систем на границі поділу з твердим тілом. – 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» (10 – природничі науки). – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2017.

Магнітні рідинні системи (МРС), або так звані ферофлюїди, - це такі колоїдні системи, які складаються з рідинної основи, в яку включені магнітні полідисперсні частинки з характерним розміром кількох нанометрів. Кожна магнітна частинка в системі покривається шаром поверхнево-активних речовин, які не дають частинкам контактувати між собою та об'єднуватися в агрегати. Залежно від необхідних характеристик ферофлюїду, рідиною-носієм у магнітних рідинних системах може бути як полярна, так і неполярна рідина. Магнітні рідинні системи широко застосовуються у різноманітних галузях, зокрема мають високу перспективу використання в медицині. Вивчення магнітних рідинних систем має як загально науковий, так і прикладний інтерес. Дослідження поведінки їх самоорганізації на границях поділу можуть значно розширити представлення про явище адсорбції в рідинних системах. Практичне застосування магнітних рідинних систем потребує синтезу ферофлюїдів зі заздалегідь відомими параметрами стабільності при їх використанні. Тому отримання взаємозв'язку структурних параметрів в об'ємі та на границях поділу дадуть змогу прогнозувати поведінку магнітних рідинних систем.

Метою роботи було встановлення зв'язку між структурною організацією частинок в об'ємі магнітних рідинних систем та на границях поділу методами рентгенівської та нейтронної рефлектометрії. Для дослідження структури магнітних рідинних систем у об'ємі в дисертаційній роботі був застосований метод малокутового розсіяння нейтронів. Для характеристики рідинних систем на границях поділу з твердим тілом та газом

застосовувались методи нейтронної та рентгенівської рефлектометрії. Рефлектометрія – це метод, який ґрунтується на відбитті теплових нейтронів на границі поділу двох середовищ. Даний метод дозволяє досліджувати структуру нанорозмірних шаруватих утворень на границі поділу середовищ. У роботі демонструються теоретичні основи, що лежать у основі даного методу. Представлена методика Паррата та матричний метод розрахунку коефіцієнта відбиття, що широко використовуються для опису експериментальних даних.

Переважає більшість експериментів з нейтронної рефлектометрії на магнітних рідинних системах була виконана на багатофункціональному рідинному часопролітному рефлектометрі ГРЕІНС, що розташований на імпульсному реакторі ІБР-2 Лабораторії нейтронної фізики ім. І.М. Франка Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна). Також частину досліджень було проведено на рефлектометрі NREX розташований у залі дослідницького реактора FRM-II, що знаходиться в місті Гархінг (Німеччина) з монохроматичним пучком холодних нейтронів. NREX має також горизонтальне розміщення зразка, що дозволяє проводити дослідження з рідинними системами. Даний рефлектометр використовувався для проведення експерименту з нейтронної і з рентгенівської рефлектометрії.

У роботі розглядається застосування методів нейтронної та рентгенівської рефлектометрії до дослідження рідин та рідинних систем. Представлені технічні особливості проведення експериментів. Для експериментів з вивчення структури границі поділу рідке середовище-тверде тіло описується розроблена та сконструйована здобувачем комірка. Для перевірки її функціональності та для демонстрації можливості застосування методу нейтронної рефлектометрії для рідинних систем було отримано низку рефлектометричних кривих для інтерфейсу кремній-вода при різному вмісті в рідині дейтерованої компоненти (D_2O). Залишкове відбиття при прирівнянні густини довжини розчинника та кремнію, є фактично відбиття на оксидному шарі, який при інших концентраціях D_2O не детектується. Це

показує можливість та ефективність застосування методу варіації контрасту в нейтронній рефлектометрії.

Важливим питанням при рефлектометричних дослідженнях рідинних систем є вплив гравітаційних сил на адсорбційні властивості на межі поділу тверде тіло - рідина. Розділити вплив адсорбційних сил та сил тяжіння можливо шляхом зміни геометрії проведення експерименту. Дійсно, при розміщенні рідинної системи над твердим тілом, маємо випадок дії адсорбційних сил у напрямку протилежному дії гравітаційної сили, а при розміщенні під кристалом – напрямки дії сил співпадають. В результаті проведених досліджень знайдено зміну густини довжини розсіяння, при чому у випадку кристалу над МРС маємо більшу густину довжини розсіяння нейтронів ніж у випадку кристалу під МРС. Даний факт пояснюється збільшенням концентрації наночастинок магнітної рідинної системи зі збільшенням глибини на якій знаходиться відповідний шар рідинної системи відносно поверхні системи по напрямку дії гравітаційної сили.

Для дослідження ферофлюїдів на границі з газом було вибрано дві системи з різною об'ємною часткою магнетиту $\varphi_m = 0.4\%$ та $\varphi_m = 6.6\%$. Дослідження вільної поверхні МРС виконувалось на інструменті NREX з використанням рентгенівського рефлектометра. З експерименту оцінений характерний розмір повторюваної структурної одиниці для рідинної системи після випаровування. Отриманий розмір становить 4 нм, що в два рази менше за середнє значення розміру магнітних частинок у рідинній системі. Це означає, що при випаровуванні розчинника з МРС магнітні частинки упаковуються в шарувату структуру зі щільним пакуванням. Показано, що під час дослідження вільної поверхні МРС відбувається процес випаровування розчинника з приповерхневого шару рідинної системи, внаслідок чого збільшується концентрація наночастинок в приповерхневому шарі, що призводить до їх агрегування.

Ферофлюїди, в першу чергу, цікаві з точки зору їх застосування при дії зовнішнього магнітного поля. Для дослідження властивостей рідинних

систем на границі поділу з газом були обрані МРС з об'ємною часткою магнетиту $\varphi_m = 0.4\%$ та $\varphi_m = 6.6\%$. Дослідження проводились із застосуванням магнітного поля з індукцією 0,01 Тл, напрямком дії якого був перпендикулярним або паралельним до поверхні рідинної системи. В МРС з меншою концентрацією при перпендикулярному напрямку магнітного поля виникає додаткова структурна організація магнітних частинок, що відповідає створенню шару частинок поблизу поверхні. Структура цього шару є складною, тому можна лише оцінити товщину даного шару, яка становить ~ 7 нм. Виявлений адсорбційний шар, на нашу думку, є шаром магнітних частинок, що утворився на поверхні. У випадку концентрованої МРС додаткова структура не спостерігається. Це пояснюється недостатньою концентрацією мономерів в приграничному шарі, що є наслідком їх агрегації в об'ємі магнітної рідинної системи. З отриманих даних зроблено висновок про залежність самоорганізації наночастинок МРС на границі з газом від концентрації частинок та напрямлення дії зовнішнього магнітного поля. Виявлено суттєвіший вплив на самоорганізацію наночастинок на межі поділу з газом при перпендикулярній дії магнітного поля, ніж при дії паралельно до поверхні.

Було встановлено вплив зовнішнього магнітного поля, яке діяло перпендикулярно до границі поділу кремній - МРС на структурну реорганізацію ферофлюїду. Досліджувались магнітні рідинні системи, що були синтезовані на основі органічного розчиннику та води, з концентраціями $\varphi_m = 10\%$ та $\varphi_m = 0.8\%$ відповідно. Для обох типів МРС при дослідженні не виявлено впливу магнітного поля як на розсіяння, так і на відбиття. Для водної МРС даний факт можна пояснити низькою концентрацією наночастинок у ферофлюїді, в порівнянні з аналогічними системами, де було виявлено упорядкування адсорбованих частинок при збільшенні концентрації наночастинок до 9%. У той же час не виявлено впливу зовнішнього магнітного поля на адсорбцію для концентрованої органічної неполярної МРС (10%). На нашу думку, проведені дослідження

свідчать про те, що зміни в структурі об'ємної фази магнітної рідинної системи, які пов'язані з утворенням ланцюгоподібних або упакованих агрегатів, не впливають на структурну самоорганізацію на границі поділу ферофлюїду з твердим тілом.

Для порівняння впливу розчинника на структурну організацію наночастинок на границі поділу досліджувалась полярна МРС з об'ємною часткою 0,8% магнетиту та неполярна МРС з об'ємною часткою 10% магнетиту, що вважаються стабільними. При цьому для даних МРС виявлено два шари з істотно різними середніми густинами довжини розсіяння. Їх можна розглядати як два підрівні одного шару колоїдних частинок у моделі «ядро-оболонка», що адсорбовані на кремнієвій підкладці.

У роботі досліджено взаємозв'язок між концентрацією магнітних частинок та адсорбційними властивостями. Рефлектометричні експерименти для двох концентрацій магнетиту (2.1% та 3.9%) в полярній та двох концентрацій магнетиту (5% та 10%) в неполярній магнітних рідинних систем показують збільшення ступеня заповнення адсорбційного шару магнітними частинками при збільшенні їх концентрації. При цьому адсорбційні властивості полярних та неполярних МРС подібні.

Проведено дослідження структури водної МРС, яка виготовлена на основі важкої води з наночастинками магнетиту, що стабілізовані подвійним шаром олеату натрію, та такої ж системи після додавання поліетиленгліколя (ПЕГ). Вивчення двох рідинних систем у об'ємі проводилось за допомогою малокутового розсіяння нейтронів. У немодифікованому ферофлюїді існують як поодинокі наночастинки, так і їх агрегати, а також міцели поверхнево-активної речовини. Після модифікації ПЕГ магнітної рідинної системи ступінь агрегації збільшується. На границі ферофлюїд-кремній у випадку не модифікованої магнітної рідинної системи існує адсорбційний шар, який складається з окремих наночастинок, у той час як у випадку модифікованої магнітної рідинної системи цей шар відсутній. З порівняння структури в об'ємі та на інтерфейсах тверде тіло - рідинна система встановлено

кореляцію між об'ємною структурою МРС і адсорбційними властивостями інтерфейсу. Таким чином, взаємодія між гідрофільним шаром оксиду кремнію на поверхні кремнію і поодинокими наночастинками водної МРС сприяє утворенню адсорбційного моношару магнітних наночастинок. Після модифікації досліджуваної магнітної рідинної системи поліетиленгліколем вказаний адсорбційний шар не утворюється. Цей факт пояснюється тим, що в модифікованій МРС, в порівнянні з немодифікованою, всі частинки агрегують і утворюють новий вид розвинених кластерів. При чому процес агрегації захоплює всі вільні частинки, що відповідно стримує формування адсорбційного шару.

Досліджено адсорбцію магнітних частинок на поверхню кремнію з об'єму МРС з магнітними компонентами: ферит кобальту та магнетит. Показано, що структурна організація досліджуваних МРС на границі поділу з кремнієм подібна. Така подібність дозволяє зробити висновок, що адсорбційні властивості різних магнітних систем подібні, якщо вони мають різну магнітну складову, але при цьому зберігаються всі інші компоненти МРС.

В роботі розглянуто самоорганізацію наночастинок у трьох МРС з різною стабілізацією. Перші дві МРС мають стеричну стабілізацію, а третя іонну. При цьому стабілізація першої МРС проводилась шляхом осадження на магнітні частинки подвійного стабілізаційного шару з олеату натрію на магнітних частинках. Друга – має подвійний стабілізаційний шар на наночастинках, але на відміну від першої МРС з олеату натрію складається тільки перший шар, а другий – з олеїнової кислоти. Для магнітних рідинних систем зі стеричною стабілізацією спостерігається подібна до попередніх результатів структурна організація на границі з твердим тілом. Отримані дані для МРС з різним типом стабілізації дозволяють говорити про певну подібність в організації магнітних частинок на границі з кремнієм. У всіх трьох випадках отримуємо єдиний адсорбційний моношар. Разом з тим, зміну параметрів шару, що адсорбується, не можна зв'язати з використанням

того, чи іншого типу стабілізації, так як при зміні характеру стабілізації змінюється і структурна організація частинок у об'ємі.

Отримана інформація дозволяє прогнозувати властивості магнітних рідинних систем на границях поділу, ще в процесі їх приготування. Це відкриває можливість синтезувати необхідні для практичних застосувань ферофлюїди з потрібними в даній області адсорбційними параметрами системи.

Ключові слова: магнітні рідинні системи, малокутове розсіяння нейтронів, нейтронна рефлектومتрія, адсорбція, рідинна система, ферофлюїди.

SUMMARY

Gapon I.V. Structure of magnetic liquid systems on the interface with solids.
- Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

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

Magnetic liquid systems (MLS), or so-called ferrofluids, are such colloidal systems that consist of a liquid base, which includes magnetic particles with a characteristic size of several nanometers. A layer of surface-active substances that do not allow particles to contact each other and integrate into aggregates covers each magnetic particles in the system. Depending on the desired characteristics of the ferrofluid, the liquid carrier in the magnetic fluid systems can serve both polar and nonpolar liquids. Magnetic fluid systems are widely used in a variety of industries, in particular, have a high prospect of use in medicine. The study of magnetic fluid systems has both a general scientific and applied interest. Investigating the behavior of their self-organization at the interfaces can greatly broaden the concept of the phenomenon of adsorption in liquid systems. The practical application of magnetic liquid systems leads to the need for the synthesis of ferrofluids with well-known parameters of stability during their use. Therefore,

obtaining the interconnection of structural parameters in volume and at the interfaces will enable to predict the behavior of magnetic liquid systems when used.

The aim of the work was to establish a connection between the structural organization of particles in the volume of magnetic liquid systems and the interface by X-ray and neutron reflectometry. In order to study the structure of magnetic fluid systems in volume, a method of small-angle neutron scattering was used in the dissertation. Neutron and X-ray reflection methods were used to characterize liquid systems at the interface with solids. Reflectometry is a method, which is based on thermal neutron reflection on the boundary between two media. This method allows us to investigate the structure of nanosize-layered films at the different interfaces. In this paper, the theoretical basis of this method. The Parratt and matrix calculation methods which use for reflection calculation were shown. These methods are widely used to describe the experimental data.

The vast majority of experiments on neutron reflection on magnetic fluid systems were performed on a multi-functional liquid time-of-flight reflectometry GRAINS, located on the impulse reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research (Dubna). Another used NREX reflectometer is located in the hall of the research reactor FRM-II, located in Garching, Germany, with a monochromatic beam of cold neutrons. NREX also has a horizontal placement of the sample, which allows conducting research with liquid systems. This reflectometer was used for an experiment on neutron and X-ray reflection.

We consider the use of methods of neutron and X-ray reflectometry to study liquids and liquid systems. The technical features of conducting experiments are presented. Constructed cell for reflectometry experiments at the liquid medium - solid interface was described. To test its functionality and to demonstrate the applicability of the method of neutron reflectometry for liquid systems we have received several reflectometry curves for silicon-water interface with different deuterated components (D_2O) content in the liquid. Residual reflection was

detected in zero contrast (scattering length density of solvent and silicon was equally). This reflection associated with reflection on the oxide layer on the silicon surface, which in other concentrations of D₂O was not detected. This shows the possibility and effectiveness of using the method of contrast variation in neutron reflection.

An important issue in reflectometry studies of liquid systems is the influence of gravitational forces on the adsorption properties at the solid-liquid interface. It is possible to divide the influence of adsorption forces and forces of gravity by changing the geometry of the experiment. Indeed, when placing a liquid system over a solid, we have the case of the action of adsorption forces in the direction opposite to the action of gravitational force, and when placed under a crystal - the directions of the forces coincide. We find a change in the scattering density. In the case of a crystal above MLS, we have a greater neutron scattering density than in the case of a crystal under MLS. This fact is the expected result and was explained by an increase in the concentration of nanoparticles of a magnetic fluid system with an increase in depth relative to silicon.

To investigate the free surface of MLS was selected two systems with different volume fraction of magnetite $\varphi_m = 0.4\%$ and $\varphi_m = 6.6\%$. The study of the free surface of MLS was performed on the NREX instrument using an X-ray reflectometer. During the experiment there was a problem associated with evaporation of the solvent. Analysis reflectometry curves for MLS and for this system after the complete evaporation of the solvent was given a characteristic repetition structural size 4nm. This value is two times less than the average size of the magnetic particles in the liquid system. This means that when evaporating the solvent with MLS, the magnetic particles are packed in a layered structure with a dense packing. It was shown that process of solvent evaporation from free surface layer of liquid system was increased the concentration of the nanoparticles in this surface layer, which leads to their aggregation.

Ferrofluids especially interesting in terms of their use by the action of an external magnetic field. Change of organization of nanoparticles on the free

surface MLS by the action of an external magnetic field was studied for two MLS with volume fraction of magnetite $\varphi_m = 0.4\%$ and $\varphi_m = 6.6\%$. The research was conducted using a magnetic field with an induction of 0.01 T, with the direction of action, which was perpendicular or parallel to the surface liquid system. In MLS with lower concentration in the direction perpendicular to the magnetic field of an additional magnetic particle structural organization, that meets the creation of particles near the free surface layer. The structure of this layer is complex, so you can only estimate the thickness of this layer, which is ~ 7 nm. The detected adsorption layer is most likely a layer of magnetic particles formed on the surface. In the case of concentrated MLS, no additional structure is observed. This explains the lack of concentration of monomers in the near-boundary layer resulting in aggregation in the bulk liquid magnetic system. It was concluded that the self-organization of nanoparticles in the MLS on the border with the gas is dependent on the concentration of nanoparticles and the direction of the external magnetic field. It is revealed that a more significant influence of the magnetic field on the self-organization of nanoparticles at the gas-MLS interface with a direction perpendicular, than when acting parallel to the surface.

The influence of an external magnetic field, which was perpendicular to the silicon-MLS interface, was investigated. Studies conducted on the magnetic fluid systems made in an organic solvent and water, with concentrations $\varphi_m = 10\%$ and $\varphi_m = 0.8\%$ respectively. For both types of MLS, the study did not reveal the influence of the magnetic field on both scattering and reflection. For water MLS, this fact can be explained by the low, compared with similar systems, concentration of magnetic material, which ensures the stability of the sample, that the ordering of adsorbed particles was detected with an increase in the concentration of nanoparticles up to 9%. At the same time, there is no effect of the external magnetic field on adsorption for concentrated organic nonpolar MLS. That is, changes in the volumetric structure associated with the formation of chain-like or packaged aggregates do not affect the structural self-organization on the interface with silicon.

To compare the effects of solvent on the structural organization of nanoparticles at the interfaces studied polar MLS with a volume share of 0.8% magnetite and nonpolar MLS with a volume fraction of 10% of magnetite considered to be stable. Thus for MLS data was revealed two layers with substantially different scattering length density. These two layers can be considered as two sublevels of a single layer of colloidal particles in the kernel-shell model adsorbed on a silicon substrate.

We studied the associations between concentration of magnetic particles and adsorption properties. Reflectometry experiments for two concentrations of magnetite (2.1% and 3.9%) for polar MLS and two concentrations of magnetite (5% and 10%) for nonpolar MLS was showed an increase in the degree of filling of adsorption layer of magnetic particles at increasing concentrations. These adsorption properties for polar and nonpolar MLS similar.

Was investigated structure of water MLS, which consist with heavy water, magnetite nanoparticles, which stabilized by double layer of sodium oleate and the system after the addition of polyethylene glycol (PEG). Investigated of volume structure of liquid systems was carried out by means of small-angle neutron scattering. In no modification MLS is exist as single nanoparticles and their aggregates and micelle of the surfactant.

After the PEG modification, degree of aggregation is increased. At the interface silicon - MLS in the case of the modified magnetic liquid system, was detected adsorption layer consisting of individual nanoparticles, while in the case of the modified magnetic liquid systems this layer is absent. A comparison of the structure in volume and at the interfaces solid - liquid system is concluding that a clear correlation between the volume and structure of MLS adsorption properties at the interface. Thus, the interaction between the hydrophilic layer of silicon oxide on the surface of silicon and the single nanoparticles of aqueous MLS leads to the formation of a single adsorption layer of magnetic nanoparticles. After the modification of the investigated magnetic fluid system with polyethylene glycol, the indicated adsorption layer is absent. This is explained by the fact that in the

modified MLS compared to unmodified MPC all particles aggregate and form a new kind of developed clusters. In addition, the process of aggregation captures all free particles, the absence of which inhibits the formation of adsorption layer.

The adsorption of magnetic particles to the surface of silicon with MLS with magnetic components: cobalt ferrite and magnetite has been investigated. It is shown that the investigated structural organization of both type of MLS at the interface with silicon is similar. This similarity suggests that adsorption properties for different magnetic systems are similar if some of them have a different magnetic component, but all other properties of MLS are preserved.

The paper was showed self-organization of nanoparticles for three different MLS stabilization. First and second MLS has steric stabilization and the third ion stabilization. First MLS had stabilization by the double layer of sodium oleate on surface of nanoparticles. The second MLS had also double stabilization layer, but unlike the first MLS with sodium oleate consists of only the first layer and the second consisting of oleic acid. For systems with magnetic fluid steric stabilization observed is similar to previous results on the structural organization with a solid border. The obtained data for MLS with different types of stabilization allow us to talk about some similarity in the organization of magnetic particles on the boundary with silicon. In all three cases, we obtain a single adsorption layer. However, change the layer adsorbs not be bound with the use of any type of stabilization, since the changing nature of stabilization and structural organization changes in particle volume.

The received information allows predicting the properties of magnetic liquid systems at the interfaces, even in the process of their preparation. This will allow preparing the necessary for practical applications of ferrofluids with the required adsorption parameters of the system.

Keywords: magnetic liquid system, small angle neutron scattering, neutron reflectometry, adsorption, liquid system, ferrofluid.

Список публікацій здобувача

1. On the adsorption properties of magnetic fluids: impact of bulk structure / M. Kubovcikova, V. Zavisova, **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, O. Soltwedel, L. Almasy, M.V. Avdeev, P. Kocpcansky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V.427. – P. 67-70.
2. Consideration of diffuse scattering in the analysis of specular neutron reflection at the magnetic fluid-silicon interface / **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, Yu.N. Khaydukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, I. Antal, P. Kocpcansky // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9, Iss. 2. – P. 320-325.
3. Comparative structure analysis of magnetic fluids at interface with silicon by neutron reflectometry / M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, **I.V. Gapon**, L.A. Bulavin, A.A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoïu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Kocpcansky // Applied Surface Science. – 2015 – V. 352. – P. 49–53.
4. Нейтронные исследования феррожидкостей / М.В. Авдеев, В.И. Петренко, А.В. Феоктистов, **И.В. Гапон**, В.Л. Аксенов, Л. Векаш, П. Копчанский // Укр. фіз. журн. – 2015 –Т. 60 – С. 728-736.
5. Structure analysis of aqueous ferrofluids at interface with silicon: neutron reflectometry data /**I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, M. Balasoïu, M. Kubovcikova, V. Zavisova, M. Koneracka, P. Kocpcansky, M.V. Avdeev // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017 – V. 848 – P. 012015 (5).
6. Structure stability of magnetic fluids in bulk and interfaces: combined analysis of small-angle neutron scattering and neutron reflectometry / **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, A.A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoïu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Kocpcansky, M.V. Avdeev // III Intern. Conf. on «Small angle neutron scattering».– Dubna. – June 6-9, 2016. – P. 100.
7. Subtraction of diffuse scattering in analysis of specular neutron reflection at the interface magnetic fluids silicon/ **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, Yu.N. Khaedukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, P. Kocpcansky // The

Intern. Conf. «Physics of liquid matter: modern problems (PLMMP-2016)». – Kyiv, Ukraine. – May 27-30, 2016. – С. 163.

8. Исследование магнитных жидкостей на рефлектометре ГРЕИНС реактора ИБР-2 / И.В. Гапон, В.И. Петренко, М.В. Авдеев, Л.А. Булавин // 50-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. – С-Пб. – 14-19.03.2016. – С. 26.

9. Comparative structure analysis of magnetic fluids at interfaces by neutron and x-ray reflectometry / **I.V. Gapon**, M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, A.A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoiu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Kopcansky // Book of Abstracts «Multifunctional nanoparticles, magnetically controllable fluids, complex flows, engineering and biomedical applications». – Timisoara, Romania – June 25-26, 2015 – P. 11.

10. Reflectometry studies of the structure and stability of ferrofluids at the solid-liquid and air-liquid interfaces / **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, O. Soltwedel, M. Balasoiu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Kopcansky // Book of Abstracts: WORKSHOP on Condensed matter research by means of neutron scattering methods. – Constanta, Romania – July 4-7, 2015 – P. 22.

11. Recent results from the GRAINS reflectometer at IBR-2 reactor / M.V. Avdeev, **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, O.V. Tomchuk, A.V. Nagorny, V.I. Bodnarchuk // 15th International Balkan Workshop on Applied Physics. – Constanta, Romania– July 2-4, 2015 – P. 53.

12. Структурные особенности водных феррофлюидов по данным нейтронной рефлектометрии / **И.В. Гапон** // XIX межд. научн. конф. молодых ученых и специалистов (ОМУС-2015) к 100-летию Ф.Л. Шапиро. – Дубна – 16-20.02.2015 – С. 86.

13. Влияние структурных параметров наночастиц на адсорбционные свойства магнитных жидкостей на границе раздела с твердым телом / **И.В. Гапон**, В.И. Петренко, Л.А. Булавин, М.В. Авдеев // XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния – С-Пб. – 16-21 марта 2015 – С. 21.

14. Structure of magnetic fluids at interface with silicon investigated by neutron and X-ray reflectometry / **I.V. Gapon**, P. Kopcansky, O. Soltwedel, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, V.I. Petrenko // International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2 –Dubna. – October 11-15, 2015 –С. 127.
15. Subtracting diffuse scattering in analysing specular neutron reflection at the ferrofluids/silicon interface / **I.V. Gapon**, M.V. Avdeev, V.I. Petrenko L.A. Bulavin, Yu.N. Khaydukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, P. Kopcansky // Book of Abstracts: Central European Training School on Neutron Techniques 2014 (CETS-2014) – Budapest, Hungary. –May 19-23, 2014. – P. 6.
16. Structure of water magnetic fluids at the interface with silicon by neutron reflectometry / **I.V. Gapon**, L.A. Bulavin, V.I. Petrenko, P. Kopcansky, O. Soltwedel, M.V. Avdeev // Intern. Conf. Condensed Matter Research at the IBR-2 – Dubna. – June 24-27, 2014. – P. 15.
17. Учет диффузного рассеяния при исследовании жидкостных наносистем / И.В. Гапон // XVIII Междунар. научная конференция молодых ученых и специалистов (ОМУС-2014) к 105-летию Н.Н. Боголюбова. – Дубна. – 24-28.02.2014. – С. 74.
18. Effect of poly(ethyleneglycol) on the structure of water-based magnetic fluids at the interface with silicon by neutron reflectometry / **I.V. Gapon**, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, P. Kopcansky, M. Koneracka, V. Zavisova, V.L. Aksenov // Book of Abstracts BIOFC 2013. – Kosice, Slovakia. – August 26-28, 2013 – P. 12.
19. Влияние структурных параметров наночастиц на адсорбционные свойства магнитных жидкостей на границе раздела с твердым телом / **И.В. Гапон**, М.В. Авдеев, Л.А. Булавин, В.И. Петренко, А.В. Нагорный, L. Vecas, А.А. Воробьев, В.Л. Аксенов // XLVII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. – С-Пб. – 11-16 марта 2013 – С. 108.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ ВИМІРЮВАННЯ, СКОРОЧЕНЬ	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ.....	25
1.1. Магнітні рідинні системи та їх застосування	25
1.2. Адсорбція наночастинок на поверхні або на межі поділу фаз	32
1.3. Структура магнітних рідинних систем в об'ємі за даними малокутового розсіяння нейтронів та рентгенівських променів.....	40
1.4. Дослідження магнітних рідинних систем за даними нейтронної та рентгенівської рефлектометрії	47
РОЗДІЛ 2. МЕТОД РЕФЛЕКТОМЕТРІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ РІДИННИХ СИСТЕМ.....	54
2.1. Основні принципи рефлектометрії.....	54
2.2. Теоретична модель для опису експериментальних даних по нейтронній рефлектометрії	58
2.3. Особливості рефлектометрії в рідинних системах.....	65
2.4. Опис нейтронних рефлектометрів GRAINS та NREX	67
РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ НЕЙТРОННОЇ ТА РЕНТГЕНІВСЬКОЇ РЕФЛЕКТОМЕТРІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ.....	73
3.1. Організація рефлектометричного експерименту для рідинних систем	73
3.2. Аналіз дифузного розсіяння при дослідженні МРС	79
3.3. Структурні особливості магнітної рідинної системи на границі з газом.....	86
3.4. Вплив зовнішнього магнітного поля на структуру та стабільність ферофлюїду поблизу його поверхні.....	88

РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ НА МЕЖІ З ТВЕРДИМ ТІЛОМ.....	93
4.1. Вплив розчинника на адсорбцію магнітних частинок твердим тілом, що межує з магнітною рідинною системою	93
4.2. Вплив концентрації магнітних наночастинок ферофлюїдів на процес їх адсорбції поверхнею кремнію.....	101
4.3. Зв'язок структури ферофлюїду в об'ємі рідинної системи з її структурою біля поверхні.....	107
4.4. Залежність адсорбційних властивостей ферофлюїдів від властивостей магнітних наночастинок у них.....	114
4.5. Вплив типу стабілізації магнітних рідинних систем на їх адсорбційні властивості.....	117
ВИСНОВКИ.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	123
ДОДАТКИ.....	133
ДОДАТОК 1. Список публікацій здобувача.....	133

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ
ВИМІРЮВАННЯ, СКОРОЧЕНЬ**

МРС – магнітна рідинна система;

ПАР – поверхнево-активна речовина;

ПЕГ – поліетиленгліколь;

МКРН – малокутове розсіяння нейтронів;

φ_m – об’ємна частка магнетиту в феррофлюїді;

ρ – густина довжини розсіяння;

d – товщина шару;

нм – нанометр;

Å – анстрем.

ВСТУП

Дослідження рідинних систем займає посідає значне місце у формуванні світосприйняття рідкого стану речовини. Одним з прикладів рідинних систем є магнітні рідинні системи. Магнітні рідинні системи (MPC), або так звані фeroфлюїди, – це такі колоїдні системи, які складаються з рідинної основи, в яку включені магнітні полідисперсні частинки з характерним розміром кількох нанометрів, і за класифікацією рідинних систем є колоїдними суспензіями [1]. Кожна магнітна частинка в системі покривається шаром поверхнево-активних речовин (ПАР), які не дають частинкам контактувати між собою і об'єднуватися в агрегати. Залежно від бажаних характеристик фeroфлюїду, рідиною-носієм у магнітних рідинних системах може слугувати як полярна, так і неполярна рідина [2]. У результаті виникає стабільна двофазна рідинна система, яка за ознаками та властивостями схожа на однорідну рідину.

Обґрунтування вибору теми дослідження. Магнітні рідинні системи широко застосовуються у різноманітних галузях, зокрема мають високу перспективу використання в медицині [3–9]. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених вивченню структури магнітних рідин в об'ємі зразка [10–13], мало уваги приділялося вивченню їх мікроструктури поблизу границі поділу з іншими середовищами. Це досить актуальне питання, так як при практичному застосуванні магнітна рідинна система завжди контактує з іншими середовищами, зокрема і з твердими тілами. Дане питання залишається актуальним і для інших об'єктів, вивчення яких на границі поділу продовжується [14–18].

Вивчення магнітних рідинних систем має як загально науковий, так і прикладний інтерес. Дослідження поведінки їх самоорганізації на границях поділу можуть значно розширити уявлення про явище адсорбції в рідинних системах. Практичне застосування магнітних рідинних систем приводить до необхідності синтезу фeroфлюїдів зі заздалегідь відомими параметрами

стабільності при їх використанні. Тому отримання взаємозв'язку структурних параметрів в об'ємі та на границях поділу дадуть змогу прогнозувати поведінку магнітних рідинних систем при їх використанні.

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

Дисертаційна робота є частиною досліджень, які проводяться на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка у рамках Комплексної наукової програми «Конденсований стан – фізичні основи новітніх технологій». Зміст роботи був узгоджений з планами роботи за держбюджетною темою «Конденсований стан (рідинні системи, наноструктури, полімери, медико-біологічні об'єкти) – фундаментальні дослідження молекулярного рівня організації речовини» (№ ДР 0114U003475).

Об'єктом дослідження є вплив об'ємної структури ферофлюїдів на їх адсорбційні властивості.

Предметом дослідження є магнітні рідинні системи та їх адсорбційні властивості.

Мета дисертаційної роботи. Метою роботи було встановлення зв'язку між структурною організацією частинок в об'ємі магнітних рідинних систем та на границях їх поділу методами нейтронної та рентгенівської рефлектометрії.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні завдання:

- 1) дослідити адсорбцію кремнієм магнітних частинок з МРС;
- 2) встановити зв'язок адсорбційних властивостей МРС з їх структурою;
- 3) визначити, як впливає стабілізація магнітної рідинної системи на адсорбцію магнітних частинок кристалічним кремнієм;
- 4) за допомогою нейтронної рефлектометрії з'ясувати вплив зміни хімічного складу наночастинок на адсорбцію кремнієм частинок з МРС;

- 5) дослідити вплив зовнішнього магнітного поля на структурну організацію магнітних наночастинок на границях поділу МРС з твердим тілом;
- б) за допомогою рентгенівської рефлектометрії дослідити границю поділу магнітна рідинна система-повітря.

Об'єкти дослідження. Для дослідження структури магнітних рідинних систем в об'ємі в дисертаційній роботі був застосований метод малокутового розсіяння нейтронів. Для характеристики рідинних систем на границях поділу з твердим тілом та газом використовувались методи нейтронної та рентгенівської рефлектометрії.

Новизна роботи. Вперше розглянуто вплив параметрів магнітної рідинної системи на її адсорбційні властивості. Знайдено зв'язок між концентрацією наночастинок, типом розчинника, типом стабілізації та матеріалом магнітної частинки в магнітній рідинній системі з структурною організацією наночастинок на границі поділу. Показано, що в стабільних магнітних рідинах на границі з твердим тілом відбувається адсорбція поодиноких магнітних наночастинок, а не їх агрегатів, в один шар. Зміна концентрації наночастинок, типу розчинника чи хімічного складу частинки, або зміна типу стабілізації в магнітній рідинній системі, приводить до зміни параметрів адсорбційного шару (ступінь заповнення, товщини, тощо).

Практичне значення отриманих результатів. Отримана інформація дозволяє прогнозувати властивості магнітних рідинних систем на границях поділу, ще в процесі їх приготування. Це дозволяє синтезувати необхідні в практиці ферофлюїди з потрібними адсорбційними параметрами.

Особистий внесок. Усі наукові результати, положення і висновки, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Дисертантом з використанням створеної ним особисто коміри для дослідження границі поділу тверде тіло – рідинна система проведена серія рефлектометричних експериментів з дослідження рідинних магнітних систем. Результати експериментів, представлених в роботі, отримані автором особисто. Вибір

предмету, методів дослідження, інтерпретацію отриманих результатів та їхнє узагальнення здійснено автором разом з науковим керівником, академіком НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавіним Л.А.

Особистий вклад здобувача у виконанні у співавторстві роботи [19–37], полягає в проведенні всіх експериментів та обробці їхніх результатів. Здобувач взяв активну участь у обговоренні, інтерпретації експериментальних результатів та формулюванні висновків. Здобувачем розроблена рідинна комірка для дослідження границь поділу рідинна система та тверде тіло та проведено експерименти з її тестування, результати яких представлено в роботах [25, 27, 28, 37]. Здобувач, у роботі [22], привів порівняння методу малокутового розсіяння нейтронів з іншими методами, що використовуються в для дослідження МРС У роботах [20, 24, 32] дисертант запропонував методикау врахування дифузного розсіяння нейтронів для магнітних рідинних систем на границі з кремнієм. Здобувачем досліджено структурну організацію магнітних наночастинок на границі з повітрям, запропоновано модель адсорбції наночастинок на поверхні МРС та досліджено вплив магнітного поля на цій границі поділу на адсорбційні властивості, результати представлені в [23, 26, 27]. В роботах [20, 30, 31, 36] здобувач провів експеримент опрацював його та запропонував модель адсорбції моношару наночастинок як з полярної, так і з неполярної МРС. Порівнявши результати експериментів з малокутового розсіяння нейтронів та нейтронної рефлектометрії, дисертант продемонстрував вплив об'ємної структури ферофлюїда на адсорбційні властивості, при цьому виявив адсорбцію лише поодиноких частинок, а не їх агрегатів, в роботах [19, 23, 26, 35]. У роботах [23, 37] представлено експеримент для впливу концентрації та хімічного складу частинок, дані експерименти та їх інтерпретація проведена здобувачем.

Апробація результатів дисертації. Результати, представлені в роботі, оприлюднювались на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: III International Conference on Small Angle Neutron Scattering

(м. Дубна); The International Conference: Physics of liquid matter: modern problems (PLMP-2016) (м. Київ); 50-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (м. Санкт-Петербург); Multifunctional nanoparticles, magnetically controllable fluids, complex flows, engineering and biomedical applications (м. Тімішоара, Румунія); WORKSHOP on Condensed matter research by means of neutron scattering methods (м. Константа, Румунія); 15th International Balkan Workshop on Applied Physics (м. Константа, Румунія); Девятнадцатая международная научная конференция молодых ученых и специалистов (ОМУС-2015) к 100-летию Ф.Л. Шапиро (м. Дубна); XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (м. Санкт-Петербург); International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2 (м. Дубна); Central European Training School on Neutron Techniques 2014 (CETS-2014) (м. Будапешт, Угорщина); International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2 (м. Дубна); Восемнадцатая международная научная конференция молодых ученых и специалистов (ОМУС-2014) к 105-летию Н.Н. Боголюбова (м. Дубна); Structural aspects of biocompatible ferroc colloids 2013 (м. Кошица, Словачія); XLVII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (м. Санкт-Петербург)

Публікації. Основні матеріали та результати дисертації опубліковані в 5 статтях у наукових фахових журналах, а також наукові результати дисертації додатково відображені в збірнику наукових праць, матеріалах та тезах доповідей на наукових конференціях, основні з яких наведені в списку опублікованих праць за темою дисертації.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 144 найменувань. Роботу викладено на 135 сторінці машинописного тексту, який містить 38 рисунків та 3 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ

1.1. Магнітні рідинні системи та їх застосування

Магнітна рідинна система – це колоїдна система, яку можна отримати шляхом диспергування магнітних частинок, розміру декількох нанометрів, у рідке середовище [1]. При цьому магнітні кристалічні або аморфні вклучення вкриті поверхнево-активною речовиною, яка необхідна для стабілізації дисперсної системи. Розміри дисперсних частинок ~ 5-10 нм. Магнітні рідинні системи характеризуються відносно значними питомими площами поверхні, а тому значною поверхневою енергією. Оскільки МРС – це колоїдні суспензії, то вони не є рівноважними, так як у них можуть відбуватись процеси з пониженням поверхневої енергії шляхом утворення агрегатів, адсорбції різних молекул на поверхні частинок і, як наслідок, поступове випадання їх в осад. Такі процеси порушують стійкість системи. Розрізняють два типи стійкості колоїдних систем: седиментаційну (пов'язану з осіданням під дією сил тяжіння) та агрегаційну [38].

Зі зменшенням розміру ферромагнітних частинок до певного критичного значення вони стають однодоменними; при цьому кожна частинка намагнічена до насичення. Однак, якщо обмежитися лише простим диспергуванням наночастинок в рідкому середовищі, то під дією магнітного притягання частинки будуть наближатись один до одної, що потім призведе до їх злипання з наступним осадженням в полі сил тяжіння.

Для того, аби запобігти контакту частинок, їх вкривають стабілізаційним шаром, завдяки чому жодна з них не може наблизитися до іншої досить близько. У залежності від типу такого покриття МРС можна розділити на дві основні групи: ті, що стабілізовані поверхнево-активними речовинами, і ті, які мають електростатичну стабілізацію завдяки наявності

іонів на поверхні частинок. В залежності від типу рідини-носія, стабілізаційне покриття може бути одношаровим (частинки у неполярній рідинній основі), або подвійним, коли полярні голівки молекул ПАР першого шару притягуються до поверхні магнетиту, а голівки молекул другого шару напрямлені до полярної рідини-носія. Моделі таких рідинних систем представлені на рис. 1.1.

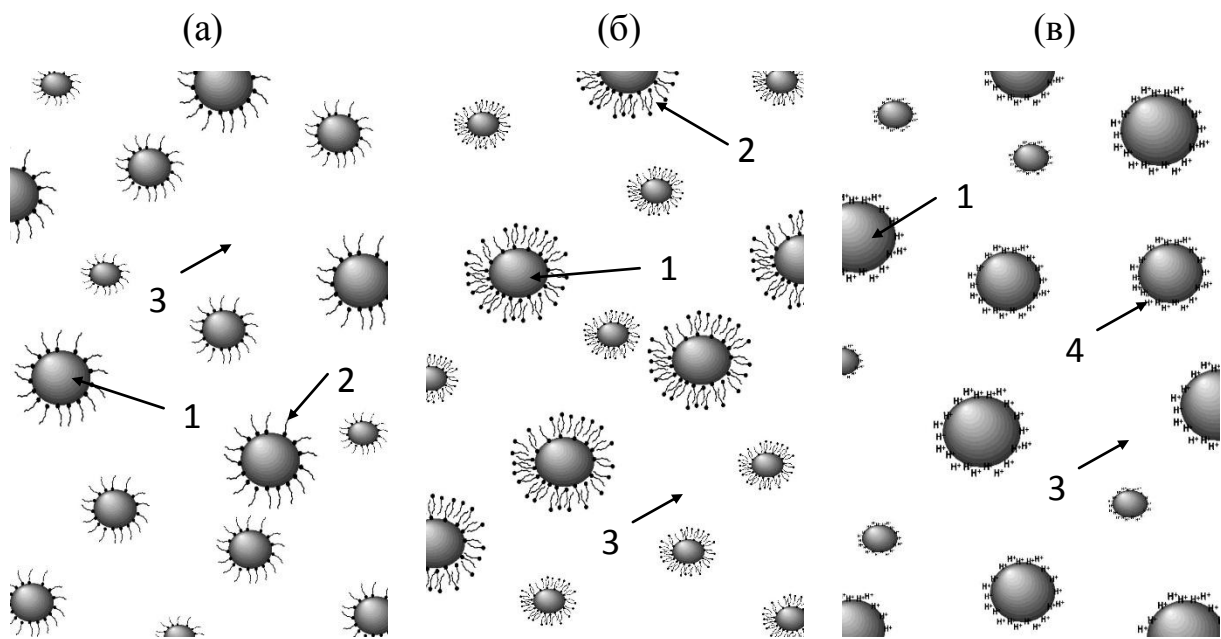


Рис. 1.1. Модель структури магнітної рідини: поверхнево-активна стабілізація в неполярній рідині-носії (а), в полярній рідинній основі (б), іонна стабілізація (в). Тут 1 – магнітна колоїдна частинка; 2 – молекула ПАР, 3 – рідина-носіє, 4 – іони на поверхні частинки.

Оскільки відношення розмірів магнітних частинок до розмірів молекул рідинної основи приблизно 1000:1, то частинки безперервно піддаються хаотичним ударам цих молекул. Завдяки цьому вони знаходяться в стані броунівського руху, який у повній мірі перешкоджає їхній агрегації та подальшій седиментації. Сукупна дія ПАР та броунівського руху зумовлює високу стабільність досліджуваної дисперсної системи – магнітної рідинної системи [2].

Важливим аспектом вивчення динаміки магнітних рідин є з'ясування умов та механізмів їх стійкості, яка залежить від типу середовища, стабілізатора, типу магнітних частинок та їхніх розмірів, а також від зовнішніх параметрів : температури та напруженості магнітного поля.

З умови рівності енергії гравітаційного осадження частинок і енергії їх броунівського руху оцінити верхню границю розмірів частинок, за якої забезпечується седиментаційна стійкість колоїдної системи в полі сили тяжіння:

$$(\Delta\rho)VgL = kT, \quad (1.1)$$

де $\Delta\rho = \rho_T - \rho_P$ різниця густин твердої та рідкої фази; $V = \pi d^3 / 6$ – об'єм сферичної частинки діаметром d ; g – прискорення вільного падіння; L - висота шару рідини, на якій число частинок зменшується в e раз у порівнянні з концентрацією поблизу дна посудини; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - стала Больцмана; T – температура.

Із співвідношення (1.1) знаходимо:

$$d \leq \sqrt[3]{6kT / \pi\Delta\rho gL} \quad (1.2)$$

Така система містить у собі колоїдні частинки магнітного матеріалу, які мають магнітні моменти, пропорційні їхньому об'єму: $m = M_s N$, де M_s – намагніченість насичення магнітного матеріалу. В неоднорідному магнітному полі на кожну частинку ще буде діяти сила $f_m = \mu_0 M_s \nabla H$, спрямована в напрямку посилення поля. В той же час броунівський рух може забезпечити приблизно рівномірний розподіл частинок в об'ємі, якщо $kT \geq \mu_0 M_s V H$. Тут $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнітна проникність вакууму; H - напруженість магнітного поля. Із нерівності (1.2) отримуємо вираз для визначення максимально можливих розмірів магнітних частинок у системі:

$$d \leq \sqrt[3]{6kT / \mu_0 M_s H} \quad (1.3)$$

Аналіз формул (1.2) та (1.3) показує, що максимальний розмір частинок залежить від співвідношення між дією магнітного та гравітаційного полів.

Зробимо оцінку співвідношення $(\Delta\rho gL)/(\mu_0 M_s H)$ для однієї сферичної частинки магнетиту в бензолі ($M_s=150$ кА/м, $H=80$ кА/м, $T=300$ К, $\Delta\rho=4120$ кг/м³, $L=0,08$ м, $g=9,8$ м/с² [2]):

$$\Delta\rho gL / \mu_0 M_s H \approx 1/5 \quad (1.4)$$

З виразу (1.4) випливає, що основну роль відіграє магнітна взаємодія. Оцінка розмірів частинок, зроблена на основі формули (1.3), дає $d \leq 10$ нм. Вона стосувалася монодисперсних частинок, які не взаємодіють між собою. При цьому випадання в осад не буде за умови, що енергія теплового руху переважає над енергією гравітаційної та магнітної взаємодії частинки з полями.

Проте стійкою магнітна рідинна система повинна бути і з точки зору коагуляції самих частинок, тобто проявляти агрегаційну стійкість. Розрізняють кілька видів взаємодії між колоїдними частинками розчину [2].

При достатньому зближенні на дисперсні частинки діють сили притягання Ван-дер-Ваальса, які виникають внаслідок взаємодії електричних диполів у них. Енергія їх взаємодії спадає пропорційно l^{-6} (відстань між частинками) при віддаленні диполів. У 1937р. Гамакер отримав залежність енергії взаємодії для двох куль однакового діаметру d [38] :

$$E_{\text{одс}} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \left(\frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right) \right), \quad (1.5)$$

Наведені вище міркування стосуються частинок, що не підходять одна до одної на відстань між їх центрами, меншою ніж $(d + 2\delta)$, де δ – товщина стабілізаційного шару. Однак у процесі броунівського руху можуть відбуватись зіткнення частинок, що призводить до деформації адсорбованих на поверхні частинки шарів, і тоді $R < 2\delta$. У цьому випадку включається механізм відштовхування частинок шляхом взаємодії довголанцюгових молекул двох адсорбційних шарів, який перешкоджає подальшому їх зближенню. Така взаємодія отримало назву стеричного відштовхування. Воно з'являється внаслідок обмеженості простору, в якому може відбуватись

тепловий рух гнучких кінців молекул. У результаті деформації молекул стабілізатора та зміни їх геометрії на кожній частинці з'являється щось подібне до буферу. Існує ще одна причина стеричного відштовхування – це збільшення концентрації довголанцюгових молекул стабілізатора в зоні перекриття адсорбційних шарів, що спричиняє збільшення тиску в ній (так званий осмотичний ефект). Зрозуміло, що броунівський рух перешкоджає процесу коагуляції в такій рідинній системі.

Властивості магнітних рідин використовують для багатьох технологічних, біологічних і медичних цілей, а також в галузі матеріалознавства та інженерних наук. Отже, їх застосування можна умовно поділити на таке, що направлене на вирішення технологічних проблем та для біомедичного використання [12].

Можна виділити такі категорії технологічного використання: динамічне ущільнення, тепловиділення, демпфування.

У багатьох типах обладнання є два або більше різних об'ємів, які повинні бути герметично ізольовані один від одного, але між ними певний вал повинен передавати енергію. Наприклад, при необхідності передати рух від двигуна, що повинен на відкритому місці, де він зможе охолоджуватись навколишнім середовищем, в абсолютно чисте приміщення. Тобто необхідно герметично закрити отвір, через який проходить вісь. Це досягається шляхом виготовлення отворів з магнітів та валу з м'якого магнітного матеріалу. Паз, що знаходиться біля отвору на валу, наповнюють магнітною рідиною, яка утримується на місці за допомогою магнітного поля, що перешкоджає проходженню всіляких домішок, але не заважає вільному обертанню.

Одним із способів відведення тепла з устаткування, яке нагрівається, є використання якісного провідника тепла, який з'єднує обладнання з певним тілом. Останнє має набагато більшу теплоємність і, можливо, набагато більше відкритої поверхні для розсіювання тепла. У деяких випадках відвід тепла твердим провідником не можна реалізувати, тому що він буде блокувати експлуатацію обладнання (наприклад, якщо воно має вібрувати).

Одним із способів вирішення такої проблеми є використання магнітної рідинної системи як теплоносія, яка має великий коефіцієнт теплопровідності. Хорошим прикладом є гучномовець, котушка під час роботи охолоджується МРС, яка утримується полем, що створює магніт. У даний час у динаміках з високою потужністю використовують ферофлюїди. Наявність рідини навколо котушки поліпшує також якість динаміків, оскільки вона приводить до затухання небажаних резонансів, тобто використовуються як амортизатори [12].

МРС також можуть застосовуватись для гасіння небажаних коливань при їх використанні як інерційного та в'язкого амортизатора для двигуна. Це пов'язано з унікальними властивостями магнітних рідин, які можуть тримати магніт на поверхні рідини, навіть тоді, коли його густина більша, ніж у рідині, в якій він плаває. Це зумовлено встановленням рівноваги між магнітним та гідростатичним тиском. Навіть немагнітні тіла можуть "підніматися" в магнітній рідині, якщо є градієнт магнітного поля, прикладеного до неї [13].

В біомедичному застосуванні магнітних рідин також можна виділити кілька основних категорій: магнітні лікарські препарати; гіпертермія; посилення контрасту для магнітно-резонансної томографії (МРТ); магнітна сепарація клітин [6].

Локалізація магнітної рідини в магнітному полі та можливість перетворення будь-якої рідини в магнітну, має дуже цікаве використання в медицині. Багато уваги при проведенні сеансів хіміотерапії приділено обмеженню окремим об'ємом хімічних препаратів за допомогою цієї рідини. У ракову пухлину вводять препарат, що локалізується в магнітній рідині, а далі за допомогою магнітного поля знаходиться там декілька годин. Це дає змогу зменшити кількість препарату та локалізувати його дію, ніж при методі розсіяння ліків по всьому тілу. Коли магнітне поле вимкнута, медпрепарат розійдеться по всьому організму, але, так як його середня доза незначна, то побічних ефектів практично не залишиться [3,13].

Властивість магнітних рідин поглинати електромагнітну енергію на частоті, відмінній від частоти поглинання води, дозволяє нагрівати локалізовану частину живого організму, де ця рідина була введена, наприклад, в злоякісне новоутворення, при цьому не відбувається пошкодження навколишніх частин тіла. Ряд експериментів в результаті яких злоякісна пухлина перетворилась в доброякісну у щурів та кроликів за допомогою цієї техніки були зареєстровані протягом останніх декількох років. Лікування онкохворих з використанням магнітних рідин дало обнадійливі результати, а також зменшення побічних ефектів у зв'язку з істотним зменшенням променевого навантаження. Це є важливим новим механізмом у боротьбі з онкологічними захворюваннями [4,7,9].

Як відомо, магнітно-резонансна томографія є одним з найпотужніших методів діагностики, що використовується в медицині. Його дія ґрунтується на здатності розрізняти різні тканини організму в залежності від різного часу релаксації магнітного моменту протона. Однак, часто така відмінність не є достатньо сильною, аби отримати зображення з хорошою роздільною здатністю. Якщо магнітні частинки з біосумісної магнітної рідини вибірково поглинаються якимись тканинами, то цей ефект буде контрастно помітним на магнітно-резонансній томографії. Крім того, буде також спостерігатись і нерівномірність поглинання різними тканинами. Ця методика широко використовується для діагностики різних неоднорідностей у тілі людини, зокрема пухлин [4,9].

Часто потрібно виділити конкретні біологічні об'єкти з оточуючого їх середовища, наприклад, для отримання концентрованих зразків або звільнення від інфікованих зразків. Магнітна сепарація з використанням біосумісних магнітних частинок є одним з методів досягнення такої мети. Вона складається з двох етапів: 1) локалізація магнітних частинок на бажаний біологічний об'єкт, 2) відокремлення даного об'єкту під дією градієнта магнітного поля. Локалізація магнітних частинок на біологічну

основу є можливою завдяки покриттю частинок біосумісними матеріалами, такими як декстран, полівініловий спирт та ін. [6,12].

1.2. Адсорбція наночастинок на поверхні або на межі поділу фаз

Упорядкування нанооб'єктів на поверхнях чи на інтерфейсах має важливе значення для створення пристроїв, корисних для наноелектроніки, спінтроніки, сенсорів чи фотоелектричних приладів [39].

Найпростішим способом організації упорядкування частинок на поверхнях є випаровування рідинних систем з необхідними частинками. Наночастинки в цьому випадку піддаються повільному та незворотному осадженню з утворенням добре упорядкованих, самоорганізованих структур на поверхні підкладки. Відносно слабкі сили притягання між нанокристаллами в розчині посилюються, коли розчинник повільно випаровується, змушуючи наночастинки упорядковуватися. Це явище описано в роботах [40] та [41]. Автори стверджують, що другий етап колоїдної кристалізації, тобто організація наночастинок, закладена ще на етапі формування їхнього ядра, точніше за рахунок сил притягання між частинками, що вміщуються в колоїдну систему. Цей нерівноважний процес агрегації пояснюється за допомогою термодинаміки. Так, у роботі [42] самоорганізаційна властивість впливає з того факту, що відповідна енергія взаємодії між наночастинками не сильно перевищує теплову енергію. При цьому формування рівноважних структур забезпечується тепловим рухом та залежить від концентрації частинок.

Теоретично змодельована система для взаємодії наночастинок, що зважені в рідині, представлена в роботі [43]. Симуляції, засновані на цій моделі, пояснювали не лише всі виявлені просторові та часові закономірності, але також передбачали формування нових, більш складних, розгалужених структур. Автори показали, що зміна типу розчинника,

розмірів наночастинок та термодинамічний стан впливають на різні морфології кінцевих упорядкованих структур.

У роботі [44] описано процес формування структурної організації наночастинок Ag_2S у вигляді щільного пакування на поверхні рідини. Якщо вважати, що спочатку наночастинок розміщені в рідині рівномірно та швидкість їх дифузії менша, ніж швидкість випаровування поверхні рідини, то можна очікувати, що концентрація частинок в приповерхневому шарі збільшиться. Це призведе до утворення 2D моношару на поверхні. Оскільки процес випаровування йде далі, то на поверхні першого шару може бути утворений інший шар. Оскільки фронт випаровування опускається з контрольованою швидкістю, то частинки, які розкидані в рідинній системі, перетягуються у напрям випаровування конвекцією, а потім осаджуються там.

У роботі [45] застосований даний метод з повним осушенням рідкого носія та формування структури з наночастинок Ag на твердій поверхні, а також підтверджується принцип формування шаруватої структури на вільній границі рідинної системи.

Наступна методика, що спрямована на створення шаруватих структур з наночастинок, є хімічна модифікація поверхні частинки чи поверхні, на яку адсорбуються нанооб'єкти. Це потужний метод для створення високоупорядкованих специфічних наборів або модельних структур з наночастинок. У цьому підході використовується ковалентна та нековалентна взаємодія поверхневих груп наночастинок. Згаданий метод найчастіше використовується при необхідності адсорбувати шар наночастинок на поверхнях. При цьому, як правило, здійснюється відповідна поверхнева функціоналізація наночастинок і поверхонь підкладки. Такі хімічні функціональні елементи взаємодіють між собою, що сприяє організації частинок на поверхні підкладки [46–48].

Такі наночастинок як Au , можуть бути локалізовані або закріплені в певних субстратах, використовуючи хімічну спорідненість між поверхнями

наночастинок та тіольними або амінними функціональними групами на субстратах [49]. У роботі [50] показано, що спиртові, тіольні, кислотні, амінні та азидні групи можуть застосовуватись для формування хімічного зв'язку з субстратом. Моно- або поліхімічні функціонали на поверхнях наночастинок можуть використовуватись для створення упорядкованих структур нанооб'єктів за допомогою хімічних сполук. Так використання таких сполук для приєднання наночастинок до відповідних субстратів, таких як Au або SiO_2 , представлені у роботах [49,51].

Формування самоорганізованих моношарів органічних молекул на поверхні підкладок Au чи SiO_2 було успішно використано для адсорбції наночастинок на підкладку. Ці органічні речовини мають відповідні хімічні кінцеві групи, які, як правило, добре зв'язуються з наночастинками, що приводить до їх організації на поверхні. В роботах [52–54] адсорбція наночастинок золота отримувалась за допомогою силанізації скла або кремнієвої підкладки поверхнево-активними речовинами силанами або силосанами. Згодом вільні групи ПАР взаємодіють з наночастинками, утворюючи моношар. Ці методи є простими альтернативами плівкам типу Ленгмюра-Блоджетта.

Ще одним методом організації частинок на поверхнях при хімічній модифікації є використання водневих зв'язків. У роботі [55] наночастинки золота покриваються молекулами 11-меркаптандеканової кислоти або 15-меркаптангексадеканової кислоти, які утворюють міжмолекулярні Н-зв'язки, з молекулами барбітуритової кислоти, що відіграє роль містка між частинками та субстратом. Дана кислота використовується задля утворення кількох водневих зв'язків та поверхневих рецепторів типу Гамільтона. Крім того, різні біомолекули також можна використовувати для структурної організації наночастинок шляхом утворення водневих зв'язків. Для цього важливе значення має хімічна специфічність біомолекул. Жорсткість та фізико-хімічна стабільність ДНК створює надійні наноструктури на поверхні. Крім того, хімічна функціоналізація та точна обробка матеріалів ДНК

специфічними ферментами, такими як лігази та ендонуклеази, забезпечують точність створення наноструктур на основі ДНК [56]. Наприклад, досліджували наноархітектури тіол-функціоналізованих ДНК для створення візерунків наночастинок Au на поверхні, що представлені в роботах [57,58].

Крім водневих зв'язків та сил Ван-дер-Ваальса, електростатична взаємодія дає можливість простого та гнучкого шляху для створення добре організованих шаруватих структур. Дана методика успішно використана для широкого спектру матеріалів, таких як поліелектроліти [59], ДНК, білки [60], дендримери [61], і різноманітні наночастинки [62–64]. Застосовуючи даний підхід, були сформовані численні матеріали з оптичними та електронними властивостями [65,66]. Цей метод демонструє величезний потенціал для організації протилежно заряджених матеріалів на площинних підкладках [59,67]. Він також називається "методом молекулярної епітаксії" і характеризується низькою вартістю, універсальністю і простотою виготовлення. Наночастинки можуть бути зібрані навіть на криволінійних поверхнях, наприклад, архітектури «ядра-оболонки». Це ефективна методика для адаптації товщини шарів наночастинок, а також для контролю взаємодій між оболонкою та субстратом або частинками серцевини [68]. Використовуючи поліелектроліти, можна досягти наперед заданих відстаней між шарами. Враховуючи взаємодію молекул поліелектролітів, що зв'язуються з наночастинками, можна контролювати відстані між ними. У такий спосіб можна організовувати структури з різних неорганічних наночастинок металів, оксидів металів та напівпровідників, які є типовим наповнювачем водних рідинних систем та покриті гідрофільними оболонками. Гідрофільні поверхнево-активні речовини не тільки роблять наночастинки розчинними, а й забезпечують стійкість, оскільки високо заряджені поверхні утворюють електростатичні шари.

Ентропійні, ван-дер-ваальсові, стеричні та дипольні сили, а також електричні заряди на стерично заряджених наночастинках визначають стехіометричні структури. Найчастіше наночастинки негативно заряджені, а

полімер заряджений позитивно. Крім того, комплексоутворення відповідних катіонів металів до конкретних ділянок на полімері забезпечує точність імплантації наночастинок всередину плівок. Доступні системи осадження можуть контролювати кількість багат шарових плівок для створення шаруватих структур завтовшки до 1000 шарів [69]. Використовуючи цей підхід за допомогою комбінацій напівпровідникових, магнітних або металевих наночастинок були створені різноманітні дивовижні структури з надрешітками наночастинок. Наприклад, магнітні *FePt* наночастинки утворюють однорідні контрольовані плівки з незаряджених колоїдних і поліетиленподібних полімерів. Також даний метод дає унікальну можливість в підготовці ультратонких вільно розташованих плівок з наночастинок [70, 71]. Використовуючи цю технологію, осадження здійснюють на підкладці з потрібною товщиною, а потім шляхом розчинення субстрату в органічному розчиннику або нагрівання підготовлена шарувата структура знімається, що дає змогу отримати плівку з наночастинок без підкладки.

Застосування магнітних або електричних полів викликає утворення моношарів наночастинок з підвищеною симетрією. Магнітні наночастинки можуть бути розташовані в 1D, 2D або 3D -структурах з використанням сильного магнітного поля, яке індукує сильну міжчастинкову взаємодію. Наприклад, висушування тонкої плівки магнітної рідинної системи в присутності зовнішнього магнітного поля веде до утворення примітивно впорядкованих структур, таких як смуги або гексагональні листи. В цілому, зовнішнє магнітне поле впливає на процес упорядкування наночастинок. При зміні напрямку прикладеного магнітного поля (перпендикулярно або паралельно субстрату) – наноструктури можуть бути вирощені в заданому напрямку [72, 73].

У роботі [74] розглядається угруповання наночастинок на міжфазній границі. Автором описана емульсія Пікерінга, де великі частинки (>1 мкм) ефективно стабілізують її за допомогою адсорбції до інтерфейсу рідина-

рідина. Аналогічний динамічний підхід використовується для створення структурної організації наночастинок на рідинних інтерфейсах. У цьому процесі важливу роль відіграють теплові коливання та міжфазна енергія. Автори [75] показують, що зазвичай процес упорядкування на границях поділу керується мінімізацією вільної енергії Гельмгольца. Низька енергія, пов'язана з розміщенням наночастинок на інтерфейсах, створює термічно активований вихід частинок з інтерфейсу. Згідно теорії висока міжфазна енергія між інтерфейсом масла та води зменшується під час збирання наночастинок, що сприяє утворенню моношару на поверхні інтерфейсу. Тоді наночастинок збираються в неупорядковані, але щільно упаковані моношари. Крім того, проста модифікація поверхневої наночастинок впливає на міжфазну енергію. При цьому адсорбція наночастинок на границі поділу суттєво залежить від розміру частинок. Відносно менші наночастинок адсорбуються до інтерфейсу слабше, ніж більші [76]. Динаміку наночастинок у площині досліджували методами флуоресцентного фотоочищення, використовуючи притаманний ефект флуоресценції від наночастинок. Взагалі ефект дипольного моменту, малий позитивний заряд та гідрофобна взаємодія є рушійними силами процесу самоорганізації частинок. Процес їхньої упорядкування на інтерфейсі досить динамічний. 2D масиви наночастинок можуть адсорбуватись на різних двофазних інтерфейсах, таких як газ-тверде тіло та рідина-рідина, газ-рідина, рідина-тверде тіло, де інтерфейси діють як шаблон. Крім того, можливе збирання наночастинок на полімерних поверхнях. Наведений авторами приклад інтерфейсу незмішуваних міцел-співполімерів створює середовище, в якому поверхнева енергія у неводній системі порівняна з енергією інтерфейсу масло-вода. Тут спін-покриття міцел призводить до утворення надтонкої плівки, яка концентрує наночастинок на поверхні в гексагональне упорядкування. Аналогічно, технологія Ленгмюра-Блоджетта створення плівок також є типом процесу міжфазної адсорбції і наведена в роботі [77]. Як правило, наночастинок в такій методиці покриті певною оболонкою для забезпечення

гідрофобної взаємодії та для їх плавання на поверхні води. У водно-повітряному інтерфейсі наночастинки утворюють моношар, який повільно стискається і переноситься під час цього процесу, використовуючи горизонтальний або вертикальний підйом, на підкладку, таку як кремній. Можуть бути розроблені плівки різного типу наночастинок з розміром декілька міліметрів із упорядкованими ядрами.

Для створення передбачуваних адсорбційних структур простішим методом є використання шаблонів. Шаблон слугує у якості приймаючої сторони наночастинок, що дозволяє створювати структурно контрольовані шаруваті структури. В порівнянні з м'якими шаблонами, тверді неорганічні шаблони, такі як оксид алюмінію з нанопорами, неорганічні нанодроти або вуглецеві нанотрубки, забезпечують значну міцність для формування на них упорядкування наночастинок. Нанопори глинозему, створені електрохімічним травленням, були досліджені як шаблони для збирання дротяних або стержнеподібних наноструктур. Анодний пористий оксид алюмінію, що одержаний анодним окисненням алюмінію в кислому електроліті, є тонко-самоорганізованою структурою з нанопор - матрицями [78]. Він має упакований масив стовпчико-гексагональних клітин із центральними, циліндричними та рівномірними отворами. Ці пористі структури слугують як наночастинки, які можуть бути застосовані для створення різноманітних наноструктурних масивів, таких як магнітні нанорозмірні масиви для поздовжнього зберігання магнітних даних. Великі ділянки масиву паралельних дротів, діаметром 200 нм або навіть ультра масштабні канали можуть бути створені за допомогою таких шаблонів. При цьому наночастинкові структури створюються як всередині, так і за межами цих неорганічних нанодротів або нанотрубок. У роботі [79] показана адсорбція наночастинок *Pd* на бічну поверхню вуглецевих нанотрубок, на які вони наносяться методом хімічного або фізичного осадження, соль-гелевого підходу або завдяки модифікації їхньої поверхні. Більше того, одношарові нанотрубки можуть бути «розчинені» в органічних розчинниках, що

знадобиться для створення нових рідинних систем на основі нанокмпозитних частинок.

У роботі [80] досліджено структурну організацію у випадку несферичних частинок з різними формами (тетраедричні, октаедричні, кубічні), що можуть бути легко синтезовані. Оскільки їх форми суттєво відрізняються, то диполь-дипольні взаємодії відіграють важливу роль у їхній організації. В наночастинках утворюються дипольні моменти внаслідок відмінності полярності на різних їх гранях. Крім того, можна використовувати прикріплення різних зв'язуючих елементів до різних граней. У такій системі можна генерувати анізотропію, що сприяє посиленню дипольно-дипольної взаємодії.

Використовуючи анізотропність, що виявляється при адсорбції та десорбції, чимало дослідників систематично вивчали угруповання наночастинок різного розміру [81, 82]. Суттєвим аспектом їх самоорганізації за допомогою цього підходу є різниця енергій між кристалографічними площинами. Можлива також асиметрична самоорганізація наночастинок різної форми, оскільки грані мають відмінні властивості щодо неорганічних матеріалів. Це робить можливим вирощування неорганічних частинок на різних гранях іншої наночастинки з різними темпами росту і, як наслідок, утворення асиметрично зібраних структур. В роботі [83] показано використання поверхневих дефектів для створення двовалентних наночастинок. У цьому підході дртоподібні структури наночастинок були створені функціоналізацією наночастинок, використовуючи поверхневі дефекти.

Наслідком змішування наночастинок різних фаз або розмірів є формування складніших наноструктур [84]. Фазовий поділ наночастинок відбувається шляхом змішування розчинів наночастинок різного розміру, де залежно від співвідношення їх розмірів спостерігається бімодальне впакування частинок. Наприклад, суміш двох наночастинок утворює стабільну структуру, якщо співвідношення об'ємними частками

наночастинок становить 0,482-0,624. У цьому випадку їх самоорганізація є процесом кристалізації керованим ентропією і частки з різними розмірами схильні до агрегування завдяки розподілу розмірів.

Таким чином, організація наночастинок може бути досягнута різноманітними універсальними, або унікальними методами.

1.3. Структура магнітних рідинних систем в об'ємі за даними малокутового розсіяння нейтронів та рентгенівських променів

Широке використання малокутового розсіяння нейтронів МКРН для дослідження МРС пояснюється їх відносно простою структурою, що може бути описана за допомогою простих моделей. Наявність рідкого розчинника в МРС дозволяє реалізувати метод варіації нейтронного контрасту. Зміна співвідношення в МРС вмісту дейтерованої та протонованої частин розчинника дає змогу детальніше дослідити структуру рідинної системи, не змінюючи її властивостей. Використання МКРН дозволяє описати структурну організацію наночастинок та процес їх агрегації [22].

Розглянемо детальніше низку досліджень МРС з використанням методу МКРН. У роботах [85, 86] проаналізовано МКРН не поляризованих та поляризованих нейтронів в МРС (магнетит, покритий олеїною кислотою в бензолі). Спостерігається складна кореляція в магнітній структурі. Вона має більшу довжину, ніж розмір частинок, і структуру - подібну до ядра. Поряд з цим не виявлено жодної просторової міжчастинкової кореляції в ядерній структурі. Дані МКРН вказують на складну локальну намагніченість у рідині. Отримано три характерних розміри магнітної компоненти для рідинних системи з концентрацією магнетиту в межах 1-10 об. %. Вони відповідають інтервалу довжини 2-5, 5-20 і 20-30 нм. Автори припускають, що причина такої організації може бути пов'язана з полідисперсністю магнітних частинок у флюїді. Подальші роботи по дослідженні даного типу МРС проводяться з урахуванням полідисперсної моделі. В роботі [87] відзначається значне

зниження товщини шару поверхнево-активних речовин з підвищенням концентрації магнетиту. Це вказує на те, що взаємодія між частинками, з підвищенням концентрації, збільшується, що стискає хвости молекул поверхнево-активних речовин у шарі ближче до поверхні магнетиту. Тому для знаходження структури такої МРС в роботах [88, 89] запропоновано метод зміни контрасту для МРС, у яких частинки магнетиту покриті молекулами міристинової або олеїнової кислоти. У результаті згаданих досліджень отримано розподіл наночастинок магнетиту за розміром, що відповідає логарифмічному розподілу. Було виявлено, що в МРС, яка стабілізована олеїновою кислотою, розподіл збільшує свою ширину, у порівнянні з МРС, яка стабілізована міристиновою кислотою. При цьому не було виявлено агрегування частинок в даних рідинних системах. Дослідження використаних кислот за допомогою МКРН [90] дозволило пояснити причину такої відмінності. Отримані результати вказують на те, що молекули згаданих кислот у бензолі за взаємодією мають подібну поведінку. Разом з тим стеричне відштовхування частинок більше у випадку олеїнової кислоти, тому вона може стабілізувати більші за розміром частинки.

Продовження дослідження даних рідин [91] пов'язане з впливом надлишку вільної олеїнової кислоти в системі. Для такого надлишку вище 25 об. % відбувається різка зміна стійкості МРС з наступною коагуляцією та осадженням. Нижче цього значення вплив надлишку поверхнево-активної речовини на стабільність МРС незначний, при цьому ні агрегація частинок, ні агломерація поверхнево-активних речовин не спостерігається.

Дослідження за допомогою малокутового розсіяння нейтронів полярних та неполярних МРС вказують на суттєву відмінність у структурній організації наночастинок [92]. Наприклад, в роботі [93] використовується метод МКРН для вивчення міжчастинкової взаємодії в МРС двох типів, в яких частинки магнетиту стерично стабілізовані в неполярних (бензольних) та полярних (пентанолових) носіях. Відзначається принципова різниця між двома типами зразків. У неполярних рідинах ефект взаємодії на розсіювання

невеликий навіть для порівняно значної частки магнетиту ($> 5\%$), тоді як у полярних рідинах вона починає виявлятися з 1% , що пояснюється відмінністю потенціалу взаємодії. У першому класі МРС на основі неполярних носіїв виявляється, що в потенціалі взаємодії частинок переважає відштовхування, тоді як для другого класу МРС, що базуються на полярних носіях, спостерігається відсутність взаємодії полідисперсних частинок. Цей факт корелює з особливостями будови колоїдних частинок у рідинах і фактично пояснює малий вплив структурного фактора на розсіювання нейтронів у випадку неполярних МРС за порівняно великої об'ємної частки магнітних матеріалів ($\varphi_m = 10\%$).

Дослідження структури МРС на основі водних та органічних розчинників, що містять дисперсні наночастинки магнетиту, які стабілізовані проти агрегації адсорбованими шарами алканової кислоти, представлені в роботі [94]. Використання моделі ядра-оболонки при аналізі даних, які отримані в результаті експериментів з варіацією нейтронного контрасту, дозволила визначити розмір і розподіл розмірів ядра оксиду заліза, товщину оболонок поверхнево-активних речовин та просторову структуру окремих частинок. У водних МРС магнітні колоїдні частинки утворюють компактні фрактальні кластери з фрактальним розміром 2.52 та кореляційною довжиною $\sim 350 \text{ \AA}$, що підтверджується результатами трансмісійної електронної мікроскопії. Тоді як в МРС, створених на основі органічних розчинників спостерігались ланцюгові кластери з фрактальним розміром 1.22 та довжиною кореляції $\sim 400 \text{ \AA}$. Відмінності структури кластерів пов'язуються з різними відносно розчинника силами взаємодії частинок. Слабкі взаємодії в органічних системах на основі розчинників спонукають формування дрібних структур, для яких видимі фрактальні розміри природно малі, тоді як значно сильніші міжчастинкові взаємодії в водних магнітних рідинах приводять до більших, компактніших кластерів з вищою фрактальною розмірністю. Зростання водних кластерів, що перевищують певну величину, гальмується зростаючим енергетичним бар'єром (баланс між

електростатичним відштовхуванням та притяганням зумовленим взаємодією Ван-дер-Ваальса) із зростанням розміру кластера.

У роботі [95] наведені результати експериментів малокутового дослідження МРС, створених на полярних розчинниках (пентанол, вода, метил-етилкетон) з двошаровою стеричною стабілізацією магнітних наночастинок. Отримано кілька типів просторової структурної організації. Виявлено, що структура високостабільних зразків на основі пентанолу аналогічна структурі стабільних МРС на основі органічних неполярних носіїв (наприклад, бензолу) з одношаровим покриттям магнітних наночастинок. У той же час, вплив міжчастинкової взаємодії на розсіювання нейтронів сильніший у полярних МРС в наслідок структурних відмінностей оболонки поверхнево-активної речовини. Структура досліджених МРС на основі метил-етилкетону і на водній основі суттєво відрізняється від попереднього. Виникнення великих за розміром (> 100 нм) подовжених або фрактальних агрегатів, спостерігалось навіть за відсутності зовнішнього магнітного поля, що відповідає нижчій стійкості цих видів МРС. Структура фрактальних агрегатів у МРС, створених на водній основі, не залежить від концентрації частинок, але вона чутлива до температури. Збільшення температури призводить до зменшення їх фрактальної розмірності, тобто спричинює до руйнування агрегатів. Крім того, у водорозчинних МРС вони складаються з малих (радіус ~ 10 нм) первинних агрегатів, стійких до температури.

Для вивчення структурної організації водяного ферофлюїду [96], де наночастинок магнетиту стерично стабілізуються подвійним шаром додецилбензолсульфонової кислоти (ДСБ), застосовується метод МКРН з варіацією контрасту. Останній змінюється за рахунок використання різних співвідношень між легкою та важкою водою в носії. Виявлено три типи частинок, які, ймовірно, відповідно є початковими частинками (розміром 20 нм), вторинними фрактальними агрегатами (розміром 425 нм) та міцелами

ДСБ (розміром 5 нм). Знайдена точка компенсації (35% D₂O) дозволила визначити вміст магнетиту в початкових частинках 26 об. %.

У роботі [97] проведено порівняння МРС синтезованих на основі декагідронафталіну з наночастинками магнетиту, що стабілізовані насиченими монокарбоновими кислотами різної довжини ланцюга (лауринова, міристинова, пальмітинова та стеаринова кислоти). Показано, що у випадку поверхнево-активних речовин із насиченою карбоною кислотою наночастинки магнетиту дисперговані в носії приблизно з таким самим розподілом за розміром, але на відміну від «класичної» стабілізації олеїною кислотою, середні значення та ширина розподілу значно менша. Знайдена товщина оболонки ПАР навколо магнетиту аналізується щодо стабілізуючих властивостей монокарбонових кислот. Незважаючи на різну товщину оболонки насичених кислот навколо наночастинок магнетиту в досліджуваних МРС спостерігаються схожі стабілізуючі властивості, оскільки це суттєвим чином залежить від функції розподілу дисперсних наночастинок за розміром.

Використовуючи метод варіації контрасту в роботі [98] дослідили системи магнітних рідин на основі води, що має стеричну стабілізацію. У якості магнітних наночастинок, були використані магнетитові частинки, вкриті лауричною або міристиною кислотою. Виявлено, що форма агрегатів магнітних частинок залежить від типу поверхнево-активної речовини, яка стабілізує магнітну рідинну систему. Результати показують, що в МРС, яка стабілізується лауриною кислотою, утворюються полідисперсні агрегати наночастинок магнетиту, що вкриті подвійним шаром ПАР, ефективна товщина якого становить 3,5 нм. У МРС, що стабілізується міристиною кислотою, однорідні та менш полідисперсні агрегати утворюються внаслідок неповного покриття магнетиту молекулами ПАР. Таке явище можна пояснити утворенням міцел монокарбонових кислот у воді, що зменшує кількість вільних молекул ПАР, необхідних для повного покриття поверхні магнетиту.

Нейтронні дослідження МРС, які отримані шляхом хімічного осаження з подальшим подвійним шаром стеричної і електростатичної стабілізації наночастинок магнетиту, диспергованих у воді, представлені в роботі [99]. Стабілізація МРС поверхнево-активними речовинами з різними довжинами ланцюгів (лауринова кислота (ЛК), міристинова кислота (МК), олеїнова кислота (ОК) і додецил-бензол-сульфонова кислота (ДБС)) були представлені в наступних комбінаціях ЛК + ЛК, МК + МК, ЛК + ДБС, МК + ДБС, ОК + ДБС, ОК + ОК та ДБС + ДБС. Дослідження довели, що найстійкішими серед обраних зразків є колоїдні системи, де наночастинок магнетиту покриті МК + МК або ЛК + ЛК.

Комплексне дослідження МРС, синтезованих на основі сильнополярних рідин, таких як спирти з коротким ланцюгом та вода представлені у роботі [100]. Високий ступінь колоїдної стійкості цих систем досягається двошаровою стеричною стабілізацією додецил-бензол-сульфоною кислотою наночастинок Fe_2O_3 і $CoFe_2O_4$. Двошарова стерична стабілізація поверхнево-активними речовинами була використана для значної кількості рідких полярних носіїв, зокрема для отримання зразків високого намагнічування (до приблизно 950 Гс) на носії пентанолу, а також середньої намагніченості (до приблизно 300 Гс) магнітних фільтрів на водній основі.

Поєднання варіації контрасту з використанням поляризованих нейтронів та розчинів H, D розчинників дозволило визначити різні структурні одиниці в МРС з кобальтовмісним ядром [101]. Розбавлені рідини (1 об. %) складаються з ізольованих поодиноких частинок, які утворені суперпарамагнітною серцевиною з радіусом ~ 3.7 нм та які оточені оболонкою органічного ПАР. У межах товщини 2.4 нм, оболонка виявилась майже непроникною для розчинника. У концентрованіших зразках (5 об. %) агрегація з'являється в зовнішньому магнітному полі, що може бути описана щільною випадковою упаковкою твердих сфер з радіусом, який в ~ 1.5 рази більший, ніж загальний радіус частинки.

Дослідження, проведені з використанням комбінації малокутового розсіяння нейтронів та малокутового розсіяння рентгенівських променів, дозволили надійно відокремити магнітні та ядерні фактори в формуванні структури МРС з наночастинками кобальту з об'ємною часткою до 6 % [102]. Для МРС з об'ємною часткою кобальту 1 %, міжчастинкові взаємодії індуюються зовнішнім магнітним полем, що приводить до псевдокристалічного упорядкування частинок. При цьому, вони розташовані в гексагональних площинах з магнітними моментами, які паралельні напрямку 110. Було виявлено два типи одночасно присутніх еквівалентних текстур. Це відповідає укладенню гексагональних площин у горизонтальному та вертикальному напрямках. Відстань між найближчими наночастинками в площині майже не залежить від концентрації наночастинок та температури, тоді як відстань між сусідніми площинами, різко змінюється від зразка до зразка. Крім того, сегменти ланцюгів часток з паралельними моментами, направлені вздовж магнітного поля. Полімерний індукований псевдокристалічний пластинчастий гексагональний компонент частинок, який експериментально спостерігається в колоїдних магнітних рідинах, узгоджується з розрахунками, проведені методами молекулярної динаміки та методом Монте-Карло.

Експериментальні дослідження, виконані на різних зразках МРС в умовах зсувного потоку, показали, що збільшення напруженості магнітного поля викликає збільшення в'язкості рідини, так званого магнітосприйнятливої ефекту, а збільшення швидкості зсуву – зменшення її в'язкості [103]. Зміна в'язкості зі зміною напруження магнітного поля теоретично може бути пояснена як ефект формування ланцюгової структури і тому, швидше за все, спричинена модифікацією мікроструктури МРС. Для доведення даної теорії авторами застосовано метод МКРН. Отримані результати підтверджують модель, яка розроблена для пояснення магнітосприйнятливої ефекту, що свідчить про зв'язок між реологічною поведінкою МРС та їх мікроструктурою.

1.4. Дослідження магнітних рідинних систем за даними нейтронної та рентгенівської рефлектометрії

На відміну від дослідження об'ємної структури МРС, на сьогодні недостатня увага приділяється нейтронним та рентгенівським дослідженням МРС на границях поділу. Хоча в перших роботах присвячених даному питанню, структура МРС на границі поділу з твердим тілом, або з газом має значну відмінність від об'ємної.

Дослідження, за допомогою нейтронної рефлектометрії, структури магнітних наночастинок в магнітних рідинних системах поблизу плоскої монокристалічної пластинки кремнію вказують на знаходження на його поверхні певного шару частинок. При цьому морфологія та кінетика їх значною мірою залежать від параметрів рідинної системи та прикладеного магнітного поля. Наявність інтерфейсу МРС з іншим матеріалом приводить до нових факторів, що сприяє їх структуруванню.

Розглянемо дослідження [104] водних МРС у залежності від концентрації магнітних частинок. На рис. 1.2 показані криві відбиття нейтронів, які отримані для трьох зразків з об'ємною часткою 2%, 3% та 7% на границі з кремнієм. Відповідні профілі густини довжини розсіяння відображені на вставках. Ці криві вказують на досить складну структуру магнітних рідинних систем у безпосередньому околі від границі поділу з твердим тілом. Для малої концентрації магнітних частинок в рідинній системі на інтерфейсі з кремнієм спостерігається чотири різні діапазони (шарів). Дану шарувату структуру Воробйов А.А. та ін. (2002) інтерпретують як подвійний шар магнітних частинок, вкритих поверхнево активною речовиною. Тобто перший і третій діапазон складається з ПАР, а другий та четвертий – з частинок магнетиту. Для концентрації 3% спостерігалась подібна структурна організація. Відмінність полягала у відсутності першого діапазону, що складається з поверхнево активної речовини та збільшення

товщини другого діапазону зі зменшенням його густини довжини розсіяння. Автор пояснює це більшим заповненням простору між магнітними частинками в першому адсорбційному шарі молекулами поверхнево активної речовини.

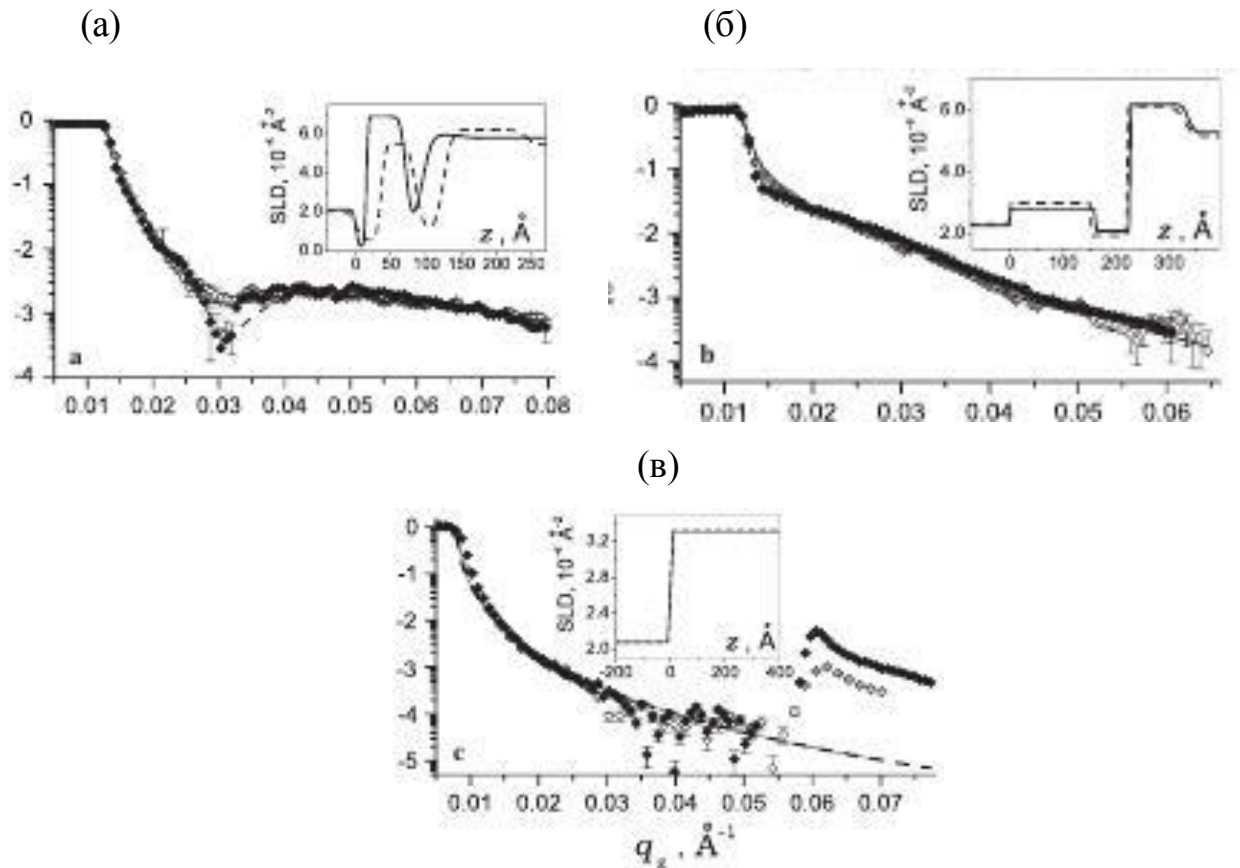


Рис. 1.2. Рефлектометричні криві для магнітних рідинних систем з об'ємною долею магнетиту 2% (а), 3% (б) та 7% (в). На вставках наведені відповідні профілі густини довжини розсіяння [104].

Результати, що були отримані для зразку з концентрацією наночастинок 7%, мають деяку особливість. Наявність піку при $q_z > 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ вказує на те, що існує впорядкування частинок МРС з періодом повторення 100 \AA , що відповідає діаметру частинок. Цей пік пояснюється наявністю сильного дифузного розсіювання. Така особливість інтерпретується існуванням як далеких кореляцій, так і сильно корельованих нерівностей уздовж площини інтерфейсу [105, 106]. Відповідний профіль густини довжини розсіяння, що наведений на вставці рис. 1в, був отриманий з даних

відбивної здатності для $q_z < 0.55 \text{ \AA}^{-1}$. При такій високій концентрації наночастинок поверхневі шаруваті утворення, які існують у попередніх зразках, відсутні, але так, як значення густини довжини розсіяння, отримане для області інтерфейсу, остаточно менше, ніж середнє (об'ємне), то можна говорити про збільшення концентрації частинок в приграничній зоні без утворення шаруватої структури з чіткими границями [104].

У випадку 5 % водного ферофлюїду [107] з іншою стабілізаційною оболонкою частинок спостерігалось створення на поверхні кремнію також двох шарів. Разом з тим, на відміну від попереднього експерименту, другий шар частинок мав товщину в два рази більшу за розмір магнітної частинки та мав більш розмиті границі. Автори розглядають його як деякий перехідний шар між адсорбційним шаром та об'ємною структурою, що не має чіткого упорядкування частинок у площині, що є паралельною інтерфейсу.

Зрозуміло, що магнітні рідинні системи в першу чергу цікаві своїми магнітними властивостями, тому дослідження впливу зовнішнього магнітного поля на МРС має значний практичний інтерес. Так, дослідження його впливу в досліджуваних зразках вказують на деяку складну впорядкованість [15]. Для вивчення впливу магнітного поля спочатку розглядається самоорганізація частинок на границі поділу з кремнієм при нульовому зовнішньому магнітному полі. Так для водної магнітної рідинної системи з об'ємною часткою магнетиту 9 % спостерігається створення подвійного шару магнітних наночастинок, які розділені шаром поверхнево активної речовини. При цьому аналіз зміни з часом відбиття нейтронів від даної системи показує, що цей подвійний шар утворюється протягом 1 год, і після цього залишається стабільним. Отримані рефлектометричні криві для такої системи, а також профілі густини довжини розсіяння, за умови дії зовнішнього магнітного поля показані на рис.1.3. При дії зовнішнього магнітного поля з напруженістю 50 Е перпендикулярно до границі поділу спостерігається додаткова самоорганізація частинок з утворення додатково шести шарів частинок. При цьому в даній шаруватій системі експоненціально

зменшується щільність або концентрація упакування частинок з довжиною загасання 17 нм (відстань від інтерфейсу де щільність пакування зменшується в e разів). При збільшенні напруженості поля до 105 Е через 24 години спостерігалось 9 шарів наночастинок – з довжиною згасання щільності 21 нм. Ще через 24 години

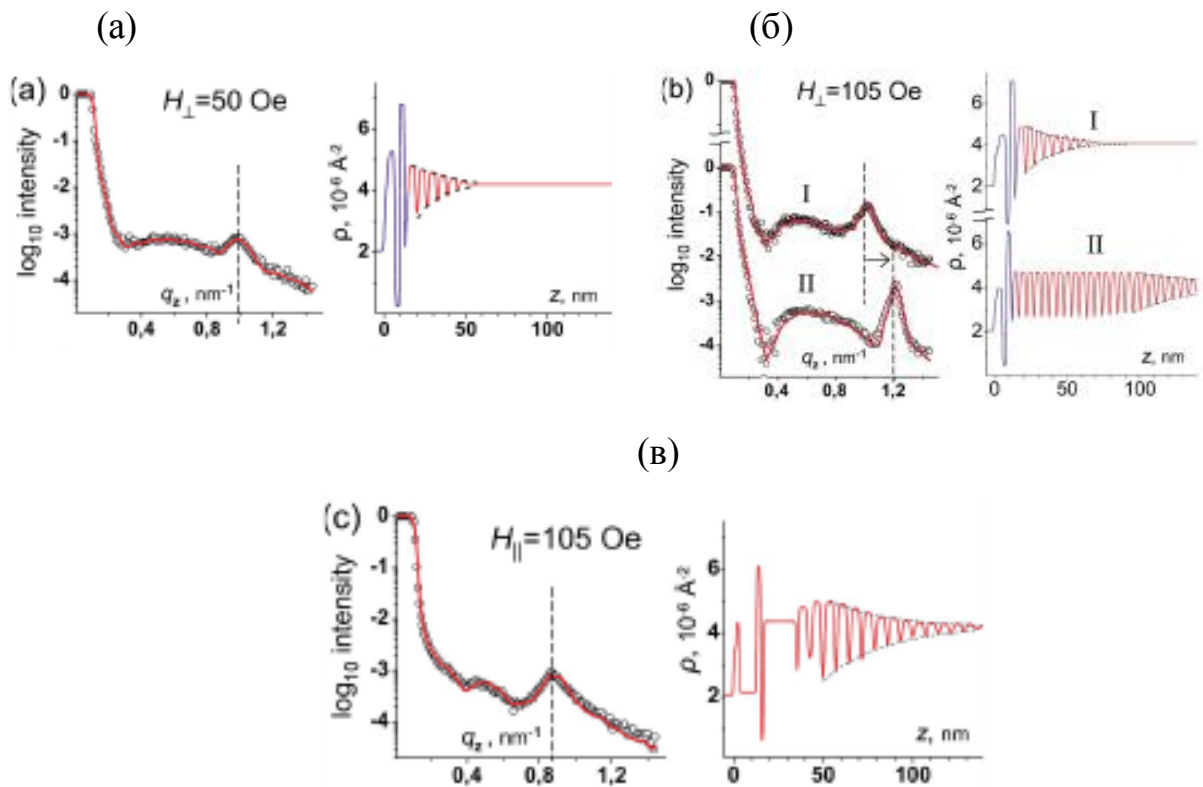


Рис. 1.3. Рефлектометричні криві та відповідні профілі густини довжини розсіяння для системи кремній - МРС при дії зовнішнього магнітного поля напруженістю 50 Е(а) прикладеного перпендикулярно до поверхні та 105 Е (б), а також прикладеного поля з напруженістю 105 Е(в) паралельного до поверхні [15].

спостерігається вже 30 шарів, з яких 16 повністю заповнені, а затухання в щільності упакування відбувається лише з 17 шару магнітних частинок. Багат шарова структура також спостерігалась при паралельному до інтерфейсу магнітному полі, однак вона мала меншу кількість шарів (15) та

більшу розпорядкованість (збільшена довжина згасання, а також товщина окремого шару). Даний факт упорядкування магнітних наночастинок на інтерфейсі з кремнієм пояснюється намагніченням, в першу чергу, подвійного адсорбційного шару, який створює додатковий магнітний момент, перпендикулярний до інтерфейсу, що і приводить до створення додаткових шарів та їх більшому стисненню [15].

Вплив паралельного до інтерфейсу магнітного поля з напруженістю 110 Е для 5 % водного фeroфлюїду [107] зумовлює лише збільшення з товщини і концентрації частинок в перехідному шарі з 14 нм до 18 нм. При цьому після 20 годин експерименту змін не спостерігалось.

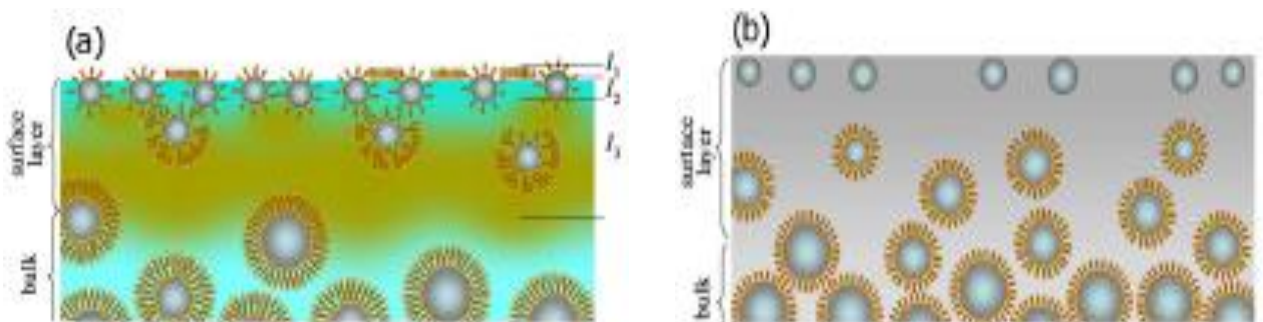


Рис. 1.4. Схематичне зображення структури неполярної (а) та полярної (б) МРС поблизу границі поділу МРС-повітря [108]

Структурна організація частинок на поверхні спостерігається не лише на границі поділу МРС з твердим тілом. Дослідження внутрішньої структури стерично стабілізованих МРС у безпосередній близькості від вільного інтерфейсу з газом за допомогою рентгенівської рефлектометрії та рентгенівської дифракції, вказують на наявність структурної організації магнітних наночастинок поблизу границі поділу [108]. На рис. 1.4 схематично зображено структуру МРС поблизу вільної поверхні для полярної, а саме водної МРС та для неполярної МРС. Було виявлено, що глибинний розподіл магнітних наночастинок у шарі, близькому до інтерфейсу, по суті є неоднорідним. У випадку МРС, створеній на водній основі, на її поверхні біля границі з газом виявлено шар з товщиною 100-

200 Å. Останній, у свою чергу, складався з трьох підрівнів. Відповідно перший підрівень – переважно з молекул ПАР, яким стабілізували зразок. При цьому цей підрівень був не щільно упакований та розорінтований на поверхні. Наступний підрівень характеризується наявністю підвищеної концентрації частинок магнетиту, вкритих ПАР. Так як він має товщину 30 Å, що менше, ніж середній розмір частинок (100 Å), то це свідчить про те, що тільки найдрібніші магнітні наночастинки досягають поверхні і адсорбуються там. Також дане спостереження може бути пов'язані з проблемою стабілізації малих частинок з подвійною поверхнево-активною оболонкою. Концентрація частинок у наступному шарі менша, ніж в об'ємі. Магнітні наночастинки витісняються поверхнево-активними речовинами, які організовуються в даному шарі в багат шарові бар'єри. Однак, прикладення зовнішнього перпендикулярного до границі поділу магнітного поля збільшує проникнення частинок у даний підрівень. Така структурна організація спостерігалась не залежно від концентрації частинок (об'ємна частка магнетиту 2% та 7%) та після кількаразового очищення поверхні. Тому автори [108] зробили висновок, що дана структура є характерною структурною організацією магнітних частинок поблизу вільної поверхні для водних МРС з стеричною стабілізацією. Цей результат перевірявся в роботі [109]. З метою отримання більш однорідної і контрольованої поверхні МРС автори намагалися виключити специфічну шарувату організацію компонентів МРС двома різними способами. Перший спосіб механічний – знімалися мікронної товщини зразка з його поверхні, залишаючи зразок на місці. Другий – за допомогою довготривалого осадження зразка через крапельну воронку. Проте в обох випадках на поверхні спостерігалась подібна структурна організація, але з дещо різною концентрацією частинок та товщиною шару. При цьому, залежності даного ефекту від концентрації магнетиту в об'ємі не виявлено. Автори зробили висновок, що описаний двошаровий матеріал можна вважати притаманною рівноважною властивістю, яка неминуче існує на границі поділу водних МРС з газом.

У верхньому шарі з товщиною 500 Å неполярної МРС також виявлено зменшення густини частинок, разом з тим експеримент не виявив спеціального розташування молекул поверхнево-активних речовин. Проте на поверхні спостерігається невеликий шар з товщиною 30 Å, густина довжини розсіяння якого близька до густини довжини розсіяння магнетиту. Тобто, на поверхні формується шар з частинок магнетиту без покриття ПАР з найдрібніших частинок, щільність яких залишається, тим не менше, нижчою, ніж в об'ємі. Авторами висунуто припущення про існування деяких загальних принципів, які притаманні формуванню вільної поверхні МРС у разі полідисперсних частинок.

Цікаво відзначити, що для всіх зразків спостерігалась хвилеподібна деформація поверхні, яка з'являється в нормальному зовнішньому магнітному з напруженістю, що більше за $H = 0.2 H_c$, де H_c критичне значення, яка розрахована відповідно до традиційної теорії нестійкості поверхні МРС. Ця деформація з латеральною періодичністю в кілька міліметрів має амплітуду, що плавно зростає до кількох мікрон при напруженості магнітного поля $H = 0,5 H_c$ [108].

Таким чином, структурна організація нанооб'єктів в об'ємі та на границях поділу може відрізнятися, при цьому зв'язок об'ємної структури та структури на границях поділу не завжди є очевидним. Так як на сьогодні недостатня увага приділялась саме вивченню поверхневих ефектів у рідинних системах, то дослідження їх структури на границях поділу та встановлення взаємозв'язку їх з макроскопічними параметрами, на сьогодні, є актуальним завданням.

РОЗДІЛ 2

МЕТОД РЕФЛЕКТОМЕТРІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ РІДИННИХ СИСТЕМ

2.1. Основні принципи рефлектометрії

Нейтронні дослідження займають велику частку в дослідженні структури речовин. Це пов'язано, в першу чергу, з відсутністю заряду у нейтронів та з характерною особливістю взаємодії нейтрона з ядром. Це дозволяє досліджувати структуру як легких, так і важких елементів. Окрім того, теплові нейтрони, як правило, не руйнують біологічні об'єкти, що дає можливість досліджувати біологічні системи.

При виконанні певних умов опис взаємодії нейтронів з речовиною підпорядковується законам хвильової оптики. Зокрема, можливе спостереження ефекту повного дзеркального відбиття нейтронів від межі поділу середовищ і використання цього ефекту для вивчення властивостей поверхні, тонких плівок, багат шарових структур і прихованих границь поділу середовищ. Такий метод дослідження отримав назву нейтронної рефлектометрії і з початку 80 -х років став активно використовуватись на практиці. У нейтронній рефлектометрії використовують як неполяризовані, так і поляризовані пучки нейтронів. За допомогою неполяризованих нейтронів вивчається глибинний профіль нейтронно - оптичного ядерного потенціалу вздовж нормалі до межі розділу середовищ. За допомогою поляризованих нейтронів – профіль локальної намагніченості при поверхневого шару або тонкої плівки.

Для пояснення принципу нейтронної рефлектометрії розглянемо нейтронний пучок з хвильовим вектором k_0 , що падає на границю розділу

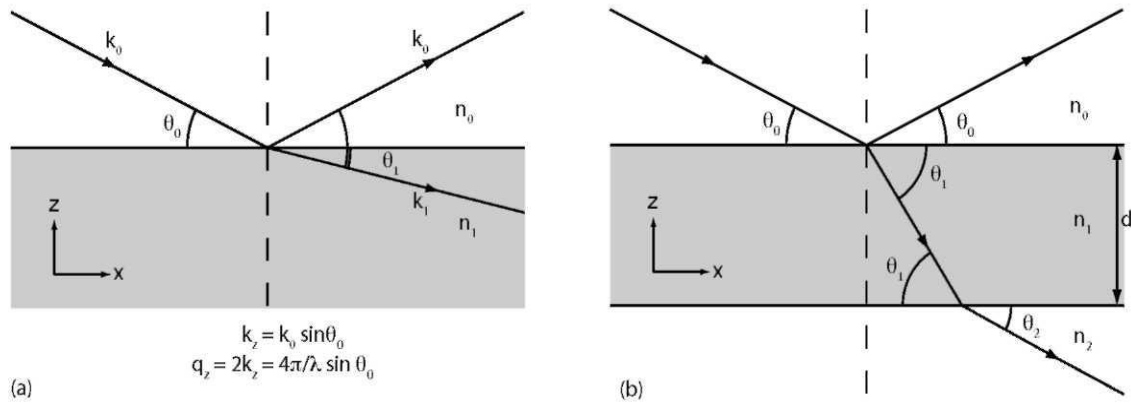


Рис. 2.1. Нейтронна хвиля:(а) на границі поділу двох середовищ; (б) на плоско паралельній пластинці [110]

двох середовищ (рис. 2.1 (а)). Будемо розглядати лише дзеркальне відбиття, тобто таке, при якому кут відбиття дорівнює куту падіння. Нехай кут ковзання дорівнює θ_0 , тоді кут падіння дорівнює $90^\circ - \theta_0$. Нехай швидкість падаючих нейтронів v_0 . У вакуумі повна енергія нейтронів збігається з їх кінетичною енергією. В речовині, за рахунок взаємодії нейтронів з нею, повна енергія змінюється за рахунок доданку, який, у середовищі, що є безперервним континуумом, можна записати у вигляді

$$U = \frac{2\pi\eta^2}{m} Nb \quad (2.1)$$

У виразі для потенційної енергії (2.1) m – маса нейтрона, N – концентрація атомів, b – середня когерентна довжина розсіяння для речовини. Позначивши швидкість нейтронів у речовині v , із закону збереження енергії маємо

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{mv^2}{2} + U \quad (2.2)$$

Тоді за аналогією із хвильовою оптикою можемо визначити коефіцієнт заломлення нейтронної хвилі як відношення швидкостей нейтронів у двох середовищах

$$n = \frac{v}{v_0}, \quad (2.3)$$

звідки отримуємо

$$n^2 = 1 - \frac{U}{mv_0^2/2} = 1 - \frac{N\lambda^2 b}{\pi}. \quad (2.4)$$

З іншого боку, коефіцієнт заломлення n визначається як

$$n = \sin(\pi/2 - \theta_0) / \sin(\pi/2 - \theta_1). \quad (2.5)$$

З формул (2.4) та (2.5) випливає, що для речовин з середньою довжиною когерентного розсіювання $b > 0$ маємо $n < 1$. Це означає, що кут падіння $\pi/2 - \theta_0$ буде меншим кута заломлення $\pi/2 - \theta_1$ (відповідно $\theta_0 > \theta_1$). Можна отримати ефект повного зовнішнього відбиття нейтронної хвилі. Максимальний кут ковзання, при якому виконується умова повного зовнішнього відбиття нейтронів, називається критичним кутом ковзання θ_c . Очевидно, що θ_c відповідає умові $\theta_1 = 0$, тобто

$$n = \frac{\sin(\pi/2 - \theta_0)}{\sin(\pi/2 - \theta_1)} = \sin(\pi/2 - \theta_c) = \cos\theta_c, \quad (2.6)$$

або для малих значень θ_c $1 - n^2 = \sin^2 \theta_c \approx \theta_c^2$.

Тоді для критичного кута отримуємо

$$\theta_c \approx \sqrt{1 - n^2} = \lambda \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \quad (2.7)$$

Розглянемо випадок пружного розсіювання нейтронів на границі поділу. При цьому модуль хвильового вектора для відбитої хвилі нейтронів k_R^p рівний модулю хвильового вектора для падаючої хвилі k_0^p . З цього випливає, що модуль вектора розсіювання можна записати як

$$Q = |k_R^p - k_0^p| = 2k_0 \sin\theta = 2k_z, \quad (2.8)$$

де k_z – модуль проекції хвильового вектора на вісь, перпендикулярну площині поділу середовищ.

Суть рефлектометричного експерименту полягає у вимірюванні значення коефіцієнта відбиття нейтронної хвилі в залежності від k_z . За означенням коефіцієнт відбиття, це відношення інтенсивності відбитої хвилі $I_R(k_z)$ до інтенсивності падаючої хвилі $I_0(k_z)$

$$R(k_z) = I_R(k_z) / I_0(k_z) \quad (2.8)$$

Також для нейтронної хвилі можна застосовувати формули, відомі з хвильової оптики. Таким чином, коефіцієнт відбиття визначається законом Френеля

$$R = \left| \frac{n_0 \sin \theta_0 - n_1 \sin \theta_1}{n_0 \sin \theta_0 + n_1 \sin \theta_1} \right|^2 \quad (2.9)$$

Розрахунок Френеля може бути застосований у випадку тонкої плівки (рис. 2.1. (b)). Пучок, що падає на таку систему, буде багаторазово відбиватися і заломлюватися на межі між шарами. Для кожного шару відповідно до формули (2.9) можна записати

$$r_{01} = \frac{p_0 - p_1}{p_0 + p_1}, \text{ де } p_j = n_j \sin \theta_j. \quad (2.10)$$

Для розрахунку коефіцієнта відбиття всієї системи використовується так званий метод оптичних матриць. Він запозичений з хвильової оптики і заснований на припущенні про неперервність хвильової функції і її першої похідної на межі поділу середовищ. Характеристична матриця для кожної з границь поділу має вигляд

$$M_j = \begin{bmatrix} \exp(i\beta_{j-1}) & r_{j-1,j} \exp(i\beta_{j-1}) \\ r_{j-1,j} \exp(-i\beta_{j-1}) & \exp(-i\beta_{j-1}) \end{bmatrix}, \quad (2.11)$$

де $\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \sin \theta_j$ - оптична довжина середовища j ,

$r_{j-1,j} = \frac{p_{j-1} - p_j}{p_{j-1} + p_j}$ - коефіцієнти Френеля ($p_j = n_j \sin \theta_j$) для границі поділу середовищ $j-1$ и j .

Для розрахунку коефіцієнта відбиття всієї системи необхідно розрахувати результуючу оптичну матрицю, яка є добутком матриць, що відповідають кожній границі. У нашому випадку

$$M = M_1 M_2 \quad (2.12)$$

І, відповідно, для будь-якої кількості шарів

$$M_R = [M_1][M_2] \dots [M_N]. \quad (2.13)$$

Тоді коефіцієнт відбиття від всієї системи дорівнює

$$R = \frac{M_{21} M_{21}^*}{M_{11} M_{11}^*}. \quad (2.14)$$

де M_{ij} компоненти матриці M_R .

Хоча наведені вище розрахунки можуть використовуватись лише в тих випадках, коли маємо ідеальні границі поділу між середовищами, які мають сталу потенційну енергію, їх можна застосовувати і для складніших систем. Для реальної фізичної системи залежність потенціальної енергії від координати, перпендикулярної до границі поділу, може бути довільною. З метою опису цих систем переходять до розгляду нескінченно малих шарів зі сталою потенціальною енергією. При цьому, для кожного нескінченно малого шару зберігаються умови щодо використання поданих розрахунків [110–113].

2.2. Теоретична модель для опису експериментальних даних по нейтронній рефлектومتрії

Розглянемо відбивання нейтронів від границі двох середовищ ($i = 0, 1$) як показано на Рис. 2.1 (а). Енергія нейтронів E в повітрі або в вакуумі виражається у вигляді

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}, \quad (2.15)$$

де \hbar є постійна Планка, m – маса нейтронів. З іншого боку, на нейтрон в середовищі, діє потенціал від ядерної взаємодії. Якщо не враховувати поглинання нейтронів, то цей потенціал V має вигляд

$$V = \left(\frac{1}{v_s}\right) \int V(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \frac{2\pi\hbar^2 \rho \Sigma b}{m}, \quad (2.16)$$

де

$$V(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right) \Sigma b \delta(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

де v_s - об'єм системи, Σb - сума довжин когерентного розсіювання і ρ – середня густина середовища, і $\delta(\mathbf{r})$ - дельта-функція. Якщо припустити, що нейтрон розглядається як плоска хвиля, то його поведінка відбиття описується за допомогою одновимірного рівняння Шредінгера, яке записується у вигляді

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dz^2} + (E - V) \Psi = 0, \quad (2.18)$$

або

$$\frac{d^2 \Psi}{dz^2} + k_1^2 \Psi = 0, \quad (2.19)$$

$$k_1^2 = \frac{2m(E - V)}{\hbar^2}, \quad (2.20)$$

де Ψ - хвильова функція нейтронів. Коефіцієнт заломлення матеріалу визначається як

$$n_1^2 = \frac{k_1^2}{k_0^2} \quad (2.21)$$

і описується через густину довжини розсіювання (ГДР) матеріалу $\rho \Sigma b$ та довжину хвилі нейтрона λ

$$n_1^2 = 1 - \frac{V}{E} = 1 - \frac{\lambda^2 \rho \Sigma b}{\pi}. \quad (2.22)$$

Пучок нейтронів падаючий ("in"), відбитий ("out") чи заломлений ("1") через границю поділу двох середовищ можна розглядати як плоску хвилю. У цьому випадку хвильова функція може бути представлена як

$$\Psi_j = a_j \exp(ik_j z), \quad (2.23)$$

де $j = \text{"in"}, \text{"out"}, \text{"1"}$.

З огляду на неперервність функцій Ψ та $\nabla\Psi$ на границі двох середовищ маємо

$$a_1 = a_{in} + a_{out} \quad (2.24)$$

$$a_1 k_1 = a_{in} k_{in} + a_{out} k_{out}. \quad (2.25)$$

Рівняння (2.25) може бути окремо записане для паралельних чи перпендикулярних компонентів хвилі до границі поділу

$$a_1 k_1 \cos \theta_1 = a_{in} k_{in} \cos \theta_{in} + a_{out} k_{out} \cos \theta_{out} \quad (2.26)$$

$$-a_1 k_1 \sin \theta_1 = -a_{in} k_{in} \sin \theta_{in} + a_{out} k_{out} \sin \theta_{out} \quad (2.27)$$

Для розрахунку коефіцієнта відбиття запишемо рівняння (2.27) для напрямку z , використовуючи формули (2.24) і (2.25)

$$(a_{in} + a_{out}) n_1 \sin \theta_1 = (a_{in} - a_{out}) n_0 \sin \theta_0. \quad (2.28)$$

Припустимо, що 0 - середовищем є повітря або вакуум, $n_0 = 1$. Тоді коефіцієнт відбиття $r_{0,1}$ для ідеальної границі запишеться як

$$r_{0,1} = \frac{a_{out}}{a_{in}} = \frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1}, \quad (2.29)$$

а для величини R отримаємо

$$R = r_{0,1}^2 = \left(\frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \right)^2. \quad (2.30)$$

Коефіцієнти $r_{0,1}$ і R для ідеального інтерфейсу називаються коефіцієнтами відбиття Френеля для границі поділу та для системи відповідно [111, 113].

Для реальних інтерфейсів потрібно враховувати нерівності на поділі фаз, тобто шорсткість. Міжфазна шорсткість впливає на відбивання по-різному, залежно від її розміру по відношенню до довжини когерентності нейтрона l_c . Значення цієї величини для нейтрона експериментально

оцінюється приблизно в кілька десятків мікрон. Міжфазна шорсткість або хвилястість інтерфейсу більша за l_c викликає розбіжність падаючого пучка нейтронів на плоскій поверхні зразка. Для міжфазної шорсткості, набагато меншої за l_c , залежність коефіцієнта відбиття має подібний вигляд як і у випадку гладкої поверхні. Відмінність полягає в більш швидкому зниженні інтенсивності [113].

Якщо вважати, що поверхня, в якій розмір випадкових відхилень від ідеальної гладкої поверхні підпорядковується розподілу Гаусса, то інтенсивність відбитої хвилі в формулі (2.8) запишеться, як

$$I_R(k_Z) = I_R^0(k_Z) \exp(-q_0 q_1 \langle \sigma \rangle^2), \quad (2.30)$$

де $I_R^0(k_Z)$ інтенсивність відбитих нейтронів для абсолютно гладкої поверхні, $\langle \sigma \rangle$ - середньоквадратична шорсткість поверхні, $q_0 = 2k_0 \sin \theta_0$, $q_1 = 2k_0 \sin \theta_1$.

На рис. 2.2 представлено залежність коефіцієнта дзеркального відбиття від модуля вектору, переданого імпульсу нейтронів Q_z для кремнію (Si) з різною шорсткістю поверхні.

У випадку, коли розглядається відбиття від тонкої плівки для коефіцієнтів Френеля формулу (2.10) можна переписати з врахуванням шорсткості поверхні як

$$r_{ij} = \left(\frac{p_i - p_j}{p_i + p_j} \right) \exp[-0,5(q_i q_j \langle \sigma \rangle^2)]. \quad (2.31)$$

У Борнівському наближенні, в якому ефекти багатократного розсіяння не приймають до уваги, коефіцієнт відбиття може бути описаний як

$$R(Q_z) = R_F(Q_z) \left| \int \left(\frac{dP(z)}{dz} \right) e^{iQ_z z} dz \right|^2, \quad (2.32)$$

де $P(z)$ – профіль густини (так званий міжфазний профіль). Для інтерфейсу, що має шорсткість, функція $P(z)$ як правило записується як функція помилок, яка подається у вигляді

$$P(z) = \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma}\right), \quad (2.33)$$

тоді

$$\frac{dP(z)}{dz} = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2}\right) \exp\left[-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.34)$$

а це є гаусіан зі стандартним відхиленням σ .

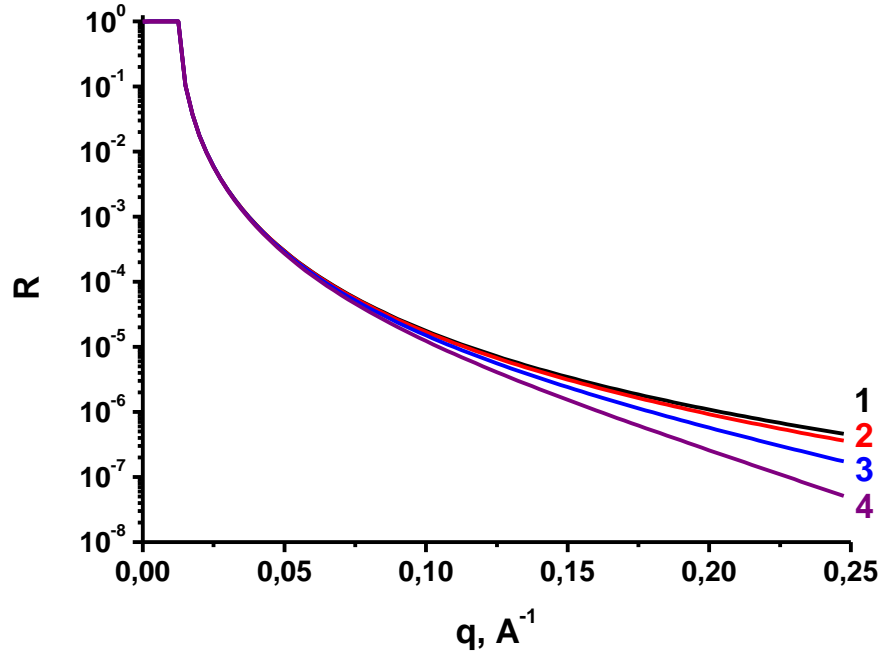


Рис. 2.2. Вплив на форму рефлектометричної кривої середнього розміру нерівності між двома середовищами: 0 Å (1), 2 Å (2), 4 Å (3), 6 Å (4)

Підставимо співвідношення (2.34) в рівняння (2.32), тоді коефіцієнт відбиття можна представити у вигляді

$$R(Q_z) = R_F(Q_z) \exp(-Q_z^2 \sigma^2). \quad (2.35)$$

Проаналізуємо, як відбувається відбиття нейтронів від шаруватої структури. Розглянемо для початку плоско паралельну пластинку або, що те саме, одношарову плівку на підкладці, як показано на рисунку 2.1 (b). У цьому випадку тонка плівка ($i=1$) має два інтерфейси: з повітрям ($i=0$) і з підкладкою ($i=2$). Коли нейтрони потрапляють на поверхню плівки з боку

повітря, то відбувається інтерференція з різницею фаз, відповідно до товщини плівки. Паррат [112] для цього випадку вивів коефіцієнт відбиття:

$$r'_{0,1} = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2ik_1 d_1)}{1 + r_{0,1} r_{1,2} \exp(2ik_1 d_1)} \quad (2.36)$$

де $r'_{j,j+1}$ коефіцієнт відбиття Френеля для ідеального інтерфейсу між j та $j+1$ компонентами. Відбиття R для одношарової плівки задається як

$$R = r'_{0,1}{}^2 = \frac{r_{0,1}{}^2 + r_{1,2}{}^2 + 2r_{0,1} r_{1,2} \cos(2k_1 d_1)}{1 + r_{0,1}{}^2 r_{1,2}{}^2 + 2r_{0,1} r_{1,2} \cos(2k_1 d_1)} \quad (2.37)$$

Для випадку багатошарової плівки коефіцієнт відбиття $r'_{j,j+1}$ для довільного інтерфейсу, що розділяє два шари системи запишеться як

$$r'_{j,j+1} = \frac{r_{j,j+1} + r'_{j+1,j+2} \exp(2ik_{j+1} d_{j+1})}{1 + r_{j,j+1} r'_{j+1,j+2} \exp(2ik_{j+1} d_{j+1})} \quad (2.38)$$

Ця формула враховує внесок відбиття від нижніх шарів. Тому спочатку розраховується відбиття від самого нижнього інтерфейсу, як у випадку одношарової плівки. Коефіцієнт відбиття системи в цілому розраховується за так названому алгоритму Паррата (див. (2.36)), який полягає в поетапному розрахунку для кожного інтерфейсу аж до $j=0$. Відбиття від багатошарової плівки R розраховується як

$$R = r'_{0,1}{}^2. \quad (2.39)$$

Для аналізу експериментальних даних найчастіше використовують метод підгонки моделлю. Зразок повинен складатися з послідовного укладення шарів, інтерфейси між якими можна вважати ідеальними. Профіль густини розсіяння обчислюється для такої системи за допомогою оптичного матричного методу (формула (2.14)) або за допомогою методу Паррата (формула (2.39)).

Таким чином, після вибору методу, профіль густини довжини розсіяння розраховується за методом найменших квадратів, поки не буде отримано

мінімальне значення χ^2 , що є мірою підгонки моделі до експериментальних даних і визначається як

$$\chi^2 = \frac{\sum (R_{e,i} - R_{c,i})^2}{\sigma_i^2}, \quad (2.40)$$

де $R_{e,i}$ експериментально виміряне відбиття, з стандартною похибкою σ_i , та розраховане відбиття $R_{c,i}$ для i -ї експериментальної точки.

Іншим способом для розрахунку профілю густини довжини розсіяння є так зване кінематичне наближення з парціальним структурним фактором [114]. Цей метод був успішно застосований до амфіфільного молекулярного шару, адсорбованого на поверхні рідини. У кінематичному наближенні, яке використовується для слабкого розсіювання, тобто для розсіяння на декілька порядків менше від повного відбиття ($Q_z > 3Q_{zc}$), дзеркальне відбиття записується як

$$R(Q_z) = \frac{16\pi^2}{Q_z^2} |\rho \Sigma b(Q_z)|^2, \quad (2.41)$$

де $\rho \Sigma b(Q_z)$ – одновимірне Фур'є перетворення густини довжини розсіяння, уздовж z -напрямку, який перпендикулярний поверхні зразка

$$\rho \Sigma b(Q_z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \Sigma b(z) \exp(-iQ_z z) dz. \quad (2.42)$$

Використання парціального структурного фактора дозволяє записати вираз для відбиття нейтронів як

$$R(Q_z) = \frac{16\pi^2}{Q_z^2} (\sum b_i^2 h_{ii}(Q_z) + \sum \sum 2b_i b_j h_{ij}(Q_z)), \quad (2.43)$$

де h_{ii} і h_{ij} є відповідно само- та крос-парціальні структурні фактори, що визначаються як

$$h_{ii}(Q_z) = |\rho_i(Q_z)|^2, \quad (2.44)$$

$$h_{ij}(Q_z) = \text{Re}\{\rho_i(Q_z)\rho_j^*(Q_z)\}^2, \quad (2.45)$$

При цьому $\rho(Q_z)$ є одновимірне Фур'є перетворення густини, $\rho_i(z)$ - компонента вздовж напрямку нормалі до поверхні зразка. Якщо адсорбований шар на поверхні рідини складається з трьох компонентів, наприклад, голови та хвоста групи поверхнево активної речовини і води, то потрібно виміряти принаймні шість раз при різних контрастах для отримання всіх структурних факторів. Взагалі, для зразка з n компонентами, маємо $(1/2)n(n+1)$ залежностей коефіцієнта відбивання.

Порівняння теоретичних розрахунків з експериментом проводять шляхом підгонки параметрів ρ і d для кожного шару до тих пір, доки не досягнена оптимального узгодження експериментальних даних з моделлю.

2.3. Особливості рефлектометрії в рідинних системах

При проведенні нейтронного відбиття від інтерфейсу тверда речовина - рідина, і тверде тіло, і рідинна система розглядаються як шари з нескінченною товщиною і з фіксованою густиною довжини розсіяння. Адсорбат, який формується на границі, може утворювати або єдиний шар, або складнішу структуру. В разі, якщо профіль не забезпечує єдине рішення, то необхідно проводити додаткові виміри методом зміни нейтронного контрасту.

Як відомо, варіація контрасту ґрунтується на тому факті, що різні ядра розсіюють нейтрони з різною амплітудою, а іноді, як у випадку протонів і дейтронів, навіть з протилежною фазою. За допомогою ізотопної зміни профіль системи може бути істотно змінений при цьому на границі середовища буде збережена структура. Якщо підготувати розчинник, для якого густина довжини розсіяння нейтронів буде рівна густині для твердого тіла (для інтерфейсу повітря - рідина контраст встановлюють на рівні повітря), нейтронний контраст між твердий тілом (або повітрям) і

розчинником буде дорівнювати нулю, при цьому відбивання нейтронів буде лише від міжфазної області. При цьому, з даних про величину густини довжини розсіяння можна отримати інформацію про склад міжфазної області [115].

Рідини та рідинні системи зазвичай сильно заломлюють нейтрони в широкому діапазоні кутів і є недостатньо прозорими для них. Тому використання конфігурації експерименту, де нейтрони проходять через рідину ускладнюється. При дослідженні границі поділу тверде тіло - рідинна система необхідно враховувати розсіяння в твердому тілі, тобто дифракцію. Її зазвичай уникають за допомогою використання монокристалу необхідної, в залежності від використовуваних кутів, орієнтації. В таких експериментах за тверде тіло найчастіше слугує кремній та кварц. Перед проведенням експерименту із нейтронної рефлектометрії необхідно також забезпечити гладкість та чистоту поверхні твердого тіла, що буде контактувати з рідиною, подбати про відтворюваність. Природа і властивості поверхні твердих тіл дуже складні і багато в чому залежать від впливу на них різних фізичних і хімічних факторів. Вони зазвичай мають шорсткість різної розмірності і, як правило, хімічно відрізняються від матеріалу внаслідок окислення, дифузії домішок з об'єму або забруднення [116].

Якщо чисті кремнієві поверхні піддаються впливу атмосферного повітря за кімнатної температури то вони досить швидко покриваються тонким шаром кремнезему, так званого природного оксиду. Характер оксиду кремнію на кремнієвих кристалах ще не повністю вивчений і змінюється залежно від зростання оксиду, а також структури решітки поверхні. Проведені дослідження показали, що цей шар складається з аморфного матеріалу товщиною від 10 до 30 Å. Поверхню кремнію після впливу повітря можна розглядати, як поверхню кремнезему [115]. Після того, як кристал кремнію виростили, площинність і гладкість поверхні досягається

поліруванням поверхні. Останнім кроком для приготування кремнію до експерименту, є очищення його від органічних та неорганічних домішок, що можуть накопичуватись під час зберігання.

2.4. Опис нейтронних рефлектометрів GRAINS та NREX

Рефлектометр ГРЕІНС (з англійської GRAINS – аббревіатура від GRAZing Incidence Neutron Scattering), схема якого представлена на рис. 2.3, розташований на 10-му каналі реактора ІБР-2 [117]. Імпульсний характер роботи джерела нейтронів ІБР-2 з частотою повторення імпульсів 5 Гц зумовлює природний режим роботи установки за методом часу прольоту. Основні елементи рефлектометра складають: сповільнювач, головна частина, фоновий переривач, система формування пучка нейтронів, столик для зразка і детекторна система. Характеристики елементів рефлектометра ГРЕІНС наведені в табл. 2.1. Пучок формується за допомогою набору колімуючих пристроїв і відхиляється за допомогою дзеркала, яке відокремлює пучок теплових нейтронів від швидких фонових нейтронів та направляє його під певним кутом на горизонтально розташований інтерфейс. Далі, відбитий або розсіяний пучок потрапляє в детекторну систему з одночасним визначенням і як кута розсіювання, так і часу прольоту нейтронів. Основне сканування за компонентами вектора розсіювання проводиться за часом прольоту нейтронів.

Вісь каналу реактора ІБР-2 спрямована на сповільнювач, який може функціонувати в двох режимах: холодному і тепловому [118]. У холодному режимі камера сповільнювача заповнюється сумішшю ароматичних вуглеводнів мезітілена і т-ксилолу в вигляді гранул з розміром 4 мм при температурі 30 К. У тепловому режимі камера залишається порожньою, і джерелом нейтронів є водяний сповільнювач, розташований біля активної

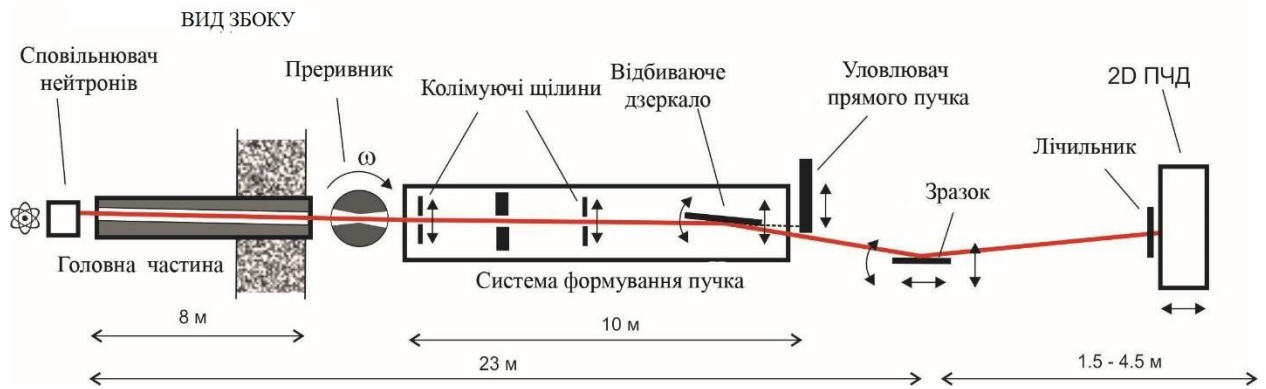


Рис. 2.3. Схема нейтронного рефлектометра ГРЕІНС на реакторі ІБР-2 [117].

зони реактора, з температурою 290 К. Режим роботи з холодним джерелом нейтронів дозволяє проводити вимірювання в більш ширшому діапазоні переданих імпульсів.

Таблиця 2.1.

Основні параметри рефлектометра ГРЕІНС

Доступний діапазон довжин хвилі нейтронів	0.05 – 1 нм
Кут падіння	3 – 25 мрад
Діапазон вимірюваного модуля вектору розсіяння	0.01 – 5 нм ⁻¹
Роздільна здатність по куту	3 – 10 %
Потік нейтронів на зразку	$2.5 \times 10^6 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$
Розмір зразка	$1 \times 1 \text{ см}^2 - 7 \times 15 \text{ см}^2$
Відхиляюче дзеркало	Супердзеркало NiTi, індекс $m = 2$, $L = 1 \text{ м}$
Детектори	2D ПЧД, ³ He, $20 \times 20 \text{ см}^2$, роздільна здатність $1.5 \times 1.5 \text{ мм}^2$ 1D циліндричний лічильник, ³ He, $\varnothing 18 \text{ мм}$, $L = 190 \text{ мм}$

Головна частина рефлектометра, укладена в вакуумний сталевий кожух (10^{-2} вакуум Тор) з алюмінієвими товщиною 0,5 мм «вікнами» для введення і виведення пучка. Вона містить коліматори, що формують пучок нейтронів уздовж осі, яка розташована у вертикальній площині під кутом $3 \cdot 10^{-3}$ рад до горизонту. За головною частиною знаходиться фоновий переривач, барабанного типу. Він слугує для пропускання ділянки спектра нейтронів, яка відповідає тепловим нейтронам, що генеруються окремим імпульсом реактора ІБР-2, а також для перекриття каналу пучка після проходження необхідного спектрального інтервалу з метою зменшення фону швидких нейтронів. Далі в системі формування пучка, яка укладена в вакуумний кожух, за допомогою декількох керованих діафрагм задається необхідний розмір пучка у відповідності з розмірами поверхні зразка та фонових умов. Кут ковзання по відношенню до поверхні зразка регулюється за допомогою плоского відхиляючого дзеркала нейтронів з відбиваючим покриттям з обох його сторін. Це дозволяє реалізувати два способи падіння пучка на межу поділу: «зверху» - при цьому використовується нижня сторона дзеркала і «знизу» - верхня сторона. Відхиляюче дзеркало також відокремлює теплові нейтрони, відбиваючи їх під деяким кутом, від швидких нейтронів, які проходять дзеркало і потрапляють у спеціальну пастку, розташовану за дзеркалом, що суттєво зменшує фон.

Досліджувані зразки закріплюються спеціальними тримачами, які розташовані в горизонтальній площині на гоніометричний стіл (HUBER Diffractionstechnik GmbH & Co. KG, Німеччина). Стіл змонтований на антивібраційній платформі (JRS Scientific Instruments, Швейцарія) для запобігання передачі низькочастотних коливань на зразок, що є важливим під час проведення експерименту з рідинами. Налаштування позиції зразка може бути здійснене за трьома координатами в просторі. Також налаштовуються кути між площиною зразка і падаючим пучком нейтронів. Зразок

забезпечується термостатуванням (F25 Julabo термостат-МА) в температурному інтервалі від -15 до 180 °С.

Розсіяний пучок нейтронів реєструється детекторною системою, що складається з газового позиційно-чутливого детектора (2D ПЧД) площею 20x20 [119,120] і додаткового стандартного газового лічильника. Детектори змонтовані на рухомій платформі, яка дозволяє розташовувати їх на заданій відстані за зразком (див. рис. 2.3). Зауважимо, що площина ПЧД і вісь лічильника при цьому завжди перпендикулярні до осі пучка. Проведення експерименту повністю автоматизовано, управління здійснюється за допомогою універсального для спектрометрів ІБР-2 програмного Забезпечення SONIX+ [121–123].

Інший використаний нами рефлектометр NREX (див Рис. 2.4.) розташований в залі дослідницького реактора FRM-II, що знаходиться в місті Гархінг (Німеччина) з монохроматичним пучком холодних нейтронів. NREX має також горизонтальне розміщення зразка [124, 125].

На цьому спектрометрі можуть використовуватись як неполяризовані, так і поляризовані нейтрони в таких експериментах:

- дзеркальне відбиття ($\theta_{В, \text{макс}} = 10^\circ$ $Q_{Z, \text{макс}} = 0,55 \text{ \AA}^{-1}$)
- дифузне розсіяння нейтронів ($200 \times 200 \text{ мм}^2$ ПЧД, $\theta_{z, \text{макс}}=20$, $Q_{X, \text{макс}}=0,1 \text{ \AA}^{-1}$)
- нейтронна дифракція або малокутове розсіювання ($\varphi_{\text{макс}}=110$, $Q_{Y, \text{макс}}=1,5 \text{ \AA}^{-1}$)
- одночасні вимірювання нейтронного і рентгенівського розсіювання

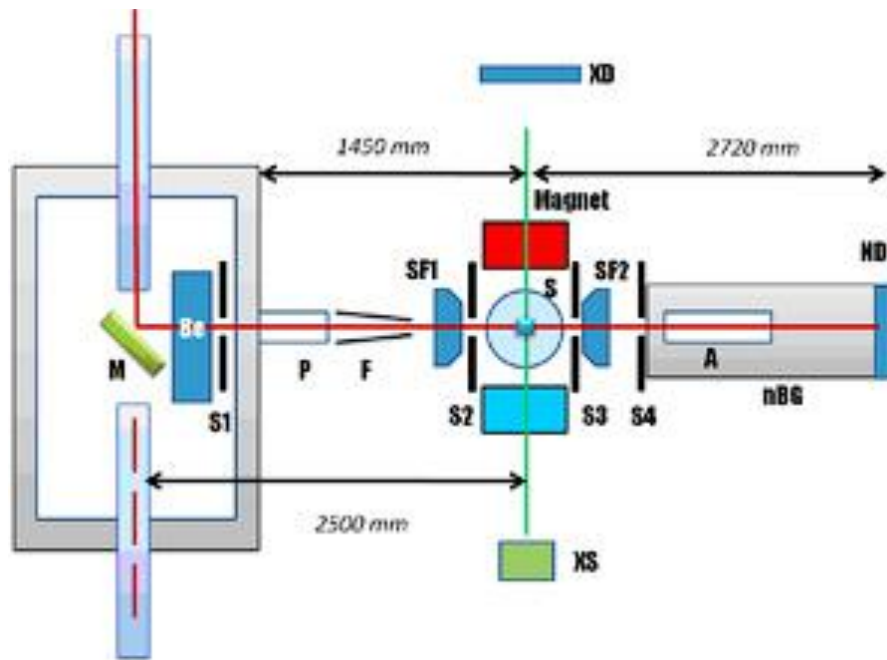


Рис. 2.4. Схема рефлектометра NREX. Нейтронні частини: **М** - монохроматор, **Be** - берилій фільтр, **S1-S4** - щілина, **P** - поляризатор, **F** - фокусуєча система, **SF1, SF2** - спин фліпер, **S** - зразок гоніометра, **NBG** - екранування, **A**- аналізатор, **ND** - детектори нейтронів. Рентгенівська частина спектрометру працює без магніту: **XS** - джерело рентгенівського випромінювання, **XD** – рентгенівський детектор [125]

Для отримання монохроматичного пучка використовують монохроматор, що дає можливість отримати довжину хвилі $\lambda = 4.26 \text{ \AA}$. Поляризація пучка досягається за допомогою поляризатора, а аналіз відбувається за допомогою аналізатора нейтронів. Поляризатор має подвійний коефіцієнт пропускання $m = 3.5$ з ефективністю $P = 99 \%$. Аналізатор має такі ж самі характеристики що й поляризатор. Колімація пучка відбувається за допомогою двох щілин, відстань між якими становить 2 м. Розміри щілин по вертикалі - 40 мм, а по горизонталі - 2 мм. Це відповідає роздільній здатності по куту ($\Delta\theta/\theta = 0.03^\circ$). Камера поділу (LND 3003, LND, Нью-Йорк, США) контролює потік нейтронів колімованого пучка.

Для створення різних умов на зразку можна використати наступні пристрої:

- електромагніт. Максимальне поле: 3 Т для зазору 15 мм
- кріостат CCR-15;
- активні антивібраційні пристрої для експериментів з вільними поверхнями рідини (JRS Scientific Instruments, Швейцарія);
- рідинний термостат для охолодження і нагрівання до середньої температури (Лауда-Кенігсхофен, Німеччина).

Нейтрони детектуються за допомогою позиційно-чутливого детектора (DENEX-200, DENEX, Люнебург, Німеччина), розташованого на відстань 2,5 м від зразку. Для отримання повної кривої відбиття використовувався так званий θ - 2θ тип сканування, коли детектор рухається перпендикулярно падаючому пучку, при цьому відбиті нейтрони завжди потрапляють в одну і ту ж область детектора. Отримані дані, про дзеркальний коефіцієнт відбиття обробляються з використанням графічного інтерфейсу [124].

У рефлектометрі NREX перпендикулярно нейтронному пучку зібрано рефлектометр, який працює на рентгенівському випромінюванні. Джерелом рентгенівського випромінювання є Cu-K α анод, який генерує рентгенівське випромінювання з довжиною хвилі 1,54 Å. Для монохроматизації рентгенівського випромінювання використовується Гебель-дзеркало і подвійний германієвий кристал. Зразок закріплюється в тримач який розміщений в позиції, що використовується для нейтронного експерименту. Відбите випромінювання від зразка детектується за допомогою сцинтиляційного лічильника NaI.

РОЗДІЛ 3

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ НЕЙТРОННОЇ ТА РЕНТГЕНІВСЬКОЇ РЕФЛЕКТОМЕТРІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ

3.1. Організація рефлектометричного експерименту для рідинних систем

Дослідження рідин та рідинних систем за допомогою рентгенівської рефлектометрії проводять для границі поділу газ - рідинна система. Використання рентгенівської рефлектометрії для границі поділу рідина - тверде тіло унеможливується суттєвим поглинанням рентгенівських променів. Особливо це спостерігається для твердих тіл, які складаються з елементів таблиці Д. Менделєєва з високим їх порядковим номером.

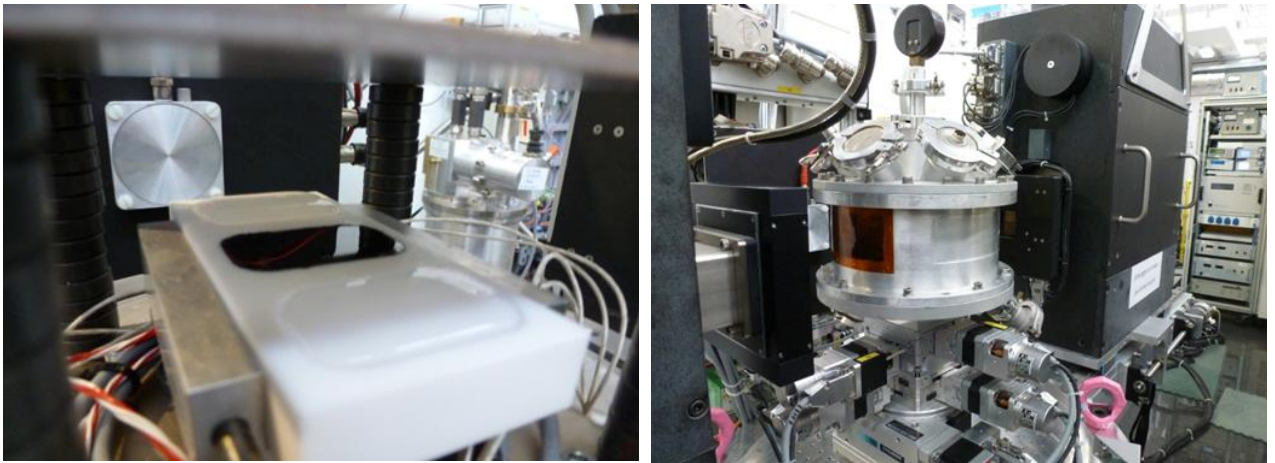


Рис. 3.1. Фотографії робочої камери рефлектометра NREX при дослідженні рідинних систем за допомогою рентгенівських променів

Для дослідження поверхні рідини та рідинної системи в рефлектометрії використовується ванночка з інертного матеріалу. Щоб зменшити випаровування її ванночку розміщують в закритому кожусі, який дозволяє створити додатковий тиск і підтримувати певну температуру та забезпечити

оточення ванночки інертним газом. На рис. 3.1 представлено деталі столика, на якому розташовано ванночку з рідиною, що використовувалась при дослідженні магнітної рідинної системи за допомогою рентгенівської рефлектометрії. Необхідно зазначити, що при дослідженні інтерфейсу рідинних систем з газом потрібно забезпечити зменшення будь-яких механічних коливань тримача зразка. Для цього використовуються специфічні антивібраційні платформи, які можуть погасити навіть значні коливання.

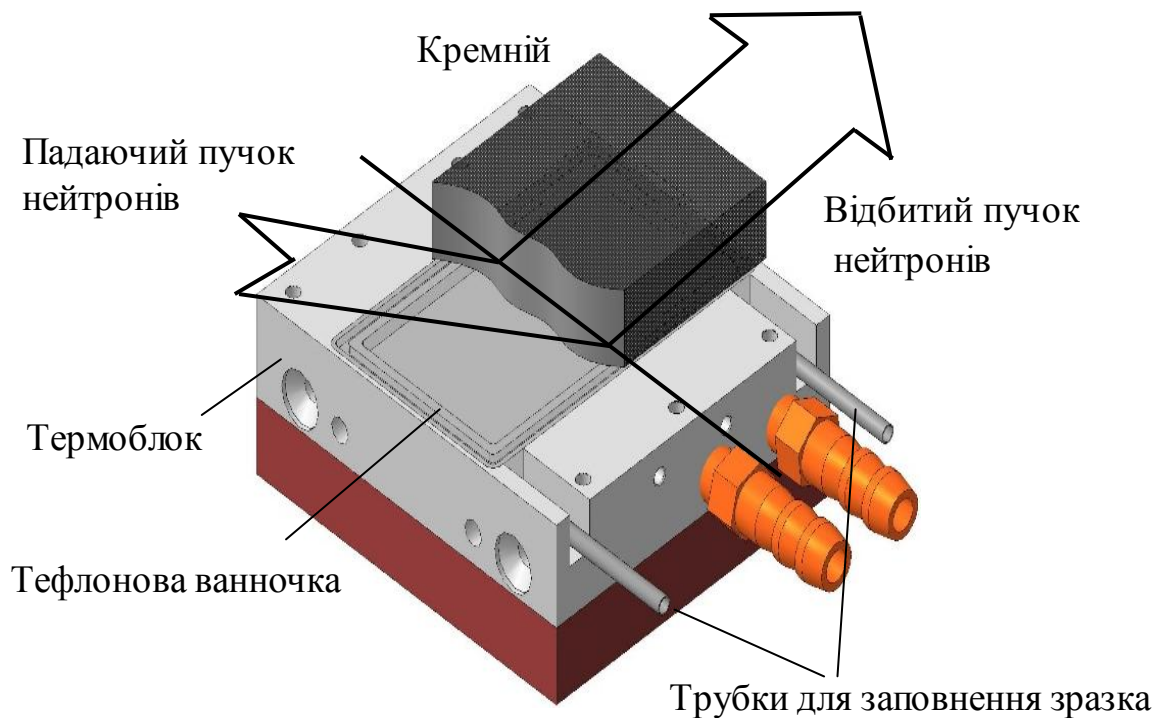


Рис. 3.2. Принципова схема спеціалізованого тримача зразка для дослідження границь поділу рідке середовище - тверде тіло [37]

Експерименти з вивчення структури границі поділу рідке середовище - тверде тіло використовують нейтронну рефлектометрію. Для реалізації цього методу було створено декілька спеціальних тримачів зразка, принципова схема яких представлена на рис.3.2 [37]. В експерименті плоский пучок нейтронів направляєтся на інтерфейс крізь масивний кристал кремнію з розмірами $5 \times 8.5 \times 1.5 \text{ см}^3$, в який він потрапляє через його торець, товщина останнього складає 1.5 см, а далі потрапляє на досліджувану границю поділу

середовищ. Відбиті від границі нейтрони виходять через протилежний торець кристала. Завдяки практично перпендикулярному падінню нейтронів на торець кристалу відбиття від них не відбувається. Повне поглинання нейтронів при проходженні їх через кристал кремнію не перевищує 20%. Для уникнення розсіяння на кремнії використовують монокристал, більший торець якого паралельний до кристалографічної площини $\langle 111 \rangle$.

Поверхню кремнію, яка знаходиться в контактi з рідинним середовищем, модифікують в залежності від ідеї проведення експерименту. За допомогою гвинтів нижня частина тримача через гумову прокладку притискається до кристалу, забезпечуючи в такий спосіб герметичність конструкції.

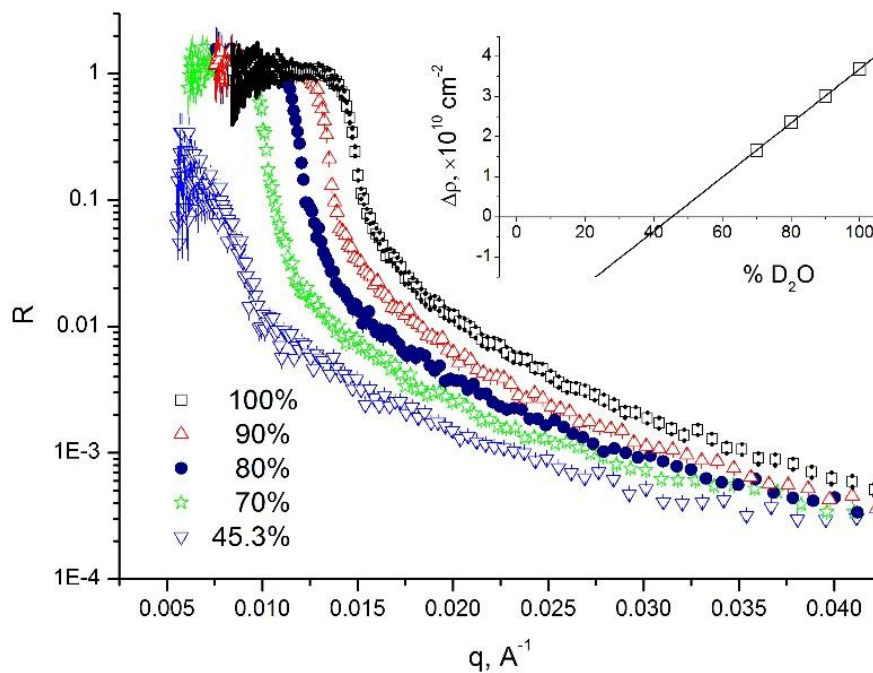


Рис. 3.3. Рефлектометричні криві відбиття нейтронів на границі поділу кремній-вода за різних густин довжини розсіювання нейтронів водним компонентом, що змінюється внаслідок зміни концентрації D_2O у воді тобто зміни пропорції в суміші важкої і легкої води (в підписах – об'ємна частка D_2O в суміші).

Для перевірки функціональності даного тримача та для демонстрації можливості застосування методу нейтронної рефлектометрії було отримано низку рефлектометричних кривих для інтерфейсу кремній-вода при різному вмісті в рідині дейтерованої компоненти (D_2O). Дані представлені на рис. 3.3. Для отримання на кристалі чистої гідрофільної поверхні використовувався стандартний метод RCA (В.Керн, 1965р.), який забезпечує видалення органічних забруднень і утворення оксидного шару з товщиною 1-2 нм. В експерименті при зміні частки D_2O в розчині H_2O/D_2O змінюється нейтронний контраст між густиною довжини розсіяння розчину та кристалом. Наявність додаткового шару оксиду кремнію призводить до згладжування кривої відбиття в околі критичного модуля вектора розсіяння. Проте, використовуючи апроксимацію законом Френеля для частини кривої, що лежить в даному околі значення критичного модуля вектора розсіяння. Значення різниці густини довжини розсіяння між водною компонентною та кремнієм, тобто нейтронного контрасту, співпадає з розрахованим значенням для відповідних концентрацій важкої води в зразку (див. вкладку на рис. 3.3). Використовуючи лінійну апроксимацію для отриманих значень контрасту можна знайти значення точки компенсації, тобто такої концентрації D_2O , при якій маємо нульовий контраст. Для використаної в експерименті кремнієвої підкладки точці компенсації відповідає концентрація D_2O 43.5%. При вимірюванні кривої відбиття для розчину H_2O/D_2O при зазначеній концентрації (рис. 3.3) отримуємо залишкове відбиття в точці компенсації, яке фактично є відбиттям на оксидному шарі.

Таким чином, використання розчину D_2O у воді дозволяє в нейтронній рефлектометрії проводити повну варіацію контрасту на інтерфейсах з рідинними середовищами та отримувати інформацію про їхню тонку структуру.

При проведенні зазначеного експерименту вимірювалось дифузне розсіяння, що дозволяє оцінити хвилястість (латеральні кореляції) підкладки. На рис.3.4. представлена двовимірною картою розсіювання в координатах «кут

розсіювання – довжина хвилі». Аналіз рисунку показує, що незважаючи на досить малу шорсткість поверхні, яка не перевищує 5 нм, має місце великорозмірна (порядку декількох мікрометрів) періодична модуляція профілю поверхні кристала кремнію. Необхідно зазначити, що при аналізі поверхні кристалу з повітря аналогічна смуга дифузного розсіювання практично не спостерігається. Істотне його посилення при наявності рідинної компоненти має місце завдяки більшому контрасту між кремнієм і важкою водою, ніж між кремнієм і повітрям [25, 28, 126].

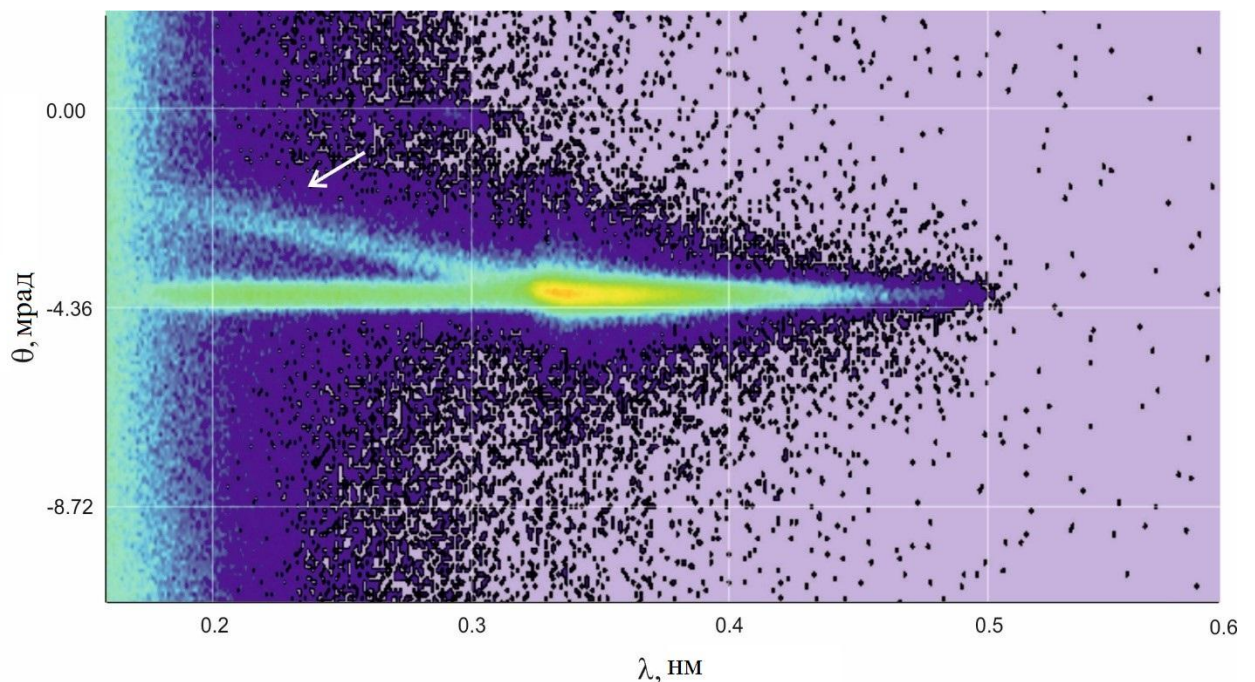


Рис. 3.4. Дифузне розсіювання нейтронів на границі поділу кремній- важка вода, представлене в координатах «кут розсіювання – довжина хвилі». Стрілкою позначена смуга дифузного розсіювання

Важливим питанням при рефлектометричних дослідженнях рідинних систем є вплив гравітаційних сил на адсорбційні властивості на межі поділу тверде тіло – рідина. Розділити їхній вплив можливо шляхом зміни геометрії проведення експерименту. Дійсно, при розміщенні рідинної системи над твердим тілом, маємо випадок дії адсорбційних сил у напрямку протилежно дії гравітаційної сили, а при розміщенні під кристалом – напрямки дії сил

співпадають. Для магнітної рідинної системи був проведений рефлектометричний експеримент при двох вказаних геометріях експерименту. Результати якого наведені на рис. 3.5. Як бачимо, спостерігається зміщення значення критичного модуля вектора розсіяння. Аналізуючи криву за допомогою закону Френеля, отримаємо профіль густини довжини розсіяння нейтронів. У результаті проведених експериментів знайдено зміну густини довжини розсіяння, при чому у випадку кристалу над МРС маємо більшу густину довжини розсіяння нейтронів, ніж у випадку кристалу під МРС. Даний факт є очікуваним результатом і пояснюється збільшенням концентрації наночастинок магнітної рідинної системи зі збільшенням глибини відносно кремнію.

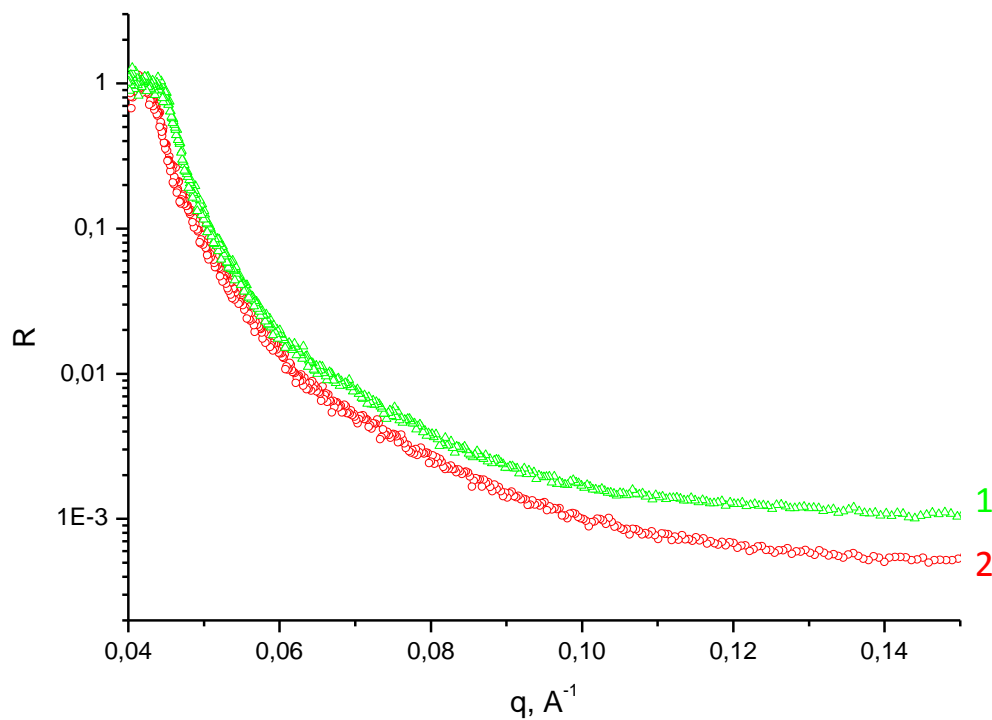


Рис. 3.5. Експериментальні рефлектометричні криві для інтерфейсу МРС - кремній з різною геометрією експерименту: 1 – кристал над МРС; 2 – кристал під МРС

На рис. 3.6 представлено профілі густини довжини розсіяння нейтронів на границі поділу магнітна рідинна система – кремній при двох геометріях експерименту, а саме: крива 1 відповідає геометрії, в якій кремній знаходиться над рідинною системою, а крива 2 – кремній знаходиться під рідинною системою [33].

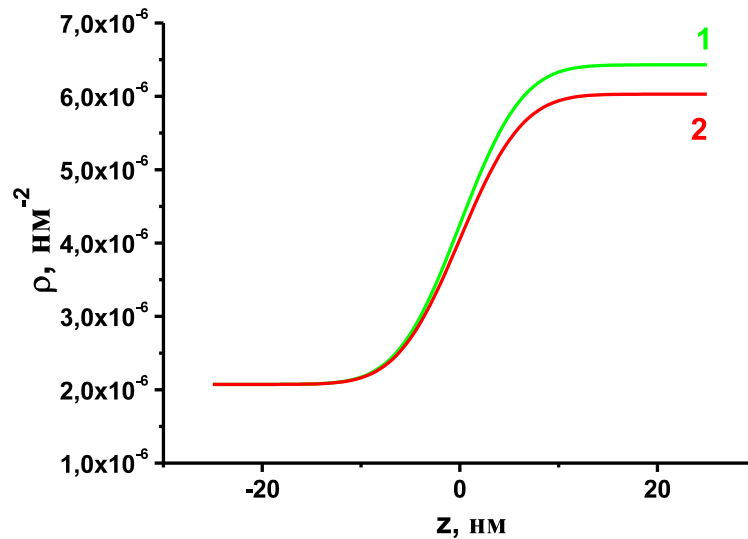


Рис. 3.6. Профілі густини довжини розсіяння нейтронів на границі поділу магнітна рідинна система – кремній

3.2. Аналіз дифузного розсіяння при дослідженні МРС

При дослідженні структурної організації магнітних частинок на границі поділу кремнію з полярною магнітною рідинною системою на основі наноманетиту, диспергованого в воду і стабілізованого подвійним шаром олеата натрію, з аналізу дзеркального відображення нейтронів було виявлено [15] впорядкування магнітних наночастинок при адсорбції їх на поверхню кремнію для концентрованих магнітних систем, у яких об'ємна частка манетиту складала до 10%. При цьому спостерігалось значне дифузне розсіювання, природа якого є малокутове розсіяння нейтронів на наночастинок. При цьому виділення кривих дзеркального відбиття відбувалося за допомогою використання даних про малокутове розсіяння

нейтронів в об'ємі зразків. Такий спосіб врахування базується на припущенні про однакову структуру рідинної системи в об'ємі та на границі поділу рідинна система – тверде тіло. Разом з тим, експерименти МКРН для даної МРС [127] виявили наявність стабільних агрегатів, структура яких чутлива до умов виготовлення магнітної рідинної системи та наявності в ній інших компонент. Окремі наночастинки з МРС та їх агрегати можуть мати різні адсорбційні властивості. Якщо припустити, що структура МРС на границях поділу може бути відмінною від її об'ємної структури, то постає питання, як отримати криву дзеркального відбиття з урахуванням дифузного фону без використання даних МКРН.

Розглянемо інтерфейс рідинної системи з кремнієм для слабо концентрованої МРС [20, 24, 32, 34]. Експериментальна двовимірною

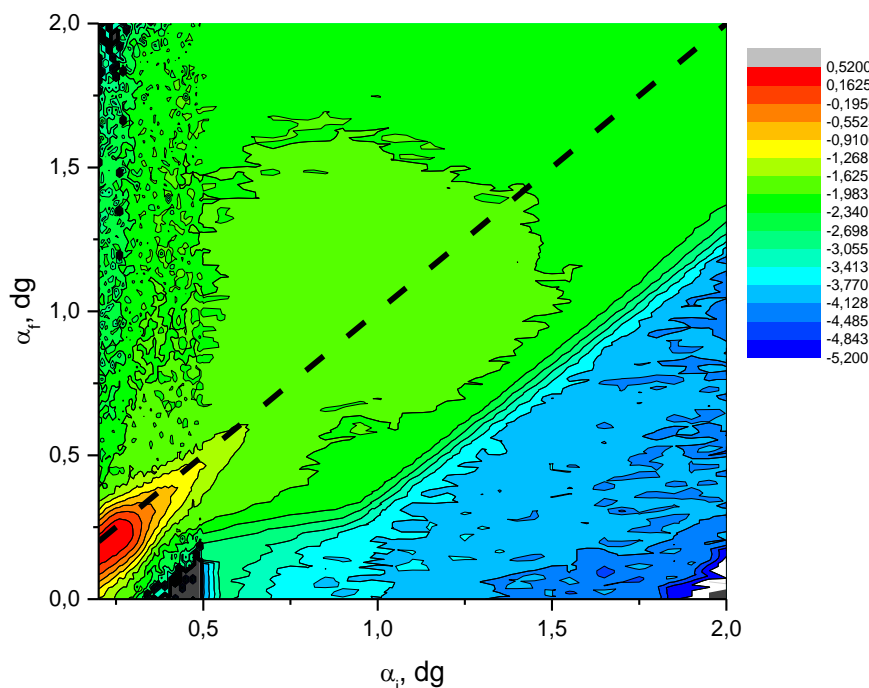


Рис. 3.7. Експериментальна 2D карта розсіяння в координатах (α_i, α_f) для 0.8% водної МРС на границі з кристалічним кремнієм. Штрихова лінія відповідає дзеркальному розсіянню.

карта розсіювання нейтронів (функція кута падіння α_i і кута відбиття α_f нейтронного пучка до нормалі поверхні, що відбиває) від границі поділу кремній-МРС представлені на рис. 3.7. Дзеркальне відбиття відповідає діагоналі $\alpha_i = \alpha_f$. З рисунку видно, що значна частина нейтронів розсіялася дифузно в широкому кутовому діапазоні $\Delta\alpha_f$, включаючи дзеркальні кути.

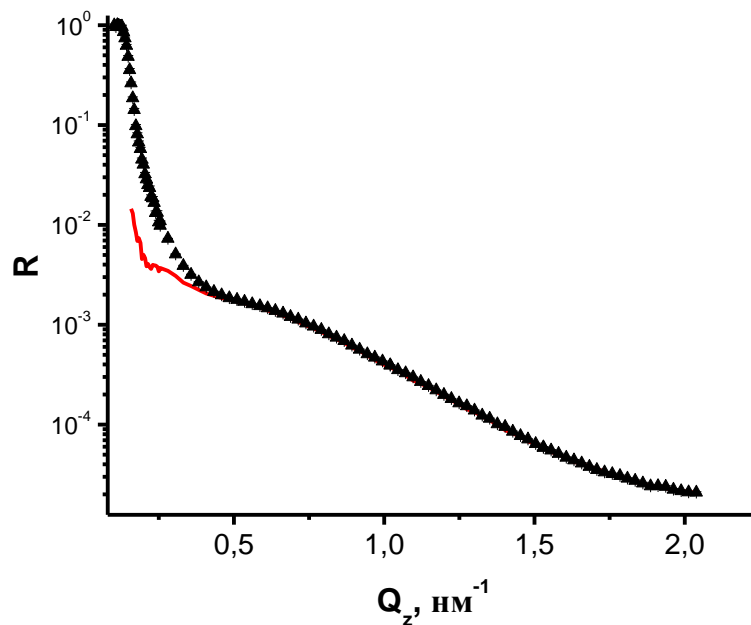


Рис. 3.8. Сигнал вздовж лінії дзеркального відбиття (точки) для інтерфейсу кремній - МРС і фон (суцільна лінія) від дифузного розсіювання в її околиці в залежності від модуля вектора розсіювання

Для отримання істинної кривої відбиття потрібне врахування дифузного розсіювання. У першому наближенні дифузний фон вважають постійним в околиці діагоналі $\alpha_i = \alpha_f$ і прирівнюють його до середньої інтенсивності по каналах, що знаходяться досить близько від каналів дзеркального відбиття, але в яких ним свідомо можна знехтувати. Даний спосіб оцінки дифузного розсіювання далі будемо позначати як методика І. Залежність розрахованого в такий спосіб фону дзеркального відбиття від модуля вектора розсіювання представлена на рис. 3.8, де він порівнюється з

повною інтенсивністю вздовж діагоналі $\alpha_i = \alpha_f$. Аналіз рисунку 3.8 показує, що починаючи з $q = 0,4 \text{ nm}^{-1}$ (кут розсіювання $\theta = 0,6^\circ$), дифузне розсіювання дає переважний внесок у повну зареєстровану інтенсивність. «Зрізи» карти розсіювання вздовж координати α_f (вираженої в каналах детектора), що ілюструють співвідношення між дзеркальним і недзеркальним розсіюванням і вид дифузного розсіяння для двох різних кутів падіння α_i представлені на рис. 3.9. Як бачимо, для модуля вектора розсіювання $q = 0,3 \text{ nm}^{-1}$ сигнал від дифузійного розсіяння приблизно в два рази менший за сигнал від дзеркального відбиття (рис. 3.9а). В той же час, для $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ переважає сигнал дифузного розсіяння (див. рис. 3.9б) і спосіб його врахування чутливим чином впливає на відділення дзеркального відбиття. При цьому, залежність дифузного фону від номеру каналу детектора має значну від'ємну похідну, тому наближення, при якому фон в околі піків дзеркального відображення є постійною величиною, виглядає досить грубим. Для точнішого врахування дифузного фону нами для кожного кута падіння α_i використовувалася лінійна апроксимація фону (далі методика II). Вона проводилася в околі каналу дзеркального відбиття і охоплювала 10 каналів.

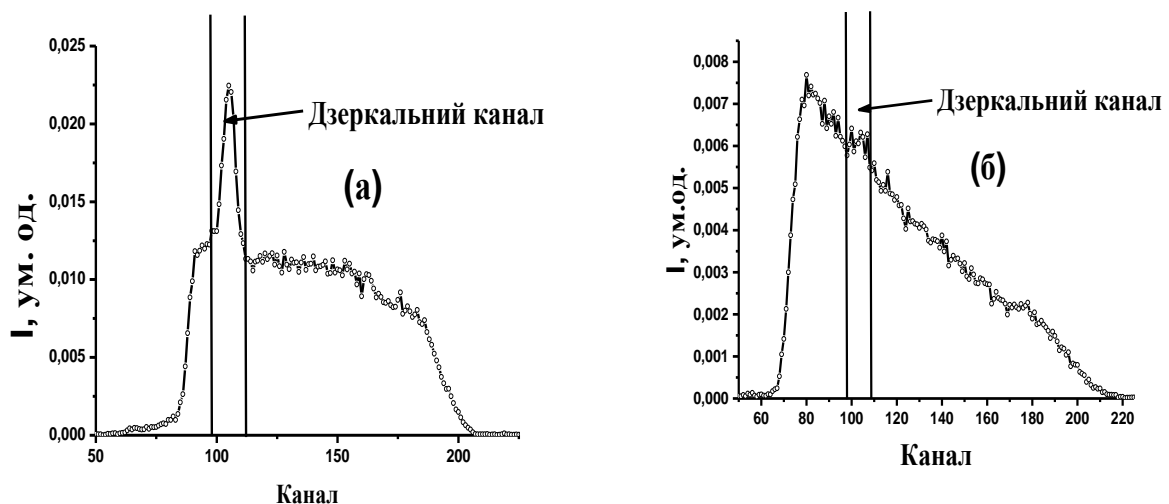


Рис. 3.9. Залежності інтенсивності відбиття від каналу просторової координати для кутів падіння: а) $0,6^\circ$ ($q = 0,3 \text{ nm}^{-1}$) і б) $1,9^\circ$ ($q = 1 \text{ nm}^{-1}$). Стрілка вказує на область дзеркального відбиття нейтронів

Отримана залежність екстраполювалася в область дзеркального каналу і віднімалася від експериментальних даних про інтенсивність відбиття нейтронів. Отримані за допомогою двох методик експериментальні криві дзеркального відбиття та результати їх обробки представлені на рис. 3.10 та рис. 3.11. Профілі густини довжини розсіювання $\rho(z)$ були знайдені з апроксимації експериментальних кривих за методом Паррата [112] та програми Motofit [128]. Для врахування шорсткості кремнію і наявності шару оксиду кремнію використовувався аналіз окремо виміряної кривої для інтерфейсу D₂O-кремній; знайдені параметри надалі були зафіксованими. Всі профілі отримані з урахуванням функції роздільної здатності експериментальної установки. Знайдені з експерименту параметри профілів $\rho(z)$ представлені в табл. 3.1. Як видно з рис. 3.10 та рис. 3.11, криві відбиття, отримані двома методиками, якісно не розрізняються. Отримані відповідні

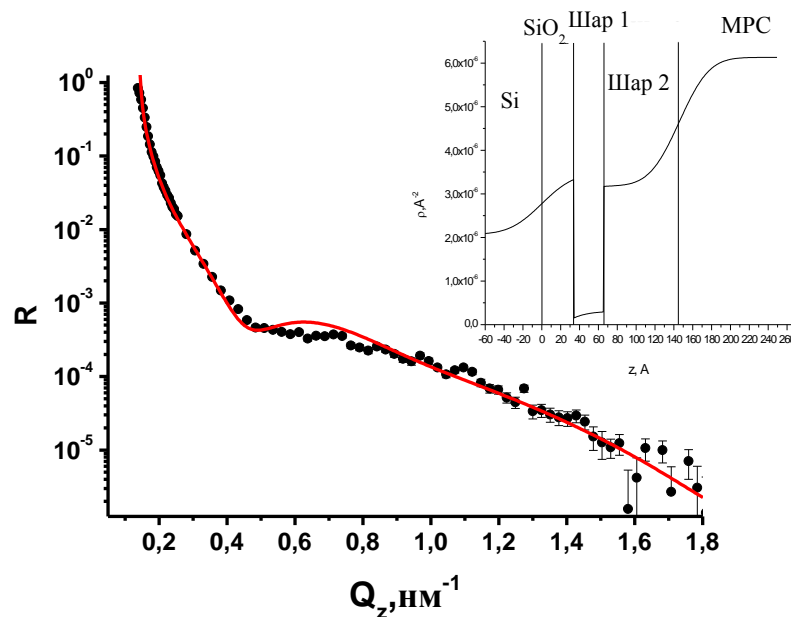


Рис. 3.10. Рефлектометрична крива (точки – експеримент, суцільні лінії - апроксимація), отримана з нейтронного експерименту на границі поділу кристалічний кремній – 0.8% водна MPC та відповідний профіль густини довжини розсіювання нейтронів при застосуванні першої методики врахування фону

профілі довжини розсіювання свідчать про те, що на поверхні кремнію присутні адсорбовані частинки у вигляді двох шарів. Проаналізуємо

табл. 3.1. з точки зору ширини адсорбційних шарів та їх складу. Шар 1 можна асоціювати з подвійною оболонкою поверхнево-активної речовини. Приблизна товщина подвійної оболонки ПАР $2 \times 2 \text{ нм} = 4 \text{ нм}$, що краще відтворюється за допомогою другої методики віднімання фону. Густина довжини розсіяння нейтронів у цьому шарі також краще співпадає з теоретично розрахованим значенням при використанні другої методики та становить $0.7 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-2}$. Другий адсорбційний шар пов'язаний з наночастинками магнетиту, середній розмір яких 8 нм. Відмінність густини довжини розсіяння другого шару від густини довжини розсіяння нейтронів в магнетиті, яка складає $\rho = 6.9 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$, є наслідок того, що в другому адсорбційному шарі також присутні молекули ПАР. Це і призводить до зниження значення ρ як в першому, так і в другому варіанті врахування фону.

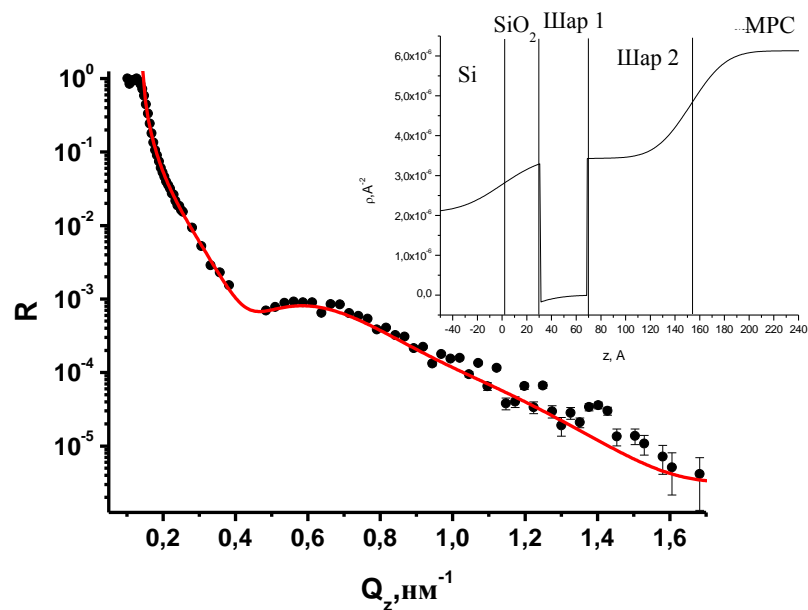


Рис. 3.11. Рефлектометрична крива (точки – експеримент, суцільні лінії - апроксимація), отримана з нейтронного експерименту на границі поділу кристалічний кремній – 0.8% водна MPC та відповідний профіль густини довжини розсіяння нейтронів при застосуванні другої методики врахування фону

Відновлені профілі густини довжини розсіяння нейтронів на границі поділу кремній – МРС при використанні двох методик врахування фону.

	Параметри	Методика 1	Методика 2
Шар 1	$d_1, \text{нм}$	3.2	3.8
	$\rho_1, \text{нм}^{-2}$	$0.3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
	$\sigma_1, \text{нм}$	0	0
Шар 2	$d_2, \text{нм}$	8.0	8.4
	$\rho_2, \text{нм}^{-2}$	$3.18 \cdot 10^{-4}$	$3.43 \cdot 10^{-4}$
	$\sigma_2, \text{нм}$	0	0.07
МРС	$\rho_3, \text{нм}^{-2}$	$6.13 \cdot 10^{-4}$	$6.13 \cdot 10^{-4}$
	$\sigma_3, \text{нм}$	2.0	2.3

Відсутність третього адсорбційного шару, симетрично першому шару, який мав би складатися з молекул ПАР, пояснюється значною полідисперсністю адсорбованих частинок МРС, що призводить до «розмиття» границі між частинками та приповерхневою частиною рідкої фази на відміну, від першого шару, де тверда поверхня чітко задає таку границю. Отримані параметри шарів у профілях $\rho(z)$ близькі (табл. 3.1.), проте в другому випадку врахування фону спостерігається істотне зміщення товщини шарів в бік більших значень. Це пов'язано з тим, що в другому випадку (методика II) опис експериментальних даних модельної кривої виявився суттєво кращим (рис. 3.10).

У першому випадку (методика I) отримана в результаті апроксимації крива відбиття значно відхиляється від експериментальної кривої в області $q = 0.5-0.7 \text{ нм}^{-1}$. Таким чином, врахування зміни фону дифузного розсіяння дозволяє надійніше інтерпретувати дані нейтронної рефлектометрії для дзеркального відбиття і отримувати більш точно параметри профілю густини довжини розсіяння нейтронів.

3.3. Структурні особливості магнітної рідинної системи на границі з газом

Структурна організація магнітних частинок у МРС може бути різною в залежності від їх хімічного складу, методу приготування, концентрації тощо. Важливим є дослідження структурної організації частинок на границях поділу. В залежності від використання магнітних рідинних систем вони можуть контактувати з газовим середовищем, твердим тілом, а також з рідинами. В роботах [108, 109] повідомлялось про структурну організацію магнітних частинок на границі з газом. В цих роботах досліджувались водні МРС з різною концентрацією магнітних частинок, які порівнювались з органічними МРС. У залежності від типу розчинника, дослідження, проведені за допомогою рентгенівської рефлектометрії, вказують на різний тип адсорбції компонентів на границі поділу магнітної рідинної системи з газом. Спостерігалось, що рідинні системи з різною концентрацією мають подібну структурну організацію, але відрізняються параметрами адсорбційного шару.

Для дослідження феррофлюїдів на границі з газом виберемо системи з різною об'ємною часткою магнетиту $\varphi_m = 0.4\%$ та $\varphi_m = 6.6\%$. Зазначені МРС були синтезовані в Інституті експериментальної фізики Словацької академії наук (м. Кошице, Словаччина), відповідно до методики, яка описана в роботі [127]. Для того, аби уникнути агрегації частинок, магнетит був покритий подвійним шаром олеата натрію ($C_{17}H_{33}COONa$).

Дослідження інтерфейсу МРС - повітря проводились на інструменті NREX (Гархінг, Німеччина) з використання рентгенівського рефлектометра. Сканування проходило в $\theta - 2\theta$ режимі. Під час проведення експерименту відбувалось неперервне випаровування розчинника. Було зроблено порівняння кривих для МРС та для цієї системи після повного випаровування розчинника, які представлені на рис. 3.12. З останнього експерименту можна оцінити характерний розмір повторюваної структурної одиниці для рідинної системи після випаровування розчинника, за правилом $D = 2\pi/\Delta q$, де Δq - різниця між максимумами на кривій. Отриманий розмір становить 4 нм, що в два рази менший за середнє значення розміру магнітних частинок у рідинній системі. Це означає, що при випаровуванні розчинника з МРС магнітні частинки упаковуються в шарувату структуру зі щільним пакуванням. На рис. 3.12 представлені рефлектометричні криві, отримані до та після випаровування розчинника. Як бачимо, положення піків на двох кривих співпадають [26, 27].

Тобто, під час дослідження інтерфейсу МРС з повітрям відбувається

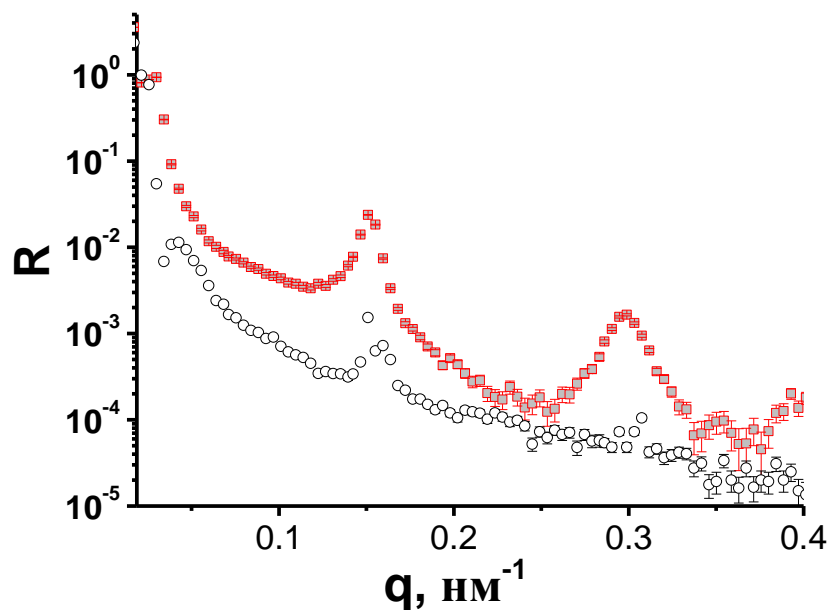


Рис. 3.12. Експериментальні рефлектометричні залежності для границі МРС - повітря до випаровування (○) та після випаровування розчинника (■).

процес випаровування розчинника з приповерхового шару рідинної системи, внаслідок чого збільшується концентрація наночастинок в приповерхневому шарі. Збільшення концентрації частинок в ньому призводить до їх агрегування. Тому при рефлектиметричних дослідженнях магнітних рідинних систем необхідно враховувати вплив випаровування, або створювати умови для уникнення процесів випаровування розчинника.

3.4. Вплив зовнішнього магнітного поля на структуру та стабільність ферофлюїду поблизу його поверхні

Ферофлюїди в першу чергу цікаві з точки зору їх застосування при дії зовнішнього магнітного поля. Дослідження магнітних рідинних систем із зовнішнім полем показують, що при дії магнітного поля у об'ємі наночастинок самоорганізуються і при цьому утворюють, як компактні, так і ланцюгоподібні агрегати [102, 103]. З іншого боку, на границях поділу магнітних рідинних систем спостерігаються інші типи самоорганізації частинок, що залежать від початкових параметрів системи [15, 108, 109]. Тому дослідження впливу об'ємної структури МРС на самоорганізацію наночастинок під дією зовнішнього магнітного поля має важливе значення з огляду на їх подальше використання.

На границі з газом для дослідження були обрані МРС з об'ємною часткою магнетиту $\varphi_m = 0.4\%$ та $\varphi_m = 6.6\%$, які описані в попередньому розділі. Дослідження проводились із застосуванням магнітного поля з індукцією 0,01 Тл, напрямком дії якого був перпендикулярним або паралельним до поверхні рідинної системи. На рис. 3.13 для поверхні МРС з меншою об'ємною часткою магнетиту, що контактує з повітрям, представлено залежності коефіцієнта відбиття від модуля вектора розсіяння для випадків двох напрямків магнітного поля, які порівнюються з залежністю Френеля. В дослідженій системі при перпендикулярному напрямку магнітного поля можна бачити додаткову структурну організацію магнітних

частинок, що відповідає створенню шару частинок поблизу поверхні. Структура цього шару є складною, тому можна лише оцінити його товщину,

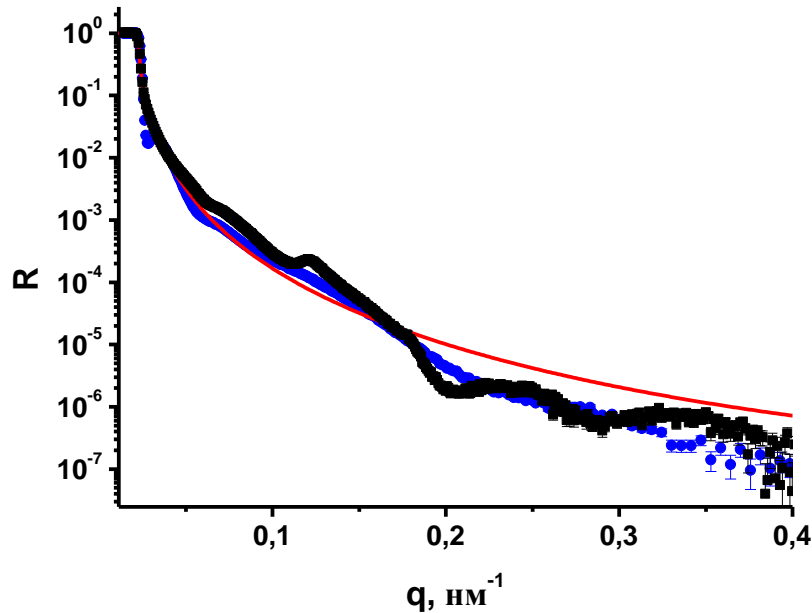


Рис. 3.13. Експериментальні дані рентгенівського рефлектометричного експерименту для вільної поверхні МРС з об'ємною часткою магнетиту 0,4% при дії магнітного поля паралельно (■) та перпендикулярно (●) до поверхні МРС. Лінія відповідає закону Френеля

яка становить ~ 7 нм. Виявлений адсорбційний шар швидше за все є шаром магнітних частинок, що утворився на поверхні. Такий результат спостерігався також в роботі [108].

У випадку концентрованої рідинної магнітної системи рефлектометричні дані представлені на рис. 3.14. Додаткова структура в цьому випадку не спостерігається. Це можна пояснити недостатньою концентрацією мономерів в приграничному шарі, що є наслідком їх агрегації в об'ємі магнітної рідинної системи.

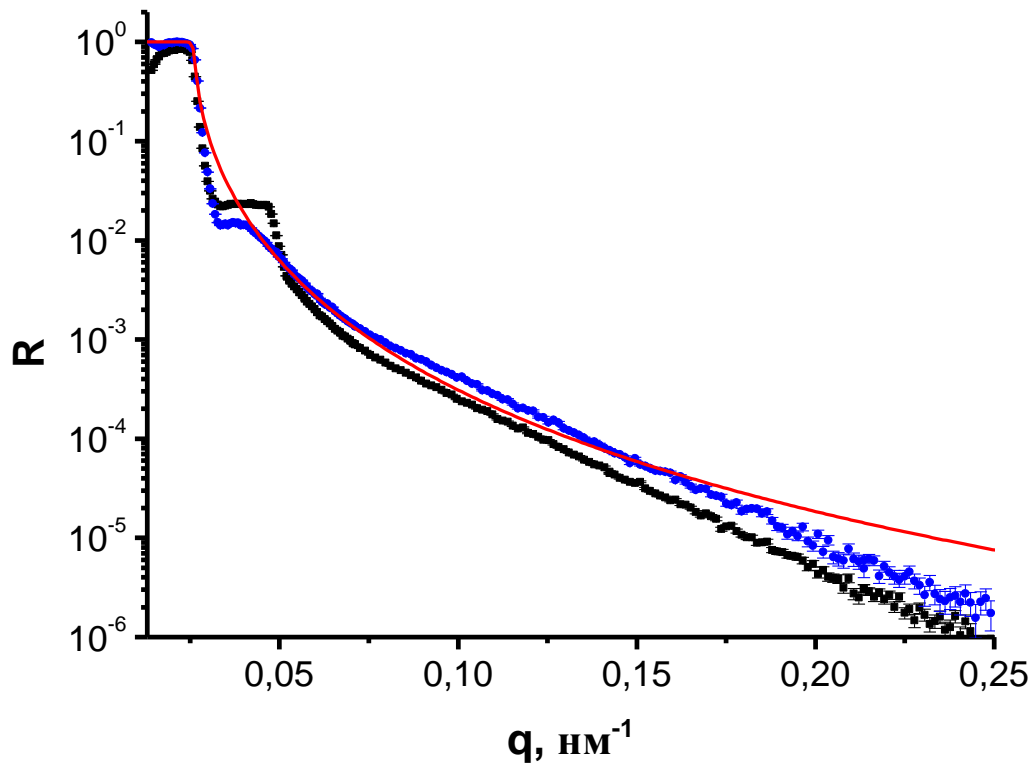


Рис. 3.14. Рентгенівська рефлектометрія вільної поверхні магнітної рідинної системи з 0.6% часткою магнетиту: ■ - магнітне поле паралельно до поверхні МРС; ● - магнітне поле перпендикулярно до поверхні МРС. Лінія відповідає закону Френеля

З отриманих даних можна зробити висновок про залежність самоорганізації наночастинок МРС на границі з газом від їхньої концентрації та напрямлення дії зовнішнього магнітного поля. Виявлено суттєвіший вплив на самоорганізацію наночастинок на межі поділу з газом при перпендикулярній дії магнітного поля, ніж при дії паралельно до поверхні [27].

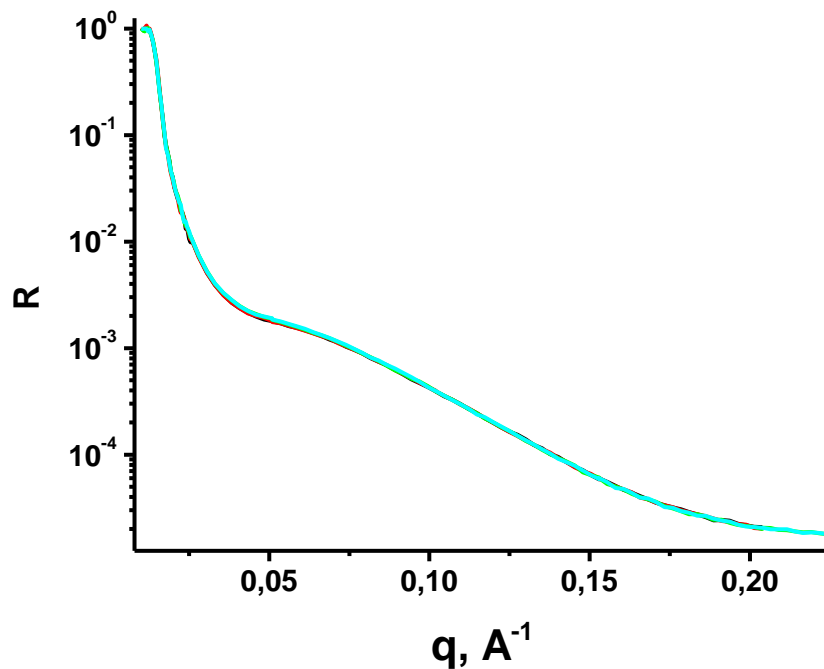


Рис. 3.15. Експериментальні рефлектметричні дані для водної магнітної рідинної системи на границі з кремнієм при дії магнітного поля перпендикулярно до границі поділу кремній-МРС з напруженістю: 0 Е, 100 Е, 500 Е

Було вивчено вплив зовнішнього магнітного поля, яке діяло перпендикулярно до границі поділу кремній - МРС [21, 23]. Дослідження проводили на магнітних рідинних системах, виготовлених на органічному розчиннику та на воді, з концентраціями $\varphi_m = 10\%$ та $\varphi_m = 0.8\%$ відповідно. Більш детально ці системи будуть описані в розділі 4.1. Для обох типів МРС при дослідженні не виявлено впливу магнітного поля як на розсіяння, так і на відбиття (див. рис. 3.15). Для водної МРС даний факт можна пояснити низькою, в порівнянні з аналогічними системами, концентрацією магнітного матеріалу, що забезпечує стабільність зразка [15], де було виявлено упорядкування адсорбованих частинок при збільшенні концентрації наночастинок до 9%. У той же час не існує ніякого впливу зовнішнього магнітного поля на адсорбцію для концентрованої органічної неполярної МРС (10%). Тобто зміни в об'ємній структурі, пов'язані з утворенням

ланцюгоподібних або упакованих агрегатів [102, 103] не впливають на структурну самоорганізацію на інтерфейсі з кремнієм.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ НА МЕЖІ З ТВЕРДИМ ТІЛОМ

4.1. Вплив розчинника на адсорбцію магнітних частинок твердим тілом, що межує з магнітною рідинною системою

Магнітні рідинні системи (МРС) прийнято класифікувати за типом розчинника. Так, МРС поділяють на полярні та неполярні. Розглянемо дві МРС: неполярну, що виготовлена на бензолі, та полярну, яка виготовлена на воді.

Неполярний феррофлюїд синтезували в Лабораторії магнітних плівок Центру фундаментальних і передових технічних досліджень Румунської академії (м. Тімішоара, Румунія) відповідно до процедури описаній у [129]. При цьому, магнетит (Fe_3O_4) покривався одним шаром олеїнової кислоти ($C_{17}H_{33}COOH$). Об'ємне співвідношення поверхнево-активної речовини (ПАР) до магнетиту складало 1:1. Далі отриману субстанцію диспергували в дейтерований бензол (99.8%, INCDTIM, Румунії). Згідно з кривою статичного намагнічування, що була виміряна на магнітометрі VSM 880 CFATR, рідинна система мала ідеальну суперпарамагнітну поведінку Ланжевена. Знайдена намагніченість насичення, яка відповідає $\varphi_m = 10\%$ об'ємної частки магнітного матеріалу. Така концентрація забезпечує мономірність зразка, тобто відсутність у ньому агрегатів.

Водна магнітна рідинна система була синтезована в Інституті експериментальної фізики словацької академії наук (м. Кошице, Словаччина) за методикою [130]. Стабілізація осаду магнетиту досягнута за рахунок утворення подвійного шару олеату натрію ($C_{17}H_{33}COONa$, поверхнево-активна речовина / магнетит у масовому співвідношенні 0.73 до 1). Об'ємна частка магнетиту $\varphi_m = 0.8\%$ в рідинній системі була знайдена за допомогою

аналізу статичного намагнічування, виконаного на магнітометрі SQUID (Інститут експериментальної фізики словацької академії наук, м. Кошице, Словаччина). Максимальні концентрації стабільних зразків цього типу MPC не перевищує 2-2.5%, так що обрана для експерименту концентрація має забезпечувати структурну стабільність MPC до та під час проведення експерименту.

Експеримент з нейронної рефлектометрії був проведений для границі MPC - тверде тіло, відповідно до процедури, яка описана в розділі 3. Експерименти з органічними ферофлюїдами були виконані на приладі EVA в Інституті Лауе-Ланжвена (м. Гренобль, Франція) [131]. На даному рефлектометрі твердим тілом слугував кристалічний кремній, який розташовувався знизу під магнітною рідинною системою. Під час проведення досліджень використовувався пучок монохроматичних нейтронів, які надходили після Ве-фільтру. Довжина хвилі монохроматизованих нейтронів складала 0,55 нм. Виміри виконувались за кімнатної температури.

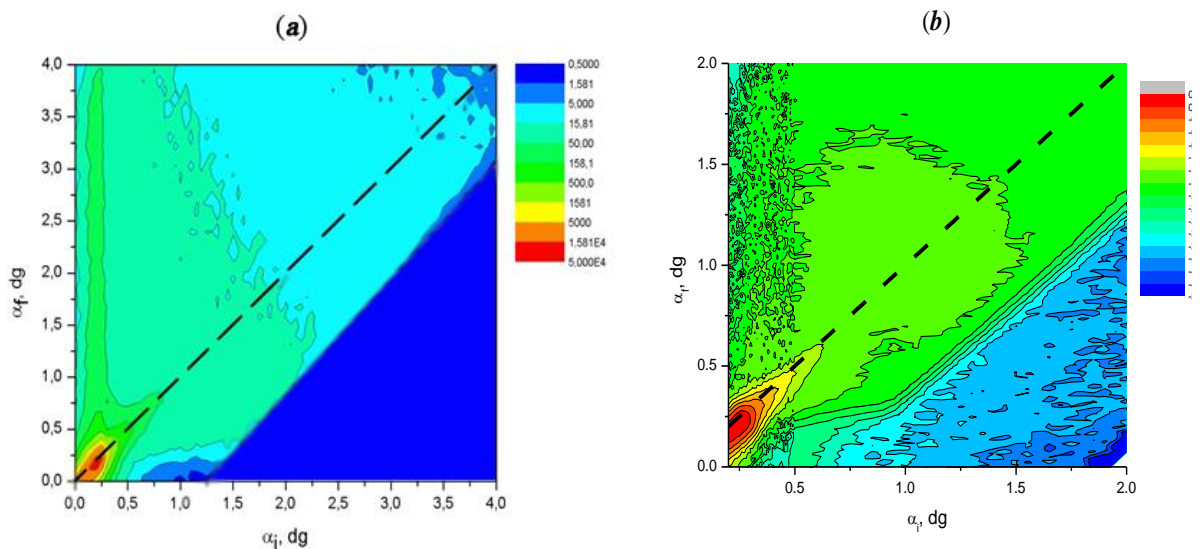


Рис. 4.1. Експериментальні 2D карти розсіяння нейтронів у координатах (α_i, α_f) на 10% не полярній MPC, виготовленої на бензолі (а) і на 0.8% водній полярній MPC (б), на границі з кристалічним кремнієм. Штрихова лінія на рисунку відповідає дзеркальному розсіянню

Експерименти з нейтронної рефлектометрії для водної МРС були проведені на рефлектометрі NREX, що розташований на реакторі FRM-II (Інститут Макса Планка дослідження твердого тіла, Центр Хайнца Майера-Лейбніца, Гархінг, Німеччина) з вертикальною площиною розсіювання. Довжина хвилі нейтронів в експерименті становила 0.43 нм. Вимірювання проводилися за кімнатної температури.

2D карти розсіювання в координатах (α_i, α_f) для двох типів МРС на границі з кремнієм наведені на рисунку 4.1. Існує додаткове розсіювання в напрямку дзеркального відображення $\alpha_f = \alpha_i$, – так зване, недзеркальне розсіювання, яке знаходиться в області вздовж α_f -осі. Останнє є наслідком малокутового розсіювання нейтронів на наночастинках, що дає додатковий внесок у напрямку дзеркального відбиття. Згідно з попередніми результатами дослідження МКРН в об'ємі зразків [86, 132], наночастинки в обох типах МРС характеризуються високим ступенем полідисперсності. Таким чином, в логарифмічно нормальному наближенні параметри розподілу наночастинок за розмірами були такі: найбільш ймовірний розмір $d_0 = 6.4$ нм; стандартне відхилення логарифма розміру $S = 0.34$. Принципова відмінність при розсіянні нейтронів в об'ємах полярних і неполярних магнітних рідинних систем пов'язана з агрегацією наночастинок. Як було зазначено вище, наночастинки в органічній МРС з концентрацією $\varphi_m = 10\%$ і навіть вище, не утворюють стійких агрегатів. В той же час як у водному ферофлюїді деяка доля наночастинок агрегує між собою, що спричиняє утворення компактних агрегатів з характерним розміром ≈ 30 нм [132]. Цей факт приводить до того, що для водних МРС дифузійне розсіювання значно більше, ніж таке розсіювання в неполярних МРС (рис. 4.1). Таке розсіювання на агрегатах враховувалось при отриманні кривих дзеркального відбиття вздовж напрямку $\alpha_f = \alpha_i$. Фонове розсіювання на детекторі в околі піку дзеркального відбиття апроксимували лінійною функцією, а потім його віднімали від дзеркального відбиття.

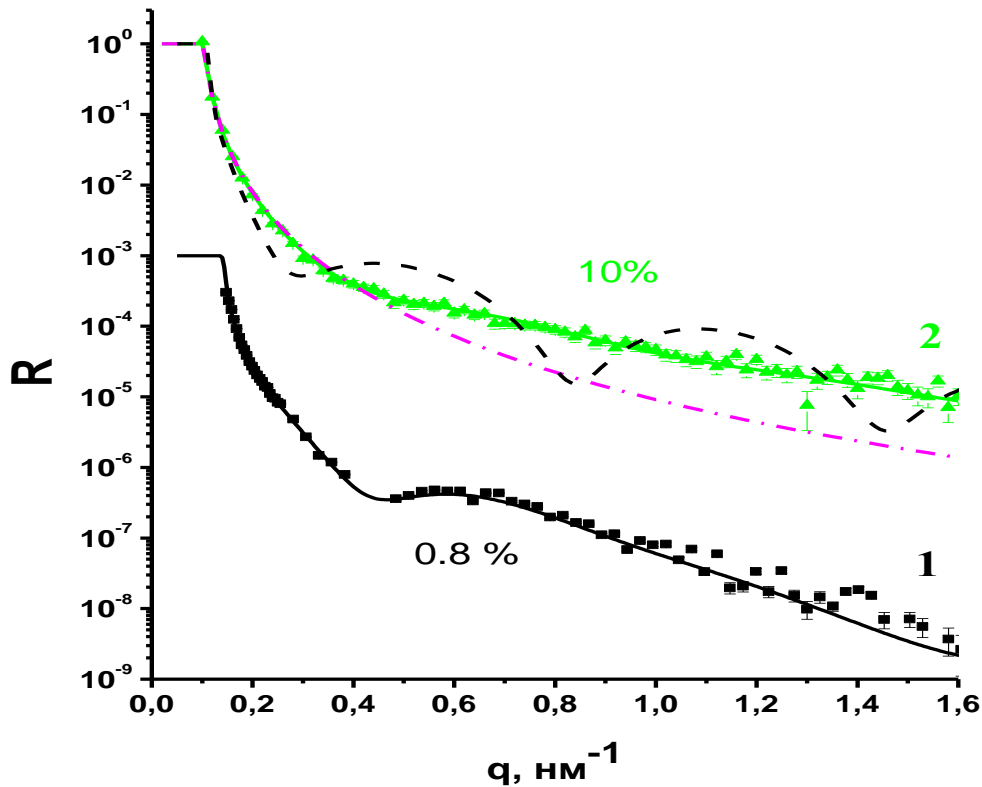


Рис. 4.2. Експериментальні дані про коефіцієнт відбиття нейтронів на полярній (1) та неполярній (2) магнітній рідинній системі

На рис. 4.2 наведені експериментальні дані про коефіцієнт відбиття нейтронів від органічної неполярної МРС (зелені трикутники) та від водної МРС (чорні квадрати) разом з модельними кривими, що позначені суцільними лініями, які розраховані в двошаровому наближенні. Для зручності, криві для двох типів МРС зміщені по осі ординат. Для порівняння додана крива, що відповідає закону Френеля (штрихпунктирна лінія), а також крива, яка відповідає моделі тришарової структури (пунктирна лінія), які необхідно порівняти з кривою, що відповідає відбиттю на 10% органічному ферофлюїді.

Знайдені експериментальні криві коефіцієнта відбиття нейтронів, які представлені на рисунку 4.2, не свідчать про упорядкування на границі поділу магнітна рідина - кремній, як це йдеться в [15]. Відхилення цих

кривих від залежності Френеля можна пов'язати з існуванням шаруватих формацій на границі, які могли утворитись внаслідок адсорбції частинок з МРС. Ці експериментальні дані були оброблені в рамках теорії, запропонованої Парратом [112]. Апроксимація даних для органічної МРС (суцільні лінії на рис. 4.2) отримані в наближенні двох шарів і суцільного середовища з деякою ефективною густиною довжини розсіяння, що розрахована із значення q_{zc} , яке спостерігалось для рефлектометричних кривих, на кремнієвій підкладці. де вони порівнюються з її середніми значеннями для магнітних рідинних систем, що були обчислені в наближенні рівномірного розподілу магнітних частинок за об'ємом зразка. При цьому виявлено два шари з істотно різними середніми густинами довжини розсіяння. Їх можна розглядати як два підрівні одного шару колоїдних частинок у моделі ядро-оболонка, що адсорбовані на кремнієвій підкладці. Така фізична картина схематично зображена на рис. 4.4. Ширина першої частини шару $d < 2$ нм, що близька до товщини оболонки поверхнево-активної олеїнової кислоти, яка оточує наночастинку магнетиту в ферофлюїді, при цьому його густина довжини розсіяння нейтронів $\rho \sim 0$ нм⁻². У той же час, ширина

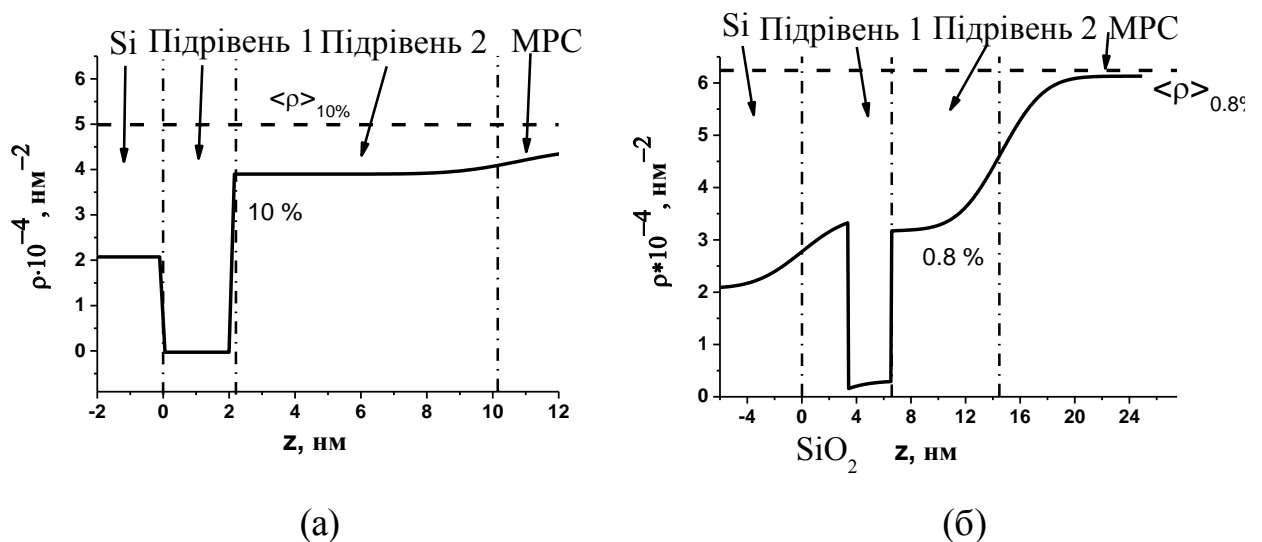


Рис. 4.3. Профілі густини довжини розсіяння нейтронів, які визначені для органічної неполярної МРС (а) та водної МРС (б). Горизонтальні пунктирні лінії відповідають розрахованим значенням густини довжини розсіювання в об'ємі рідинних систем

другого підрівня узгоджується із середнім значенням діаметра наночастинок магнетиту $d \sim 8$ нм, який розрахований з даних про їх розподіл за розміром.

Середня густина довжини розсіювання нейтронів вказаного підрівня значно нижче, ніж у магнетиті ($\rho = 6.9 \times 10^{-4}$ нм⁻²) завдяки значному вмісту поверхнево-активної речовини в ньому.

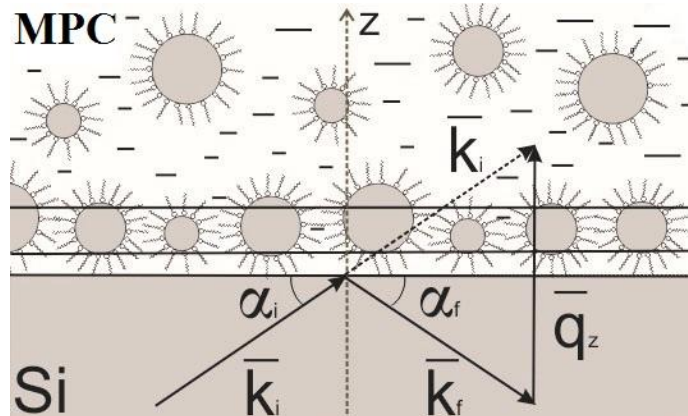


Рис. 4.4. Схематичне зображення адсорбції магнітних частинок з МРС на границі з твердим тілом

Аналогічний шар з поверхнево-активної речовини не детектується з іншої сторони адсорбційного шару частинок. Прямим доказом цього факту є наведене на рис. 4.2 порівняння експериментальних даних з модельною кривою для тришарової структури, тобто для структури з додатковим шаром, ширина якого $d \approx 2$ нм, а $\rho \sim 0$ нм⁻². Порівняння кривої розрахованої для тришарової структури (рис. 4.2) вказує на її принципову відмінність від експериментально отриманої кривої. Причину такої відмінності можна пояснити високою полідисперсністю частинок магнетиту в магнітній рідинній системі. На відміну від першого підрівня шару, що контактує з кремнієм, це робить потенціал наступного підрівня розмитим, що ускладнює однозначні визначення другого підрівня шару (див. рис. 4.4.).

Середню густина довжини розсіювання нейтронів в об'ємі МРС можна розрахувати за формулою

$$\rho = \frac{(1-\varphi_s)}{2 \rho_{surf}} + \frac{(1-\varphi_s)}{2 \rho_m} + \varphi_s \rho_s \quad (4.1)$$

де ρ_{surf} , ρ_m , ρ_s – густини довжини розсіяння ПАР, магнетиту і розчинника відповідно, φ_m – об’ємна доля магнетиту. Розраховану за формулою 4.1 середню густину довжини розсіяння в об’ємі МРС можна порівняти зі значенням густини довжини розсіяння, що була отримана експериментально на границі поділу (див. рис. 4). Різницю між розрахованим та експериментальним значенням можна пояснити певною відмінністю в співвідношенні між компонентами МРС. Використовуючи той факт, що в МРС вільних молекул ПАР не існує [97], зменшення експериментального значення густини довжини розсіяння на границі поділу означає, що відносна частка поверхнево-активної речовини (тобто компонент з $\rho \sim 0 \text{ nm}^{-2}$) збільшується. Іншими словами, на границі розділу МРС з твердим тілом характеризується більш високою концентрацією частинок. Це може бути пов’язане адсорбційними властивостями кремнію, що і призводить до утворення одного шару наночастинок. Значення концентрації магнітних частинок в приграничному шарі можна оцінити, якщо використати рівняння 4.1, при цьому розрахована концентрація становить $\varphi_m \sim 30\%$. Тобто, концентрація неадсорбованих наночастинок МРС на границі з кремнієм приблизно в 3 рази більша ніж їх концентрація в об’ємі. За таким алгоритмом також можна оцінити проникнення розчинника в адсорбційний шар. Як бачимо з рис. 4.3.а, перший підрівень має густину довжини розсіяння нейтронів, що дорівнює розрахованій для об’єму поверхнево-активної речовини. Для другого підрівня, згідно з формулою 4.1, концентрація розчинника складає $\varphi_s = 0\%$, що відповідає щільно упакованому шару магнітних частинок без молекул розчинника.

Апроксимація даних про коефіцієнт відбиття на границі поділу кремній –водна МРС підтверджує подібну структурну організацію. Отриманий профіль густини довжини розсіяння показаний на рис. 4.3б. У даному випадку, як і в попередньому, виявлено однакову кількість шарів. Разом з тим, отриманий профіль має значно ширший та розмитий перехід між

кремнієвою підкладкою і МРС. Причиною цього є утворення оксидного шару на поверхні кремнію, який, тим не менш, не впливає на подальшу інтерпретацію отриманого профілю. Знову ж таки, існують два виражені підрівні приповерхневого шару. Перший з них характеризується нульовою густиною довжини розсіяння і шириною близько 4 нм, що добре узгоджується згідно з подвійною оболонкою поверхнево-активної речовини, а саме олеатом натрію, на частинках МРС [132]. Другий підрівень має ширину близько 8 нм, і пов'язаний з наночастинками магнетиту. Подвійна стабілізація водної МРС вимагає наявності вільних поверхнево-активних речовин в об'ємі [99, 133], тому для розрахунку середнього значення густини довжини розсіяння не можна прямо застосовувати попередній спосіб. Проте, використовуючи близькість густини довжини розсіяння дейтерированого розчинника і магнетиту можна оцінити об'ємну частку поверхнево-активної речовини в другому підрівні. Підставивши $\rho_m \sim \rho_s$ в рівняння 4.1 отримуємо $\varphi_{sur} \sim 50\%$. Густина довжини розсіяння розрахована для даного зразка в межах похибки збігається з експериментально отриманою (див. рис. 4.3б). Це відрізняється від того, що спостерігається для органічної МРС. Іншими словами, у випадку низької концентрації водної МРС, розподіли наночастинок магнітної рідинної системи не відрізняються на межі поділу та в об'ємі.

Відзначимо, що спостережуваний розмір магнетиту, визначений з ширини другого підрівня, на рис. 4.3б значно менший, ніж відповідний розмір, отриманий в дослідях попередніх малокутових досліджень [132]. Це зв'язано зі стійкістю даного типу МРС до агрегації. Таким чином, можна зробити висновок про те, що адсорбційний шар на поверхні кремнію у випадку водної МРС складається в основному з не агрегованих наночастинок. Зворотна геометрія експерименту з нейтронної рефлектометрії, в цьому випадку, дає можливість запобігти осадженню великих агрегатів на кремнії. Тому виявлений шар зумовлений лише адсорбцією окремих наночастинок і молекул поверхнево-активної речовини.

Разом з тим, у близькій до поверхні області існують агрегати, що підвищують недзеркальне розсіяння нейтронів (див. рис. 4.1) у порівнянні з органічною неполярною МРС, яка не містить подібних агрегатів [21, 32, 36].

4.2. Вплив концентрації магнітних наночастинок ферофлюїдів на процес їх адсорбції поверхнею кремнію

Для аналізу впливу концентрації магнітних наночастинок ферофлюїду на їх адсорбцію досліджувались водні магнітні рідинні системи, які синтезовані з використанням реакції спільного осадження з метою отримання наномагнетиту (Fe_3O_4). Дані МРС були синтезовані в Інституті експериментальної фізики Словацької академії наук (м. Кошице) у відповідності до методики, описаної в роботі [132]. Для того, аби уникнути агрегації частинок, магнетит був покритий подвійним шаром олеата натрію ($C_{17}H_{33}COONa$) зі співвідношенням мас поверхнево-активної речовини до магнетиту як 0.73 до 1. Було отримано два ферофлюїди з різним об'ємом магнетиту: $\varphi_m = 2.1\%$ і $\varphi_m = 3.9\%$. Концентрацію магнетиту в магнітних рідинах визначали за допомогою статичного аналізу намагніченості з використанням MPMS SQUID магнітометра.

Для характеристики отриманих рідинних систем застосовано метод малокутового розсіяння нейтронів. Експеримент був проведений на спектрометрі ЮМО, який розташований на 4-му каналі реактора ІБР-2 (м. Дубна, РФ) [134]. На рис. 4.5 представлені залежності інтенсивності малокутового розсіяння нейтронів від модуля вектора розсіяння. Як бачимо, для двох концентрацій криві малокутового розсіяння нейтронів повторюють одна одну, і лише мають пропорційність на деяку константу в інтенсивності. Це свідчить про подібність структурної організації в об'ємі, а відмінність полягає лише в концентрації магнітних частинок. Апроксимація експериментальних даних відбувалась за допомогою моделі “ядро-оболонка” [135], яка враховує полідисперсність частинок та базується на

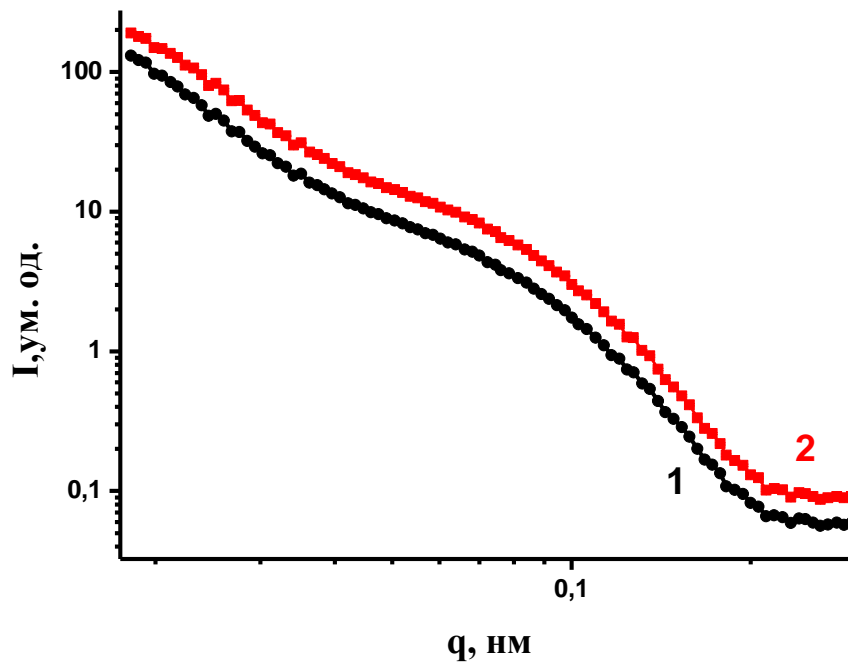


Рис. 4.5. Малокутове розсіяння нейтронів на водній магнітній системі з концентрацією магнетиту 2.12 об. % (1) та концентрацією 3.85 об. % (2)

припущенні про їхню сферичність. Для аналізу використовувалась програма SasView [136]. Параметри апроксимації, які представлені в табл. 4.1., підтверджують висновок про подібність магнітних рідинних систем з різними магнетитами і збігаються в межах похибки. Відмінність у інтенсивності розсіяння в нульовий кут пропорційна відношенню

Таблиця 4.1.

Параметри апроксимації даних про малокутове розсіяння нейтронів в магнітних рідинних системах

Параметри	$\varphi_m = 2.1\%$	$\varphi_m = 3.9\%$
I_0	0.0834 ± 0.0002	0.1418 ± 0.0003
$R, \text{ нм}$	4.950 ± 0.15	4.954 ± 0.013
S	0.389 ± 0.002	0.379 ± 0.002
$\delta, \text{ нм}$	2.674 ± 0.004	2.643 ± 0.003

концентрації магнітних частинок. Це дає нам можливість аналізувати адсорбцію магнітних частинок МРС в залежності від їх концентрації.

Для вказаних МРС, на рефлектометрі Грейнс, був проведений рефлектометричний експеримент на границі поділу кремній - МРС.

Отримані залежності коефіцієнта відбиття від вектора розсіяння представлені на рис. 4.6. Дані наведені в RQ_z^4 для посилення відображення відмінностей у досліджуваних зразках і для демонстрації коректності апроксимації. Відхилення кривих на рисунку 4.6 від закону Френеля (відображення від двох напівнескінченних однорідних середовищ)

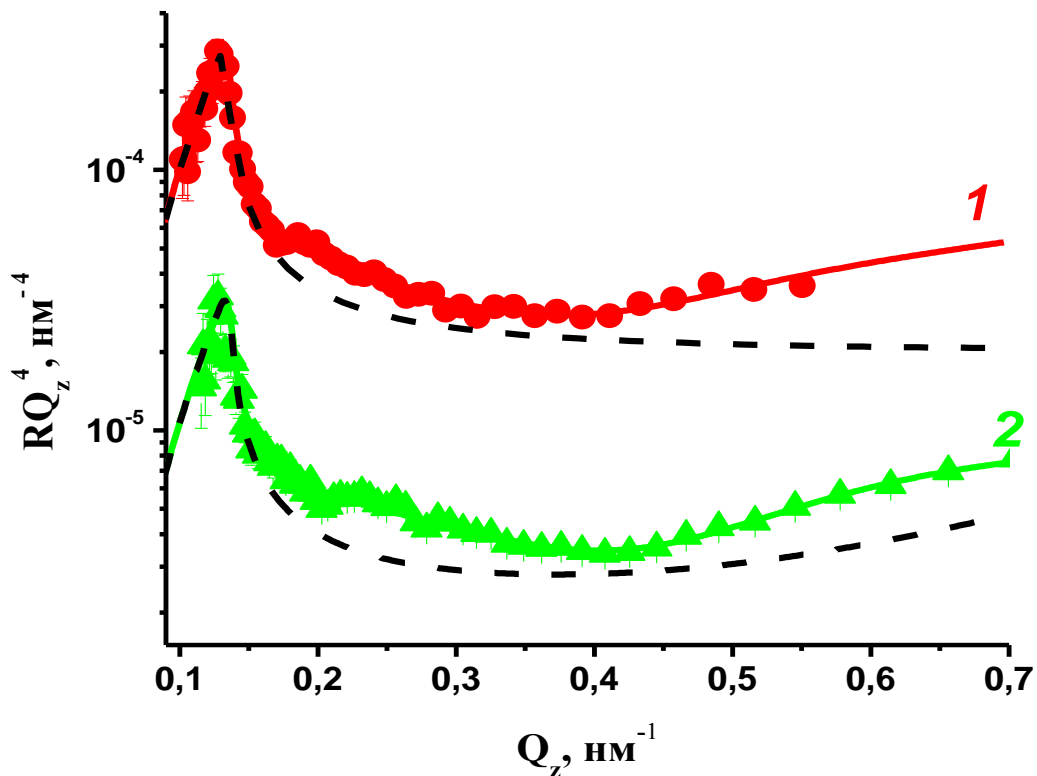


Рис.4.6. Експериментальні криві коефіцієнта відбиття (точки) та їх апроксимація (суцільні лінії) для водної МРС з концентрацією магнетиту: 2.1% (1) та концентрацією 3.9% (2); штрих-пунктирна крива відповідає закону Френеля. Криві для двох концентрацій МРС зміщені по осі коефіцієнта відбиття.

показують, що існує деяке утворення шару на границі з кремнієм внаслідок адсорбції частинок з МРС. Криві були оброблені в рамках формалізму Parrat [112] за допомогою програми Motofit [128]. Для досліджених магнітних рідин найкраща апроксимація була отримана з використанням двошарової моделі на кремнієвій підкладці з ефективною густиною довжини розсіяння. Відповідні глибинні профілі густини довжини розсіяння вздовж нормалі до поверхні наведені на рис.4.7. Отримані профілі схожі на ті, що виявлені для подібних МРС, які представлені в роботах [21,32]. Виявлені два шари з істотно різними густинами довжини розсіяння можна розглядати як два підрівні одного шару колоїдних частинок в моделі ядро-оболонка, які адсорбовані на кремнієвій підкладці. Ширина (~ 5 нм) першого підрівня і густина довжини розсіяння (~ 0 нм⁻²) в ньому близькі до відповідних параметрів оболонки з олеату натрію навколо магнетиту в МРС. У той час, як ширина другого підрівня пов'язана із середнім діаметром наночастинок

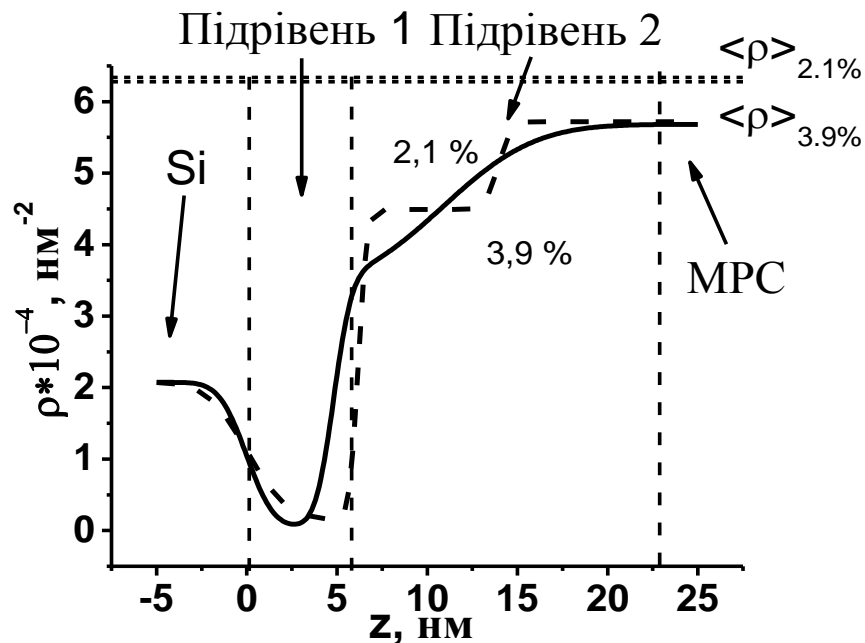


Рис. 4.7. Глибинні профілі густини довжини розсіяння для інтерфейсів кремній - водна МРС з концентрацією магнетиту: 2.1% (1) та концентрацією 3.9% (2)

магнетиту і складає $D \sim 5$ нм. Середнє значення густини довжини розсіяння нейтронів в цьому підрівні значно нижче, ніж у магнетиті ($\rho = 6,9 \times 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$) завдяки значному вмісту в ньому поверхнево-активної речовини. Встановлено концентраційну залежність заповнення адсорбційного шару. Для більш концентрованої магнітної рідини (3.85 об. %) в експерименті спостерігалися чіткіші границі між підрівнями. Даний факт можна інтерпретувати наступним чином: збільшення концентрації призводить до збільшення ступеня заповнення адсорбційного шару магнітними частинками.

Цей результат корелює з даними роботи [15], в якій для концентрованої МРС ($\varphi_m \sim 10\%$) спостерігалася багатошарова структура адсорбції. Слід зазначити, що важливим параметром є концентрація саме окремих магнітних частинок, а не агрегатів, так як адсорбуються переважно окремі наночастинки [21].

Для перевірки впливу концентрації магнітних частинок на процеси адсорбції на поверхні кремнію був взятий зразок органічної МРС з концентрацією $\varphi_m = 10\%$, а також зразок органічної МРС з концентрацією $\varphi_m = 5\%$. Експериментальні залежності коефіцієнта відбиття від вектора розсіяння разом з апроксимацією представлені на рис. 4.8. Відповідні профілі густини довжини розсіяння представлені на рис. 4.9. Як і у випадку водної МРС зі збільшенням концентрації спостерігається краще заповнення адсорбційного шару. Той факт, що ширина першого підрівня для 5% МРС менша, ніж для 10% МРС пояснюється неповним покриттям поверхні кремнію магнітними частинками. Формально це явище можна розглядати як проникнення розчинника в перший підрівень. Разом з тим, внаслідок значної різниці між густинами довжини розсіяння поверхнево-активної речовини, а саме олеїнової кислоти $\rho \sim 0 \text{ нм}^{-2}$ та розчинника, яким слугує D-бензол з $\rho = 5,6 \times 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$, ефективна ширина даного підрівня та густина довжини розсіяння менші за дійсні. Ефект проникнення розчинника в другий підрівень не так виражений, оскільки середнє значення густини довжини розсіяння

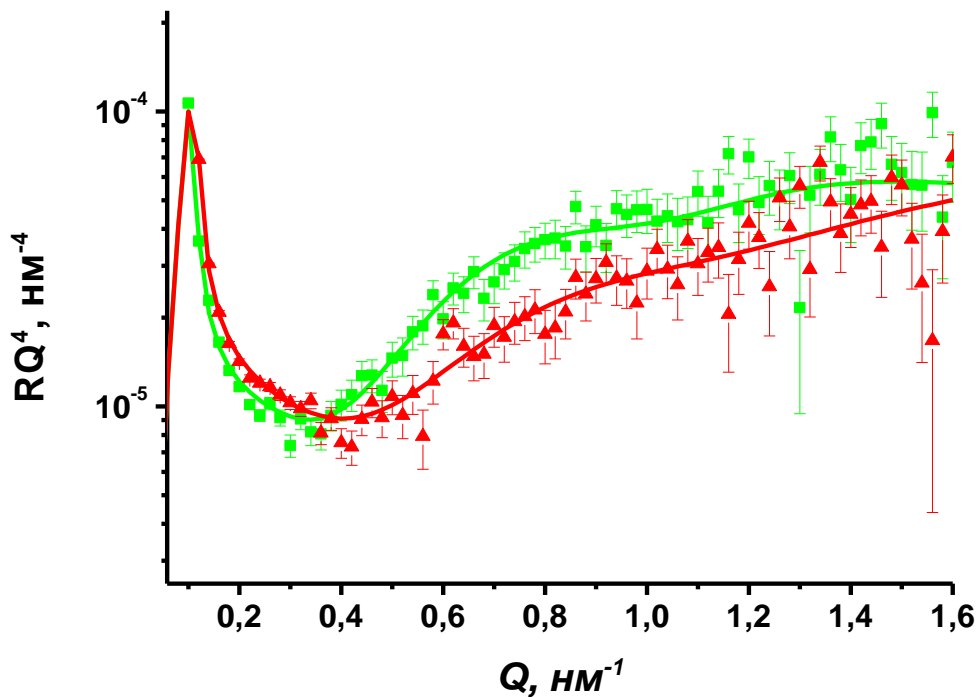


Рис. 4.8. Експериментальні криві коефіцієнта відбиття нейтронів (точки) та їх апроксимація (суцільні лінії) для органічної МРС з концентрацією 5% (▲) та концентрацією магнітних частинок 10% (■)

цього підрівня визначається як поверхнево-активною речовиною, так і магнетитом. Використовуючи рівняння 4.1 та знайдене значення середньої густини довжини розсіяння нейтронів для другого підрівня, можемо отримати концентрацію розчинника в ньому. Проведені розрахунки показали, що у випадку 5% ферофлюїду $\varphi_s = 14\%$, а для 10% ферофлюїду – $\varphi_s = 0\%$. Таким чином, для найбільш концентрованої МРС адсорбційний шар складається з упакованих колоїдних частинок з мінімальним проникненням розчинника, в той час як для розведеного зразка розчинник починає проникати через шар. Це також підтверджується значеннями середніх густин довжин розсіяння на значних відстанях від межі поділу. Зауважимо, що середня густина довжини розсіяння МРС на границі поділу для розведеного зразка ближче до об'ємної. При перерахунку в концентрацію магнітних

частинок в околі границі поділу отримаємо наступні значення $\varphi_m \sim 20\%$ для 5% МРС та $\varphi_m \sim 30\%$ для 10% МРС [21, 29, 37].

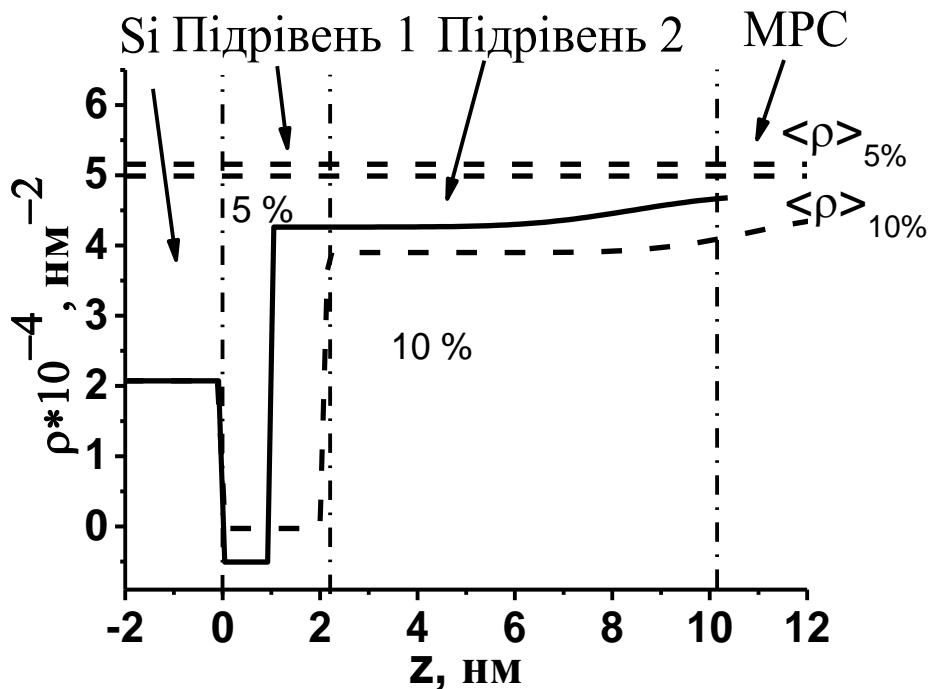


Рис. 4.9. Профіль густини довжини розсіяння для досліджених інтерфейсів

Аналіз проведених експериментів показує, що адсорбційні властивості полярних та неполярних магнітних рідинних систем подібні. Доведено, що збільшення концентрації магнітних частинок, як полярної, так і неполярної МРС, призводить до більшого заповнення адсорбційного шару. Наявність додаткових адсорбційних шарів, як це стверджується в роботі [15] не виявлено, що на нашу думку пов'язано з використанням у проведених експериментах більш стабільних МРС.

4.3. Зв'язок структури ферофлюїду в об'ємі рідинної системи з її структурою біля поверхні

У попередніх підрозділах мова йшла про адсорбцію поодиноких магнітних частинок на границі з кремнієм для водних магнітних рідин з

малою концентрацією та більш концентрованих органічних магнітних рідинних систем. Був зроблений висновок про формування лише одного чітко визначеного адсорбційного шару наночастинок на поверхні кремнію. Для висококонцентрованої водної МРС з використанням наномагнетиту, який покритий подвійним шаром олеату натрію у важкій воді з об'ємною часткою магнітного матеріалу $\varphi_m \sim 10\%$ було знайдено [15] формування на границі більш складних шаруватих структур.

Для того, аби вивчити вплив структури МРС на її адсорбційні властивості ми провели експерименти з нейтронної рефлектометрії для двох МРС. Перша – це водна МРС, яка виготовлена на основі важкої води з наночастинками наномагнетиту, що стабілізована подвійним шаром олеату натрію. Синтез водної магнітної рідини був проведений на основі реакції спільного осадження. МРС була синтезована в Інституті експериментальної фізики Словацької академії наук (м. Кошице, Словаччина). Для того, аби уникнути агрегації між частинками магнетиту, вони були покриті подвійним шаром олеата натрію $C_{17}H_{33}COONa$, при цьому масове співвідношення поверхнево-активна речовина-магнетит складало від 0.73 до 1). Об'ємна частка магнетиту в рідинній системі становить $\varphi_m = 0.8\%$, що встановлена за допомогою статичного аналізу намагніченості на СКВІД-магнітометрі.

Другий досліджуваний ферофлюїд був виготовлений з першого шляхом додавання в систему поліетиленгліколя. Раніше повідомлялося [130, 132], що додавання ПЕГ, за умови що співвідношення ПЕГ до маси магнетиту більше одиниці, може привести до суттєвої реорганізації структури водної МРС, а саме до утворення великих фрактальних агрегатів. Ці дослідження були стимульовані актуальністю застосування систем для біомедичних потреб, зокрема дана система використовується [6, 130] як прекурсор для ПЕГування, тобто модифікації покриття з використанням поліетиленгліколю з метою підвищення біосумісності. Для експерименту було вибрано ПЕГ з середньою молярною масою $M_w = 1000$ г/моль та масовим співвідношенням ПЕГ до магнетиту що дорівнює 1.5.

Об'ємна структура МРС досліджувалася за допомогою малокутового розсіяння нейтронів. Вимірювання були виконані на малокутовому інструменті Yellow Submarine на стаціонарному реакторі ВВР-М Будапештського нейтронного центру (м. Будапешт, Угорщина).

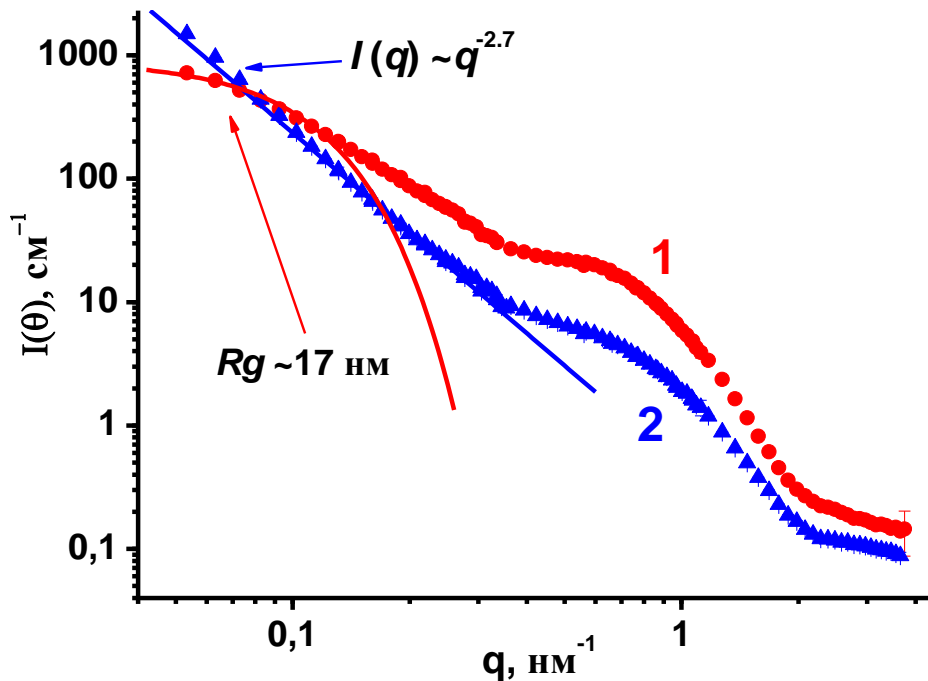


Рис. 4.10. Малокутове розсіяння нейтронів на водній магнітній рідинній системі на основі магнетиту, покритого подвійним шаром олеату натрію (1) та на водній МРС, модифікованою ПЕГ (2). Суцільні лінії відповідають залежностям в наближенні Гінье з параметром $R_g = 17$ нм і степеневим законом $\sim q^{-2.7}$

Експериментальні криві МКРН для двох видів водних МРС представлені на рис. 4.10. Оскільки досліджувані МРС синтезовані на важкій воді, то внесок в розсіяння нейтронів від ПАР є значним. Таким чином, широка смуга на кривих навколо $q \sim 0.7$ нм⁻¹ відповідає розсіянню на поверхнево-активній речовині, яка утворює стабілізуючу оболонку навколо частинок магнетиту, а також міцел в розчині. Як бачимо з рис. 4.10, криві 1 та 2 суттєво відрізняються при малих q . Розсіювання на немодифікованій

MPC відповідає розсіюванню від компактних частинок, що відображується в існуванні так званого Гін'є режиму при малих значеннях модуля вектору переданого імпульсу з радіусом інерції $Rg = 17$ нм. Ця величина перевищує очікувану для випадку окремих частинок, тому слід визнати, що в немодифікованій MPC існує певна частина компактних і структурно стабільних агрегатів. Відповідну Гін'є ділянку наведено на рис. 4.10. У водній MPC після модифікації ПЕГ ступінь агрегації збільшується, що впливає на криві малокутового розсіяння нейтронів так, що вони тяжіють за формою до тих, які спостерігаються для водних магнітних рідин з подвійною стеричною стабілізацією [95, 137, 138]. Зауважимо, що при низьких значеннях q розсіяння має степеневу поведінку $I(q) \sim q^{-2.7}$. Це вказує на фрактальний тип організації агрегатів з масовою фрактальною розмірністю $D = 2.7$ [139]. Як бачимо з аналізу рис. 4.10, режим Гін'є не спостерігається в початковій частині кривої. Це означає, що розмір агрегатів знаходиться за межами роздільної здатності. Проведена оцінка розмірів агрегатів L на основі мінімального вимірюваного значення q відповідно до правила $L = 2\pi/q$ дає $L \sim 130$ нм. Отримані результати добре збігаються з попередніми дослідженнями для аналогічних MPC [130, 132].

Експериментальні рефлектометричні криві були отримані на NREX рефлектометрі, який розташований на реакторі FRM-II (м. Гархінг, Німеччина). Виміри проводилися при кімнатній температурі. На рис. 4.11 представлено залежності коефіцієнта відбиття нейтронів від модуля вектора розсіяння для інтерфейсів: кремній - важка вода та двох інтерфейсів кремній - MPC. Слід зазначити, що в даних експериментах у доповненні до дзеркального відбиття для обох досліджених зразків ферофлюїдів було виявлено суттєве недзеркальне (дифузне) розсіяння, яке є наслідком малокутового розсіяння на наночастинках та їх агрегатах. Дифузне розсіювання дає також додатковий внесок в канал дзеркального відбиття. Це свідчить про те, що для досліджуваних MPC агрегати присутні в зоні, яка

розташована близько до поверхні кремнію. Дифузний фон розсіювання від даних систем враховували відповідно до процедури, що описана в [32].

Знайдені криві коефіцієнта відбиття, наведені на рис. 4.11. не свідчать про існування будь-яких ефектів упорядкування на границі поділу, як це спостерігалось в роботі [15]. Рефлектометричні криві для важкої води та для модифікованої ПЕГ системи добре описуються відомим законом Френеля,

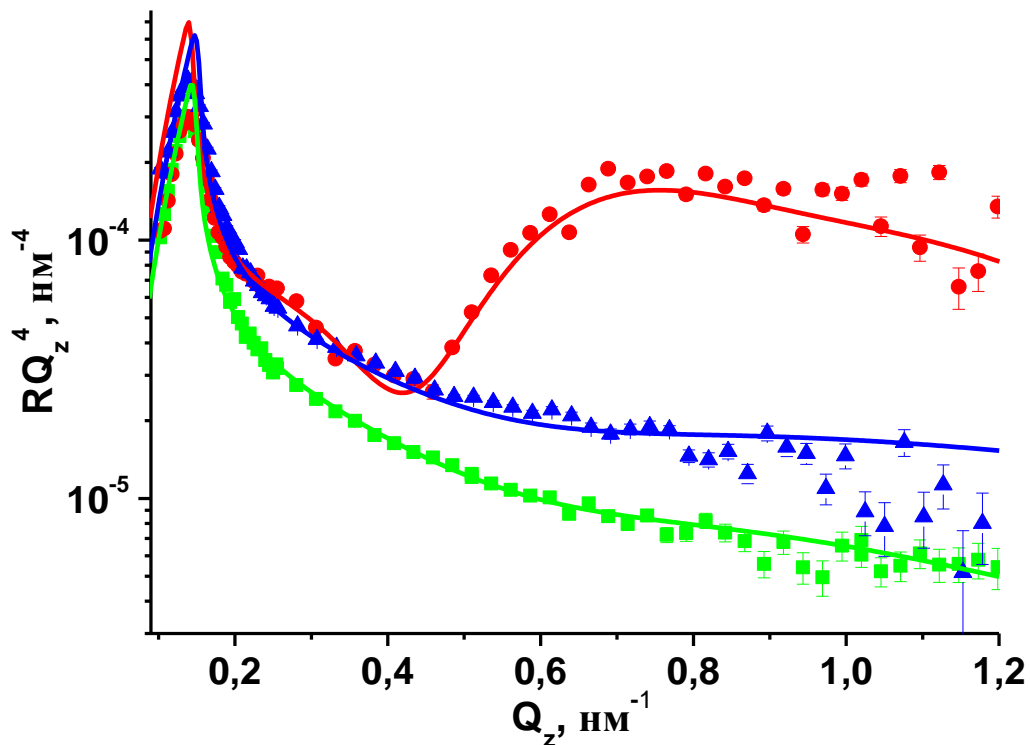


Рис. 4.11. Експериментальні рефлектометричні криві (точки) разом з їх апроксимацією (суцільні лінії) для D_2O (\blacksquare), для немодифікованої водної MPC (\bullet) та ПЕГ-модифікованої MPC (\blacktriangle)

тобто за допомогою моделі двох нескінченних однорідних середовищ. Це означає, що не існує адсорбції на поверхню кремнію з модифікованого поліетиленгліколем ферофлюїду. Відхилення кривих коефіцієнта відбиття для початкової водної MPC від закону Френеля вказує на формування деякого шару на границі поділу внаслідок адсорбції наночастинок. Отриману залежність обробляли в рамках формалізму Паррата [112]. Найкраща апроксимація, яка відповідає суцільним лініям на рис. 4.11, була отримана з

використанням двошарової моделі на кремнієвій підкладці. Відповідні профілі густини довжини розсіяння наведені на рис. 4.12, де вони порівнюються з середнім розрахованим значенням густини довжини розсіяння нейтронів для немодифікованої МРС. Виявлені два шари з істотно різними густинами довжини розсіяння нейтронів можна розглядати як два підрівні одного шару наночастинок в моделі ядро-оболонка, адсорбованих на кремнієвій підкладці, що схематично показано на рис. 4.13 та рис. 4.14. Ширина першого підрівня $L \sim 4$ нм та густина довжини розсіяння $\rho \sim 0$ нм⁻² близькі до відповідних параметрів оболонки поверхнево-активної речовини олеату натрію навколо магнетиту, в той час як ширина другого підрівня добре співпадає з середнім діаметром наночастинок магнетиту і дорівнює $d \sim 8$ нм. Середня густина довжини розсіяння цього підрівня значно нижча, ніж у магнетиту завдяки значному вмісту поверхнево-активної речовини в ньому. Слід зазначити, що формування такого шару відбувається аналогічно до попередньо описаного.

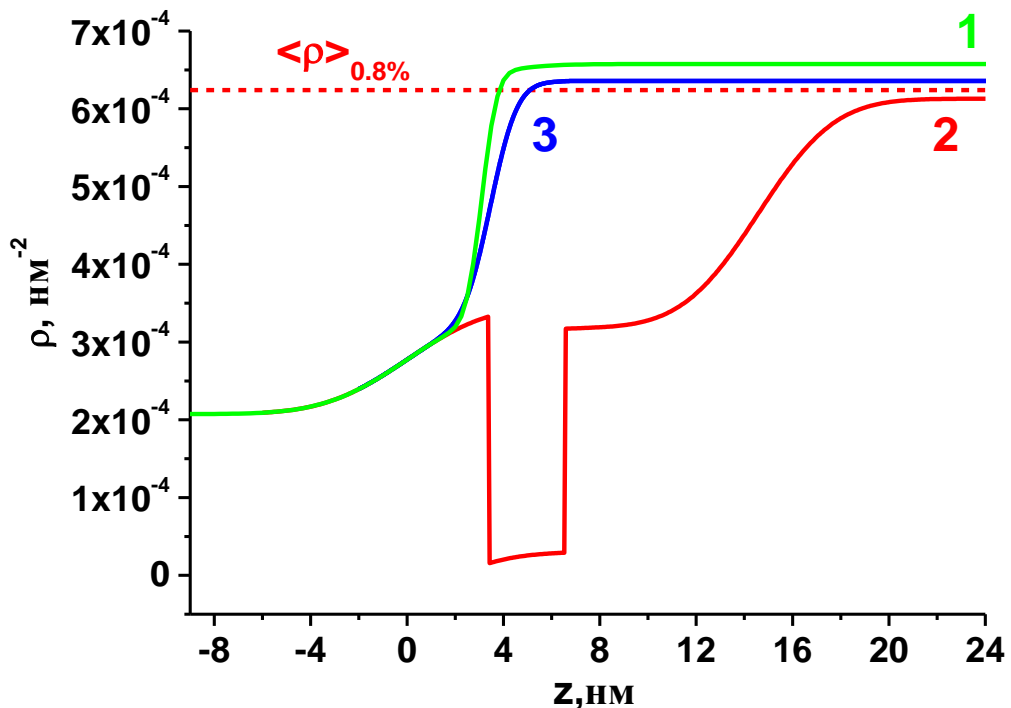


Рис.4.12. Профілі густини довжини розсіяння для трьох досліджуваних інтерфейсів: 1 - кремній - D₂O, 2 - кремній - немодифікована водна МРС, 3 - кремній - ПЕГ-модифікована МРС

Подібний шар магнітних наночастинок спостерігався і у водній МРС, яка була створена магнітними частинками з середнім діаметром 11 нм, що оточені оболонкою карбонової кислоти товщиною 4 нм і з об'ємною часткою магнетиту 5% [107]. Різниця в значеннях експериментально знайденої густини довжини розсіяння на значній відстані від границі поділу та розрахованої для об'єму МРС є наслідком різниці в розподілі частинок поблизу границі поділу та в середині об'єму МРС. Менші експериментальні значення густини довжини розсіяння на границі поділу по відношенню до розрахованих свідчать про те, що в даній області відносна частка поверхнево-активної речовини вища, що пояснюється адсорбційними властивостями кремнієвої підкладки.

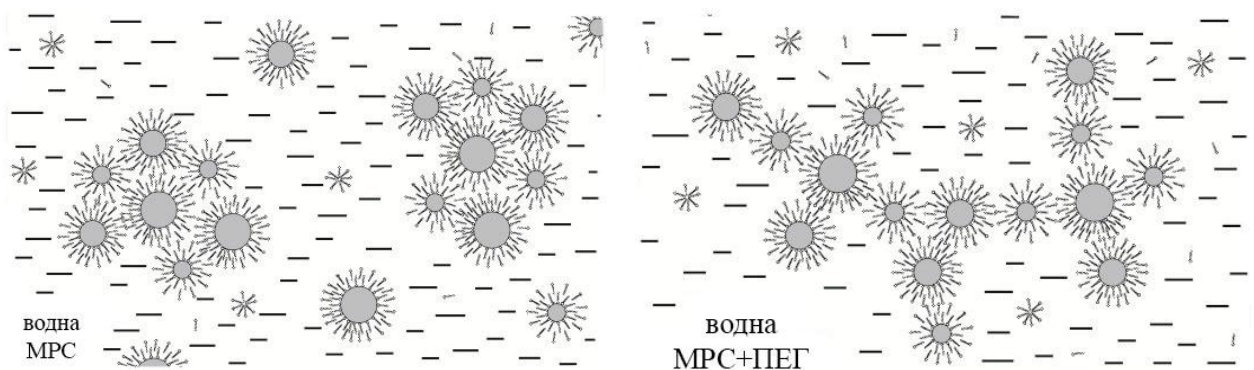


Рис. 4.13. Об'ємна структура немодифікованих та модифікованих ферофлюїдів за даними малокутового розсіяння нейтронів

На рис. 4.13 зображено об'ємну структуру немодифікованої магнітної системи на основі води та об'ємну структуру її модифікації, що проведена за допомогою ПЕГ, отримана за допомогою малокутового розсіяння нейтронів. Як бачимо в немодифікованому варіанті існують як поодинокі наночастинок, так і їх агрегати.

На рис. 4.14 зображено структуру немодифікованої магнітної системи на основі води та її структуру у випадку її модифікації полі етиленгліколем, отримана за допомогою нейтронної рефлектометрії. Як бачимо на границі ферофлюїд-кремній у випадку не модифікованої магнітної рідинної системи

існує адсорбційний шар, який складається з окремих наночастинок, в той час як у випадку модифікованої цієї магнітної рідинної системи цей шар відсутній.

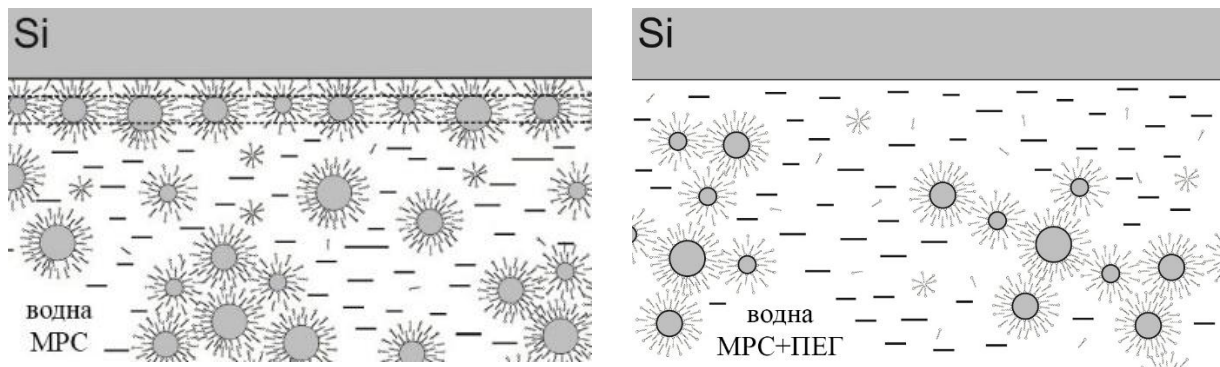


Рис. 4.14. Структура немодифікованих та модифікованих ферофлюїдів на границі поділу за даними нейтронної рефлектометрії

З порівняння структури в об'ємі та на інтерфейсах тверде тіло - рідинна система можна зробити висновок про чітку кореляцію між об'ємною структурою МРС і адсорбційними властивостями інтерфейсу. Таким чином, взаємодія між гідрофільним шаром оксиду кремнію на поверхні кремнію і поодинокими наночастинками водної МРС призводить до утворення одного адсорбційного шару магнітних наночастинок. Після модифікації досліджуваної магнітної рідинної системи поліетиленгліколем вказаний адсорбційний шар відсутній. Цей факт пояснюється тим, що в модифікованій МРС у порівнянні з немодифікованою МРС всі частинки агрегують і утворюють новий вид розвинених кластерів. При чому процес агрегації захоплює всі вільні частинки, відсутність яких стримує формування адсорбційного шару [19, 30, 31, 35].

4.4. Залежність адсорбційних властивостей ферофлюїдів від властивостей магнітних наночастинок у них

У попередніх дослідженнях ми використовували ферофлюїди, магнітні властивості яких задавалися наночастинками магнетиту. Для аналізу впливу

магнітної компоненти рідинної системи на її адсорбційні властивості була досліджена МРС, виготовлена на основі H_2O з наночастинками фериту кобальту, які були оточені стабілізаційним шаром, що складався з лауринової кислоти та натрій н-додecilсульфату з концентрацією наночастинок $\varphi_m \sim 3\%$. Цей ферофлюїд був виготовлений в Інституті технічної хімії (м. Перм, РФ) [140, 141] шляхом співосадження $Fe(OH)_3$ та $Co(OH)_2$. Далі магнітні наночастинки покривали шаром лауринової кислоти, а потім шаром натрій н-додecilсульфату.

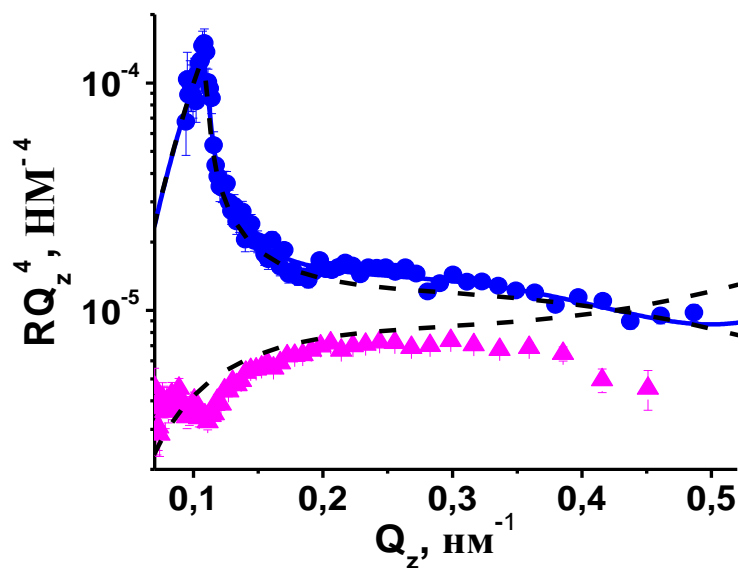


Рис. 4.15. Експериментальні рефлектометричні криві (точки) та їх апроксимації (суцільні лінії) для водної МРС до розведення системи за допомогою D_2O (▲) та після розведення (●). Пунктирна лінія відповідає закону Френеля

Експериментальні результати, разом з кращими їх апроксимаціями, представлені на рис. 4.15 у порівнянні з кривими Френеля. Досліджений ферофлюїд був виготовлений на легкій воді, тому густина довжини розсіяння нейтронів на цій системі $\rho \sim -0,52 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ була меншою, ніж на кремнію $\rho = 2,07 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$. При цьому повне відбиття нейтронів відсутнє (див. рис. 4.15). Відмінність отриманої рефлектометричної кривої від розрахованої

за законом Френеля свідчить про додаткову структурну організацію в рідинній системі. Разом з тим, високий фон від зразка та незначний контраст між розчинником та стабілізаційною оболонкою не дозволили визначити цю структурну особливість. Для дослідження адсорбції у згаданій системі використовувався аналіз коефіцієнту відбиття для рідини після додавання до легководної MPC важкої води, $\sim 50\%$. При такому контрасті існує дійсний критичний вектор розсіяння (див рис. 4.15), який був використаний для знаходження об'ємної густини довжини розсіяння нейтронів. Глибинний профіль густини довжини розсіяння, що найбільше відповідає експериментальним рефлектометричним даним наведено на рис. 4.16. Для апроксимації досліджень була використана двошарова модель. У цьому експерименті було отримано перший підрівень, що складається з поверхнево-активної речовини, який має розмір $d \approx 2$ нм. Товщина другого підрівня становила $d \approx 8$ нм. Він мав велику шорсткість ~ 3 нм, а густина довжини розсіяння нейтронів становила $\rho \approx 2.5 \text{ нм}^{-2}$. Отриманий результат має зв'язок

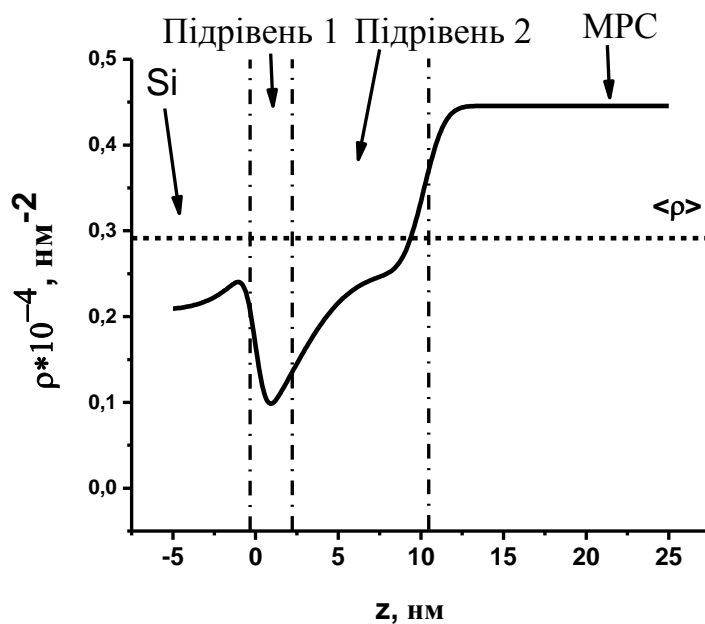


Рис. 4.16. Профіль довжини густини розсіяння нейтронів на границі твердий кремній-магнітна рідинна система, що створена на основі води з наночастинками фериту кобальта, які вкриті стабілізаційним шаром лауринової кислоти, а потім шаром найтрій н-додецилсульфату

з об'ємною структурою [142]. Магнітні наночастинки дійсно мають еліпсоїдну форму з середнім розміром $d \approx 8$ нм. Що стосується шорсткості другого підрівня, то вона може бути пояснена розорієнтуванням наночастинок-еліпсоїдів.

Як бачимо з рис. 4.16 структурна організація досліджуваної МРС на границі поділу з кремнієм подібна до структурної організації для МРС з магнітною компонентою – магнетитом. Така подібність дозволяє зробити висновок, що адсорбційні властивості для різних магнітних систем подібні, якщо деякі із них мають магнітну складову, але при цьому збережені всі інші властивості МРС [19].

4.5. Вплив типу стабілізації магнітних рідинних систем на їх адсорбційні властивості

Розглянемо три магнітні рідинні системи з різною стабілізацією, при чому нехай в першій рідинній системі магнітні наночастинки окутані подвійним стабілізаційним шаром з олеату натрію. Друга - має подвійний стабілізаційний шар, але на відміну від першої МРС з олеату натрію складається тільки перший шар, а другий складається з олеїнової кислоти. Третя МРС має іонний тип стабілізації. Як магнітний компонент у всіх трьох МРС використовувався магнетит.

Всі магнітні рідинні системи синтезовані в Інституті експериментальної фізики Словацької академії наук (м. Кошице, Словаччина). Системи з стеричною стабілізацією виготовлені відповідно до методики, яка описана в [132], а система з іонною стабілізацією згідно з методикою, описаною в [143]. Рідинні системи виготовлялись на важкій воді. Концентрація D_2O в зразку з олеїновою кислотою становить $\sim 50\%$. Концентрація магнітних частинок для всіх систем становила $\sim 1\%$.

Для вказаних МРС був проведений рефлектометричний експеримент для дослідження їх структури на границі поділу з твердим тілом. Дані представлені на рис. 4.17. Апроксимація проводилась з використанням двошарової моделі для стеричної стабілізованої оболонки та одношарової моделі у випадку іонної стабілізації. Отримані внаслідок апроксимації експериментальних даних глибинні профілі густини довжини розсіяння нейтронів представлені на рис. 4.18.

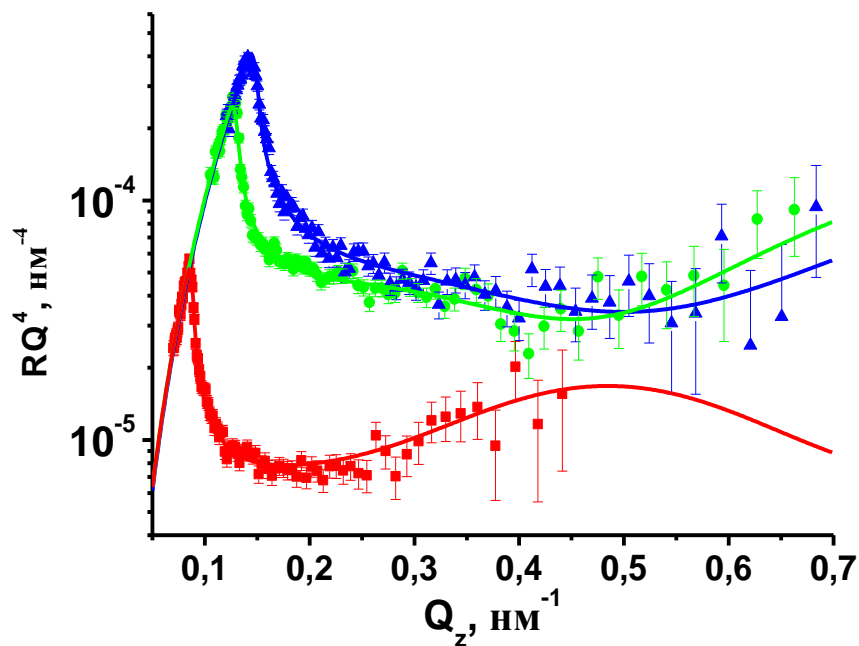


Рис. 4.17. Експериментальні рефлектометричні криві (точки) та їх апроксимація (лінії) для водної МРС, відповідно зі стабілізацією: іонною (трикутники), подвійним шаром олеату натрію (кружечки) та шаром олеату натрію з шаром олеїнової кислоти (квадрати)

Для магнітних рідинних систем зі стеричною стабілізацією спостерігається подібна до попередніх результатів структурна організація. Для рідинної системи з оболонкою з олеату натрію маємо два шари. Перший шар з густиною довжини розсіяння $\rho = 0.26 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$ та шириною $d = 5.8 \text{ нм}$. Цей шар відповідає шару ПАР з проникненням розчинника. Так як рідинна система має малу концентрацію ПАР, то адсорбційний шар покриває не всю

поверхню. Це і підтверджують знайдені внаслідок апроксимації параметри другого шару, що є незаповненим шаром наночастинок, ширина якого $d = 6.2$ нм, а густина довжини розсіяння нейтронів в ньому $\rho = 3.81 \cdot 10^{-4}$ нм⁻².

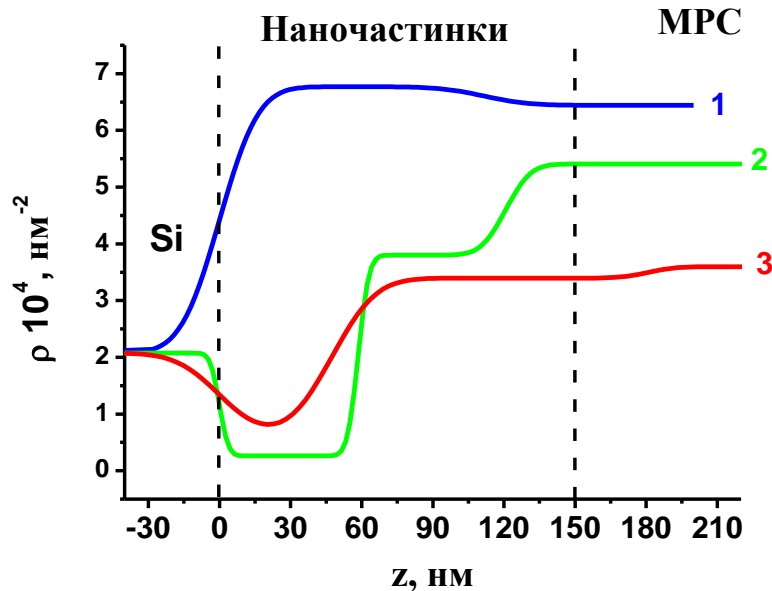


Рис. 4.18. Профілі густини довжини розсіяння для систем, зі стабілізацією: 1 - іонною, 2 - подвійним шаром олеату натрію, 3 - шаром олеату натрію та шаром олеїнової кислоти

Для магнітної рідинної системи, подвійним стабілізуючим шаром якої є шар олеату натрію та шар олеїнової кислоти, маємо більш чіткий адсорбційний шар наночастинок. Ширина цього шару дорівнює $d = 13$ нм, а густина довжини розсіяння нейтронів $\rho = 3,4 \cdot 10^{-4}$ нм⁻². Експеримент показує, що за меншої концентрації вільних молекул ПАР перший шар має більшу густину довжини розсіяння аніж розрахованої для ПАР (див. рис. 4.18). Це свідчить про більшу ступінь проникнення розчинника в перший шар.

Для магнітної рідинної системи з іонною стабілізацією було знайдено адсорбцію частинок магнетиту на поверхні кремнію. В даному випадку навколо магнетиту стабілізаційна оболонка не існує, тому на кремній адсорбуються магнітні наночастинок. За даними нейтронного експерименту густина довжини розсіяння нейтронів в адсорбційному шарі збігається з

розрахованою густиною довжини розсіяння в магнетиті. З цього випливає, що при іонній стабілізації адсорбційний шар повністю заповнений частинками магнетиту. Оцінка товщини шару в цьому випадку складає 10 нм і збігається із середнім розміром наночастинок магнетиту [144], з чого випливає висновок про адсорбцію єдиного шару магнітних наночастинок.

Отримані дані для МРС з різним типом стабілізації дозволяють говорити про певну подібність в організації магнітних частинок на границі з кремнієм. У всіх трьох випадках отримуємо єдиний адсорбційний шар. Разом з тим, зміну параметрів шару, що адсорбується, не можна зв'язати з використанням того, чи іншого типу стабілізації, так як при зміні характеру стабілізації змінюється і структурна організація частинок у об'ємі [23, 28].

ВИСНОВКИ

1. Методами нейтронної та рентгенівської рефлектометрії досліджена структура адсорбційних наночарів на границях поділу магнітної рідинної системи з кремнієм та з повітрям. З аналізу рефлектометричних даних отримані довжини густин розсіяння нейтронів та інші характеристики інтерфейсу.
2. Знайдено, що на границі поділу з кремнієм як полярних, так і неполярних ферофлюїдів утворюється моношар, який складається з поодиноких магнітних наночастинок. Агрегати, які в цей час знаходяться в об'ємі магнітної рідинної системи, на границі поділу не спостерігаються.
3. Досліджено вплив концентрації магнітних наночастинок в магнітних рідинних системах на характеристики адсорбційного шару на границі поділу ферофлюїд-тверде тіло. Показано, що збільшення концентрації магнітних наночастинок в об'ємі як полярних, так і неполярних ферофлюїдів аж до границі їх стабільності приводить до збільшення щільності їх адсорбційного шару.
4. Досліджено вплив зовнішнього магнітного поля на самоорганізацію наночастинок на границі поділу ферофлюїд-кремній. Доведено, що за концентрації наночастинок 0.8 об. % в магнітних рідинних системах вплив зовнішнього магнітного поля до 500 ерстед на структуру адсорбційного шару на поверхні кремнію відсутній.
5. Методами нейтронної рефлектометрії та малокутового розсіяння нейтронів показано, що модифікація магнітних рідинних систем за допомогою поліетиленгліколю приводить до утворення в об'ємі ферофлюїдів розгалужених агрегатів з фрактальною розмірністю 2.7, в той час як на границі поділу цих систем з кремнієм адсорбційний шар не утворюється.
6. Досліджено вплив хімічного складу магнітних наночастинок на адсорбцію на границі поділу ферофлюїду з кремнієм. Доведено, що зміна

хімічного складу магнітних наночастинок при збереженні інших характеристик магнітної рідинної системи не змінює їх адсорбційні властивості.

7. Досліджено вплив типу стабілізації ферофлюїду на інтерфейс ферофлюїд-тверде тіло. Показано, що для різних типів стабілізації магнітних рідинних систем існує певна подібність в організації магнітних частинок на границі з кремнієм.

8. Знайдена шарувата структура, що утворена магнітними частинками, з періодом 4 нм на границі поділу ферофлюїдів з повітрям, яка пов'язана з випаровуванням рідинної основи магнітної системи.

9. Показано, що зміна структури приповерхневого шару на границі магнітної рідинної системи з повітрям, яка відбувається під дією прикладеного магнітного поля, залежить від концентрації магнітних частинок у ферофлюїді.

10. Знайдено, що вплив магнітного поля, яке прикладене перпендикулярно до поверхні ферофлюїду, на інтерфейс магнітна рідинна система-повітря більш суттєвий, ніж при паралельній орієнтації поля.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] I. I. Адаменко and Л. А. Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМІ, Київ, 2006).
- [2] С. Такетоми and С. Тикадзуми, *Магнитные Жидкости* (Мир, Москва, 1993).
- [3] D. Bica, I. Bica, and G. Butnaru, *Rev. Chim.* **46**, 719 (1995).
- [4] N. A. Brusentsov, L. V Nikitin, T. N. Brusentsova, A. A. Kuznetsov, F. S. Bayburtskiy, L. I. Shumakov, and N. Y. Jurchenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 378 (2002).
- [5] E. Duguet, S. Vasseur, S. Mornet, and J.-M. Devoisselle, *Nanomedicine* **1**, 157 (2006).
- [6] A. Hajdú, E. Tombácz, E. Illés, D. Bica, and L. Vékás, in *Colloids Nano-Biotechnol.* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2008), pp. 29–37.
- [7] P. R. Stauffer, *Int. J. Hyperth.* **21**, 731 (2005).
- [8] M. V. Avdeev, B. Mucha, K. Lamszus, L. Vékás, V. M. Garamus, A. V. Feoktystov, O. Marinica, R. Turcu, and R. Willumeit, *Langmuir* **26**, 8503 (2010).
- [9] C. Sun, J. Lee, and M. Zhang, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1252 (2008).
- [10] С. П. Губин, Г. Б. Кашкаров, Г. Б. Хомутов, and Г. Ю. Юрков, *Успехи Химии* **74**, 539 (2005).
- [11] B. M. Berkovskii and V. G. Bashtovoy, *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Begell House, Wallingford, 1996).
- [12] C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto, *Brazilian J. Phys.* **35**, 718 (2005).
- [13] K. Shimada, S. Shuchi, H. Kanno, Y. Wu, and S. Kamiyama, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 9 (2005).
- [14] G. Fragneto-Cusani, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 4973 (2001).
- [15] A. Vorobiev, J. Major, H. Dosch, G. Gordeev, and D. Orlova, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 31 (2004).
- [16] E. M. Lee, R. K. Thomas, and A. R. Rennie, *Eur. Lett.* **13**, 135 (1990).
- [17] J. Penfold, R. K. Thomas, Z. X. Li, R. K. Thomas, E. J. Staples, I. Tucker,

- and J. Penfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2648 (2002).
- [18] R. K. Thomas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 391 (2004).
- [19] M. Kubovcikova, I. V. Gapon, V. Zavisova, M. Koneracka, V. I. Petrenko, O. Soltwedel, L. Almasy, M. V. Avdeev, and P. Kopcansky, *J. Magn. Magn. Mater.* **427**, 67 (2017).
- [20] I. V. Gapon, V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, L. A. Bulavin, Y. N. Khaydukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, I. Antal, and P. Kopcansky, *J. Surf. Investig.* **9**, 320 (2015).
- [21] M. V. Avdeev, V. I. Petrenko, I. V. Gapon, L. A. Bulavin, A. A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoiiu, L. Vekas, V. Zavisova, and P. Kopcansky, *Appl. Surf. Sci.* **352**, 49 (2015).
- [22] М. В. Авдеев, А. В. Петренко, В. И. Феоктистов, И. В. Гапон, В. Л. Аксенов, Л. Векаш, and П. Копчанский, *Укр. Физ. Журн.* **60**, 728 (2015).
- [23] I. V. Gapon, V. I. Petrenko, L. A. Bulavin, A. A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoiiu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Kopcansky, and M. V. Avdeev, in *III Intern. Conf. «Small Angle Neutron Scatt.* (Dubna, Russia, 2016), p. 100.
- [24] I. V. Gapon, V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, L. A. Bulavin, Y. N. Khaedukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, and P. Kopcansky, in *Intern. Conf. «Physics Liq. Matter Mod. Probl. (PLMMP-2016)»* (Kyiv, Ukraine, 2016), p. 163.
- [25] И. В. Гапон, В. И. Петренко, М. В. Авдеев, and Л. А. Булавин, in *50-Я Школа ПИЯФ По Физике Конденсированного Состояния* (Санкт-Петербург, РФ, 2016), p. 26.
- [26] I. V. Gapon, M. V. Avdeev, V. I. Petrenko, L. A. Bulavin, A. A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoiiu, L. Vekas, V. Zavisova, and P. Kopcansky, in *B. Abstr. «Multifunctional Nanoparticles, Magn. Control. Fluids, Complex Flows, Eng. Biomed. Appl.* (Timisoara, Romania, 2015), p. 11.
- [27] I. V. Gapon, V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, L. A. Bulavin, O. Soltwedel, M. Balasoiiu, L. Vekas, V. Zavisova, and P. Kopcansky, in *B. Abstr. Work. Condens. Matter Res. by Means Neutron Scatt. Methods* (Constanta, Romania, 2015), p. 22.

- [28] M. V. Avdeev, I. V. Gapon, V. I. Petrenko, L. A. Bulavin, O. V. Tomchuk, A. V. Nagornyi, and V. I. Bodnarchuk, in *15th Int. Balk. Work. Appl. Phys.* (Constanta, Romania, 2015), p. 53.
- [29] И. В. Гапон, in *XIX Междунар. Научная Конференция Молодых Ученых И Специалистов К 100-Летию Ф.Л. Шапиро* (Дубна, РФ, 2015), p. 86.
- [30] И. В. Гапон, В. И. Петренко, Л. А. Булавин, and М. В. Авдеев, in *XLIX Школа ПИЯФ По Физике Конденсированного Состояния* (Санкт-Петербург, РФ, 2015), p. 21.
- [31] I. V. Gapon, P. Korcansky, O. Soltwedel, M. V. Avdeev, L. A. Bulavin, and V. I. Petrenko, in *Int. Conf. Condens. Matter Res. IBR-2* (Dubna, Russia, 2015), p. 127.
- [32] I. V. Gapon, V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, L. A. Bulavin, Y. N. Khaydukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, and P. Korcansky, in *B. Abstr. Cent. Eur. Train. Sch. Neutron Tech. 2014* (Budapest, Hungary, 2014), p. 6.
- [33] I. V. Gapon, L. A. Bulavin, V. I. Petrenko, P. Korcansky, O. Soltwedel, and M. V. Avdeev, in *Intern. Conf. Condens. Matter Res. IBR-2* (Dubna, Russia, 2014), p. 15.
- [34] И. В. Гапон, in *XVIII Междунар. Научная Конференция Молодых Ученых И Специалистов К 105-Летию Н.Н. Боголюбова* (Дубна, РФ, 2014), p. 74.
- [35] I. V. Gapon, L. A. Bulavin, M. V. Avdeev, V. I. Petrenko, P. Korcansky, M. Koneracka, V. Zavisova, and V. L. Aksenov, in *B. Abstr. BIOFC 2013* (Kosice, Slovakia, 2013), p. 12.
- [36] И. В. Гапон, М. В. Авдеев, Л. А. Булавин, В. И. Петренко, А. В. Нагорный, L. Vecas, А. А. Воробьев, and В. Л. Аксенов, in *XLVII Школа ПИЯФ По Физике Конденсированного Состояния* (Санкт-Петербург, РФ, 2013), p. 108.
- [37] I. V. Gapon, V. I. Petrenko, L. A. Bulavin, M. Balasoiu, M. Kubovcikova, V. Zavisova, M. Koneracka, P. Korcansky, H. Chiriac, and M. V. Avdeev, *J. Phys. Conf. Ser.* **848**, 12015 (2017).

- [38] В. Е. Фертман, *Магнитные Жидкости* (Вышэйшая школа, Минск, 1988).
- [39] M. Boncheva and G. M. Whitesides, *MRS Bull.* **30**, 736 (2005).
- [40] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. a. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama, *Nature* **361**, 26 (1993).
- [41] P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, *Langmuir* **10**, 23 (1994).
- [42] W. M. Gelbart, R. P. Sear, J. R. Heath, and S. Chaney, *Faraday Discuss.* **112**, 299 (1999).
- [43] G. Yosef and E. Rabani, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20965 (2006).
- [44] L. Motte, F. Billoudet, D. Thiaudiere, A. Naudon, and M. P. Pileni, *J. Phys. III* **7**, 517 (1997).
- [45] S. Harfenist, Z. Wang, R. L. Whetten, I. Vezmar, and M. M. Alvarez, *Adv. Mater.* **9**, 817 (1997).
- [46] S. W. Chung, D. S. Ginger, M. W. Morales, Z. Zhang, V. Chandrasekhar, M. A. Ratner, and C. A. Mirkin, *Small* **1**, 64 (2005).
- [47] S. Liu, R. Maoz, and J. Sagiv, *Nano Lett.* **4**, 845 (2004).
- [48] J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **13**, 3196 (2001).
- [49] H. X. He, H. Zhang, Q. G. Li, T. Zhu, S. F. Y. Li, and Z. F. Liu, *Langmuir* **16**, 3846 (2000).
- [50] X.-M. Li, J. Huskens, and D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.* **14**, 2954 (2004).
- [51] H. M. Saavedra, T. J. Mullen, P. Zhang, P. Manandhar, K.-S. Chen, K. Aledealat, D. Nyamjav, S. Rozhok, and R. C. Holz, *Nanotechnology* **14**, 1113 (2003).
- [52] S. Onclin, B. J. Ravoo, and D. N. Reinhoudt, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 6282 (2005).
- [53] H. Ma, M. T. Zin, M. H. Zareie, M.-S. Kang, S.-H. Kang, K.-S. Kim, B. W. Reed, C. T. Behar, M. Sarikaya, and A. K.-Y. Jen, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 2549 (2007).
- [54] S. Onclin, B. J. Ravoo, and D. N. Reinhoudt, *Angew. Chemie* **117**, 6438 (2005).

- [55] Frank L. Leibowitz, Wenxia Zheng, and Mathew M. Maye, and C.-J. Zhong, *Anal.Chem.* **71**, 5076 (1999).
- [56] N. C. Seeman, *Trends Biotechnol.* **17**, 437 (1999).
- [57] J. Sharma, R. Chhabra, Y. Liu, Y. Ke, and H. Yan, *Angew. Chemie* **118**, 744 (2006).
- [58] J. Sharma, R. Chhabra, Y. Liu, Y. Ke, and H. Yan, *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 730 (2006).
- [59] F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Möhwald, *Science* (80-.). **282**, 1111 (1998).
- [60] J. D. Hong, K. Lowack, J. Schmitt, G. Decher, and J. Gutenberg-universit, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **102**, 98 (1993).
- [61] S. Watanabe and S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8855 (1994).
- [62] N. A. Kotov, I. Dekany, and J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **99**, 13065 (1995).
- [63] F. Caruso and M. Helmuth, *Langmuir* **15**, 8276 (1999).
- [64] T. Sennerfors, G. Bogdanovic, and F. Tiberg, *Langmuir* **18**, 6410 (2002).
- [65] H. Mattoussi, M. F. Rubner, F. Zhou, J. Kumar, S. K. Tripathy, and L. Y. Chiang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1540 (2000).
- [66] D. S. Koktysh, X. Liang, B.-G. Yun, I. Pastoriza-Santos, R. L. Matts, M. Giersig, C. Serra-Rodríguez, L. M. Liz-Marzán, and N. A. Kotov, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 255 (2002).
- [67] N. Gaponik, I. L. Radtchenko, M. R. Gerstenberger, Y. A. Fedutik, G. B. Sukhorukov, and A. L. Rogach, *Nano Lett.* **3**, 369 (2003).
- [68] S. W. Keller, H.-N. Kim, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8817 (1994).
- [69] K. M. Lenahan, Y.-X. Wang, Y. Liu, R. O. Claus, J. R. Heflin, D. Marciu, and C. Figura, *Adv. Mater.* **10**, 853 (1998).
- [70] A. Mamedov, J. Ostrander, F. Aliev, and N. A. Kotov, *Langmuir* **16**, 3941 (2000).
- [71] S. T. Dubas, T. R. Farhat, and J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5368 (2001).
- [72] D. Lacoste and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. E* **64**, 41506 (2001).

- [73] Y. Chushkin, L. Chitu, S. Luby, E. Majkova, A. Satka, V. Holy, J. Ivan, M. Giersig, M. Hilgendorff, T. Metzger, and O. Kononov, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **877E**, S618 (2005).
- [74] P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, *Langmuir* **21**, 50 (2004).
- [75] Y. Lin, H. Skaff, T. Emrick, A. D. Dinsmore, and T. P. Russell, *Science* (80-.). **299**, 226 (2003).
- [76] I. W. Hamley, *Nanotechnology* **14**, R39 (2003).
- [77] S.-W. Chung, G. Markovich, and J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **102**, 6685 (1998).
- [78] H. Masuda and K. Fukuda, *Science* (80-.). **268**, 1466 (1995).
- [79] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature* **361**, 333 (1993).
- [80] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. B. Murray, A. V. T. and, and P. Král*, *Nano Lett.* **7**, 1213 (2007).
- [81] Z. Tang, Y. Wang, K. Sun, and N. A. Kotov, *Adv. Mater.* **17**, 358 (2005).
- [82] K.-S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, and C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7140 (2005).
- [83] G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsch, and F. Stellacci, *Science* (80-.). **315**, 358 (2007).
- [84] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, and D. J. Schiffrin, *Nature* **396**, 444 (1998).
- [85] M. Avdeev, M. Balasoiu, G. Torok, D. Bica, L. Rosta, V. L. Aksenov, and L. Vekas, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 86 (2002).
- [86] M. V. Avdeev, M. Balasoiu, V. L. Aksenov, V. M. Garamus, J. Kohlbrecher, D. Bica, and L. Vekas, *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 371 (2004).
- [87] V. Aksenov, M. Avdeev, M. Balasoiu, L. Rosta, G. Török, L. Vekas, D. Bica, V. Garamus, and J. Kohlbrecher, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **74**, 943 (2002).
- [88] M. V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, O. Marinica, M. Balasoiu, V. L. Aksenov,

- L. Rosta, V. M. Garamus, and A. Schreyer, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 6 (2007).
- [89] A. V. Feoktystov, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, V. I. Petrenko, L. A. Bulavin, D. Bica, L. Vekas, V. M. Garamus, and R. Willumeit, *Solid State Phenom.* **152–153**, 186 (2009).
- [90] V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, L. Almásy, L. A. Bulavin, V. L. Aksenov, L. Rosta, and V. M. Garamus, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **337**, 91 (2009).
- [91] V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, L. A. Bulavin, and L. Rosta, *Solid State Phenom.* **152–153**, 198 (2009).
- [92] M. Balasoiu, M. V. Avdeev, A. I. Kuklin, V. L. Aksenov, L. Rosta, V. Garamus, and J. Kohlbrecher, **40**, 359 (2004).
- [93] G. Torok, A. Len, L. Rosta, M. Balasoiu, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, I. Ghenescu, D. Hasegan, and D. Bica, *Interface* **58**, 293 (2006).
- [94] L. Shen, A. Stachowiak, S. E. K. Fateen, P. E. Laibinis, and T. A. Hatton, *Langmuir* **17**, 288 (2001).
- [95] M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, M. Balasoiu, V. M. Garamus, A. Schreyer, G. Török, L. Rosta, D. Bica, and L. Vékás, *J. Colloid Interface Sci.* **295**, 100 (2006).
- [96] M. Balasoiu, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, D. Hasegan, V. M. Garamus, A. Schreyer, D. Bica, and L. Vékás, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 225 (2006).
- [97] M. V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, V. L. Aksenov, A. V. Feoktystov, O. Marinica, L. Rosta, V. M. Garamus, and R. Willumeit, *J. Colloid Interface Sci.* **334**, 37 (2009).
- [98] A. V. Feoktystov, L. A. Bulavin, M. V. Avdeev, L. Vekas, V. M. Garamus, and R. Willumeit, *Ukr. J. Phys.* **54**, 266 (2009).
- [99] D. Bica, L. Vékás, M. V. Avdeev, O. Marinică, V. Socoliuc, M. Bălăsoiu, and V. M. Garamus, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 17 (2007).
- [100] D. Bica, L. Vékás, M. V. Avdeev, M. Bălăsoiu, O. Marinică, F. D. Stoian, D. Susan-Resiga, G. Török, and L. Rosta, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **125**, 1

- (2004).
- [101] A. Hoell, R. Müller, A. Wiedenmann, and W. Gawalek, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 92 (2002).
- [102] A. Wiedenmann, A. Hoell, M. Kammel, and P. Boesecke, *Phys. Rev. E* **68**, 31203 (2003).
- [103] L. M. Pop and S. Odenbach, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S2785 (2006).
- [104] A. Vorobiev, G. Gordeev, J. Major, B. P. Toperverg, and H. Dosch, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **74**, 817 (2002).
- [105] B. Toperverg, A. Vorobyev, G. Gordeyev, B. Nickel, W. Donner, H. Dosch, and T. Rekveldt, *Phys. B* **283**, 203 (2000).
- [106] A. Vorobyev, G. Gordeyev, W. Donner, H. Dosch, B. Nickel, and B. Toperverg, *Phys. B* **297**, 194 (2001).
- [107] K. Theis-Bröhl, P. Gutfreund, A. Vorobiev, M. Wolff, B. P. Toperverg, J. a. Dura, and J. a. Borchers, *Soft Matter* **11**, 4695 (2015).
- [108] A. Vorobiev, G. Gordeev, O. Konovalov, and D. Orlova, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **79**, 1 (2009).
- [109] A. Vorobiev, O. Konovalov, A. Khassanov, D. Orlova, and G. Gordeev, *J. Appl. Phys.* **110**, 102219 (2011).
- [110] Белушкин А.В., *Введение в методику рассеяния нейтронов* (Издательство МГУ, Москва, 2000).
- [111] В. К. Игнатович, *Нейтронная оптика* (ФИЗМАТЛИТ, Москва, 2006).
- [112] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [113] J. Daillant and A. Gibaud, *X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications* (Springer, London, 1999).
- [114] J. Penfold, R. K. Thomas, J. R. Lu, E. Staples, I. Tucker, and L. Thompson, *Phys. B Condens. Matter* **198**, 110 (1994).
- [115] R. K. Thomas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 391 (2004).
- [116] G. Fragneto-Cusani, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 4973 (2001).
- [117] Л. А. Булавін, М. В. Авдєєв, О. О. Ключников, А. В. Нагорний, and В. І. Петренко, *Нейтроннографія Магнітних Рідинних Систем* (Ін-т проблем

- безпеки АЕС, Чорнобиль (Київ. Обл.), 2015).
- [118] V. Ananiev, A. Belyakov, M. Bulavin, E. Kulagin, S. Kulikov, K. Mukhin, T. Petukhova, A. Sirotin, D. Shabalin, E. Shabalin, V. Shirokov, and A. Verhoglyadov, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **320**, 70 (2014).
- [119] S. A. Kulikov and V. I. Prikhodko, *Phys. Part. Nucl.* **47**, 702 (2016).
- [120] А. В. Белушкин, А. А. Богдзель, В. В. Журавлев, С. А. Кутузов, Ф. В. Левчановский, Е. И. Литвиненко, Л. Е. Че, Ц. Ц. Пантелеев, В. И. Приходько, А. Н. Черников, А. В. Чураков, and В. Н. Швецов, *Физика Твердого Тела* **52**, 961 (2010).
- [121] Т. Б. Петухова and А. С. Кирилов, *Сообщение ОИЯИ P10-2006-27*, 8 (2006).
- [122] A. S. Kirilov, S. M. Murashkevich, R. Y. Okulov, and T. B. Petukhova, *Instruments Exp. Tech.* **52**, 37 (2009).
- [123] A. S. Kirilov, *Phys. Part. Nucl. Lett.* **13**, 132 (2016).
- [124] Y. Khaydukov, O. Soltwedel, and T. Keller, *J. Large-Scale Res. Facil. JLSRF* **1**, A38 (2015).
- [125] J. R. Howse, E. Manzanares-Papayanopoulos, I. A. McLure, J. Bowers, R. Steitz, and G. H. Findenegg, *J. Chem. Phys.* **116**, 7177 (2002).
- [126] М. В. Авдеев, В. И. Боднарчук, В. И. Петренко, И. В. Гапон, А. . Томчук, А. В. Нагорный, В. А. Ульянов, Л. А. Булавин, and В. Л. Аксенов, *Кристаллография* **62**, (2017).
- [127] M. V. Avdeev, A. V. Feoktystov, P. Kopčanský, G. Lancz, V. M. Garamus, R. Willumeit, M. Timko, M. Koneřacká, V. Zavisova, N. Tomasovicova, A. Jurikova, K. Csach, L. A. Bulavin, and IUCr, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 959 (2010).
- [128] A. Nelson, *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 273 (2006).
- [129] D. Bica, L. Vékás, and M. Rařa, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 10 (2002).
- [130] V. Závřřová, M. Koneřacká, M. Múřková, J. Lazová, A. Juríková, G. Lancz, N. Tomařoviřová, M. Timko, J. Kovář, I. Vávra, M. Fabián, A. V. Feoktystov, V. M. Garamus, M. V. Avdeev, and P. Kopčanský, *J. Magn.*

- Magn. Mater. **323**, 1408 (2011).
- [131] H. Dosch, K. Al Usta, A. Lied, W. Drexel, and J. Peisl, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 5533 (1992).
- [132] M. V. Avdeev, A. V. Feoktystov, P. Kopcansky, G. Lancz, V. M. Garamus, R. Willumeit, M. Timko, M. Koneracka, V. Zavisova, N. Tomasovicova, A. Jurikova, K. Csach, and L. A. Bulavin, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 959 (2010).
- [133] L. Vékás, D. Bica, and M. V. Avdeev, *China Particuology* **5**, 43 (2007).
- [134] A. I. Kuklin, A. K. Islamov, and V. I. Gordeliy, *Neutron News* **16**, 16 (2005).
- [135] M. V Avdeev and V. L. Aksenov, *Physics-Uspekhi* **53**, 971 (2011).
- [136] SasView Software. [Http://www.sasview.org](http://www.sasview.org) (2017).
- [137] V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, V. M. Garamus, L. A. Bulavin, V. L. Aksenov, and L. Rosta, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **369**, 160 (2010).
- [138] A. Wiedenmann, A. Hoell, and M. Kammel, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 83 (2002).
- [139] P. W. Schmidt, in *Mod. Asp. Small-Angle Scatt.*, edited by H. Brumberger (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995), pp. 1–56.
- [140] J. K. Rajput and G. Kaur, *Chinese J. Catal.* **34**, 1697 (2013).
- [141] D. E. Creangă, G. Iacob, M. Ursache, C. Nădejde, and M. Răcuciu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **10**, 628 (2008).
- [142] M. Balasoui, O. I. Ivankov, D. V. Soloviov, S. N. Lysenko, R. M. Yakushev, A.-M. Balasoiu-Gaina, and N. Lupu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **17**, 1114 (2015).
- [143] R. Massart and R., *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247 (1981).
- [144] J. C. Bacri, F. Boué, V. Cabuil, and R. Perzynski, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **80**, 11 (1993).

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Список публікацій здобувача

1. On the adsorption properties of magnetic fluids: impact of bulk structure / M. Kubovcikova, V. Zavisova, **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, O. Soltwedel, L. Almasy, M.V. Avdeev, P. Kocansky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V.427. – P. 67-70.
2. Consideration of diffuse scattering in the analysis of specular neutron reflection at the magnetic fluid-silicon interface / **I.V Gapon**, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, Yu.N. Khaydukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, I. Antal, P. Kocansky // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9, Iss. 2. – P. 320-325.
3. Comparative structure analysis of magnetic fluids at interface with silicon by neutron reflectometry / M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, **I.V. Gapon**, L.A. Bulavin, A.A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoiu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Kocansky // Applied Surface Science. – 2015 – V. 352. – P. 49–53.
4. Нейтронные исследования феррожидкостей / М.В. Авдеев, В.И. Петренко, А.В. Феоктистов, **И.В. Гапон**, В.Л. Аксенов, Л. Векаш, П. Копчанский // Укр. фіз. журн. – 2015 –Т. 60 – С. 728-736.
5. Structure analysis of aqueous ferrofluids at interface with silicon: neutron reflectometry data /**I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, M. Balasoiu, M. Kubovcikova, V. Zavisova, M. Koneracka, P. Kocansky, M.V. Avdeev // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017 – V. 848 – P. 012015 (5).
6. Structure stability of magnetic fluids in bulk and interfaces: combined analysis of small-angle neutron scattering and neutron reflectometry / **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, A.A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoiu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Kocansky, M.V. Avdeev // III Intern. Conf. on «Small angle neutron scattering».– Dubna. – June 6-9, 2016. – P. 100.
7. Subtraction of diffuse scattering in analysis of specular neutron reflection at the interface magnetic fluids silicon/ **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev,

L.A. Bulavin, Yu.N. Khaedukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, P. Korcansky // The Intern. Conf. «Physics of liquid matter: modern problems (PLMMP-2016)». – Kyiv, Ukraine. – May 27-30, 2016. – С. 163.

8. Исследование магнитных жидкостей на рефлектометре ГРЕИНС реактора ИБР-2 / И.В. Гапон, В.И. Петренко, М.В. Авдеев, Л.А. Булавин // 50-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. – С-Пб. – 14-19.03.2016. – С. 26.

9. Comparative structure analysis of magnetic fluids at interfaces by neutron and x-ray reflectometry / **I.V. Gapon**, M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, A.A. Vorobiev, O. Soltwedel, M. Balasoiu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Korcansky // Book of Abstracts «Multifunctional nanoparticles, magnetically controllable fluids, complex flows, engineering and biomedical applications». – Timisoara, Romania – June 25-26, 2015 – P. 11.

10. Reflectometry studies of the structure and stability of ferrofluids at the solid-liquid and air-liquid interfaces / **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, O. Soltwedel, M. Balasoiu, L. Vekas, V. Zavisova, P. Korcansky // Book of Abstracts: WORKSHOP on Condensed matter research by means of neutron scattering methods. – Constanta, Romania – July 4-7, 2015 – P. 22.

11. Recent results from the GRAINS reflectometer at IBR-2 reactor / M.V. Avdeev, **I.V. Gapon**, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin, O.V. Tomchuk, A.V. Nagorny, V.I. Bodnarchuk // 15th International Balkan Workshop on Applied Physics. – Constanta, Romania – July 2-4, 2015 – P. 53.

12. Структурные особенности водных феррофлюидов по данным нейтронной рефлектометрии / **И.В. Гапон** // XIX межд. научн. конф. молодых ученых и специалистов (ОМУС-2015) к 100-летию Ф.Л. Шапиро. – Дубна – 16-20.02.2015 – С. 86.

13. Влияние структурных параметров наночастиц на адсорбционные свойства магнитных жидкостей на границе раздела с твердым телом / **И.В. Гапон**, В.И. Петренко, Л.А. Булавин, М.В. Авдеев // XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния – С-Пб – 16-21 марта 2015 – С. 21.

14. Structure of magnetic fluids at interface with silicon investigated by neutron and X-ray reflectometry / **I.V. Gapon**, P. Kopcansky, O. Soltwedel, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, V.I. Petrenko // International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2 –Dubna. – October 11-15, 2015 –С. 127.
15. Subtracting diffuse scattering in analysing specular neutron reflection at the ferrofluids/silicon interface / **I.V. Gapon**, M.V. Avdeev, V.I. Petrenko L.A. Bulavin, Yu.N. Khaydukov, O. Soltwedel, V. Zavisova, P. Kopcansky // Book of Abstracts: Central European Training School on Neutron Techniques 2014 (CETS-2014) – Budapest, Hungary. –May 19-23, 2014. – P. 6.
16. Structure of water magnetic fluids at the interface with silicon by neutron reflectometry / **I.V. Gapon**, L.A. Bulavin, V.I. Petrenko, P. Kopcansky, O. Soltwedel, M.V. Avdeev // Intern. Conf. Condensed Matter Research at the IBR-2 – Dubna. – June 24-27, 2014. – P. 15.
17. Учет диффузного рассеяния при исследовании жидкостных наносистем / И.В. Гапон // XVIII Междунар. научная конференция молодых ученых и специалистов (ОМУС-2014) к 105-летию Н.Н. Боголюбова. – Дубна. – 24-28.02.2014. – С. 74.
18. Effect of poly(ethyleneglycol) on the structure of water-based magnetic fluids at the interface with silicon by neutron reflectometry / **I.V. Gapon**, L.A. Bulavin, M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, P. Kopcansky, M. Koneracka, V. Zavisova, V.L. Aksenov // Book of Abstracts BIOFC 2013. – Kosice, Slovakia. – August 26-28, 2013 – P. 12.
19. Влияние структурных параметров наночастиц на адсорбционные свойства магнитных жидкостей на границе раздела с твердым телом / **И.В. Гапон**, М.В. Авдеев, Л.А. Булавин, В.И. Петренко, А.В. Нагорный, L. Vecas, А.А. Воробьев, В.Л. Аксенов // XLVII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. – С-Пб. – 11-16 марта 2013 – С. 108.