

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

УДК 538.97

АВДЕЕВ
Михаил Васильевич

**МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ
В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАНОСИСТЕМАХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Дубна, 2012

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
В.Т.Лебедев

доктор физико-математических наук
профессор А.О.Иванов

доктор физико-математических наук
В.Е.Асадчиков

Ведущая организация:

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН

Защита состоится “___” _____ 2012 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 720.001.06 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединённого института ядерных исследований (141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д.6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан “___” _____ 2012 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



А.Г. Попеко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современное развитие физики наносистем определяется в значительной степени возможностью описания их структуры. Поэтому активный интерес сегодня проявляется к методам, позволяющим надежно работать на наноразмере (1-100 нм). Метод малоуглового рассеяния является классическим примером использования излучений с длиной волны 0.1-1 нм (рентгеновские лучи и тепловые нейтроны) при восстановлении структуры наносистем. В большинстве своем интерпретация дифференциального сечения рассеяния после прохождения излучения через систему наночастиц осуществляется посредством нахождения профиля плотности длины рассеяния (ПДР) внутри частиц (информация из фактора рассеяния) и радиальной функции распределения частиц, отражающей межчастичное взаимодействие (информация из структурного фактора рассеяния).

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) целенаправленно применяется в структурных исследованиях конденсированных сред с начала 60-х годов прошлого века. До сих пор общие подходы при интерпретации данных МУРН преимущественно развивались для систем монодисперсных частиц (частиц одной формы и размера), характеризующиеся наличием однородной среды (условно растворителя) с некоторым значением рассеивающей плотности. Наличие такой среды позволяет крайне эффективно применять в экспериментах МУРН так называемую вариацию контраста на основе изотопного замещения водород-дейтерий (и др. изотопов). Длина рассеяния тепловых нейтронов на изотопах значительно различаются, поэтому, замещая водород дейтерием в растворителе, где находится объект исследования, варьируют ПДР растворителя и условно затемняют (компенсируют) рассеяние на отдельных частях объекта исследования. Противоположный к монодисперсным системам случай – безчастичные системы, где рассеяние определяется флуктуациями рассеивающей плотности относительно ее среднего объемного значения, т.е. растворитель отсутствует. Промежуточное положение по степени неоднородности среды занимают высокодисперсные наносистемы, или дисперсии наночастиц в различных жидких и твердых матрицах, характеризующиеся большой полидисперсностью самих наночастиц или их агрегационных образований, а также многокомпонентностью

состава, которая обуславливается необходимостью стабилизации и функционализации данных систем. Все же, в таких системах, как и в случае систем с монодисперсными частицами, существует эффективный растворитель (преобладающая среда, где флуктуации плотности на наноуровне пренебрежимо малы), что принципиально отличает их от безчастичных систем.

Высокодисперсные наносистемы играют значительную роль в современных исследованиях и технологиях. Основным фактором, определяющим их активное использование, – высокая удельная поверхность наночастиц, которая предоставляет широкие возможности для регулирования макроскопических свойств систем. Часто сами наночастицы и их поверхность обладают специфическими свойствами, характерными только для наноуровня, что привносит дополнительные особенности в поведение систем в различных условиях. Значительный интерес (прежде всего со стороны нанoeлектроники и биомедицинских приложений) проявляется к дисперсным системам, содержащим магнитные наночастицы.

Структурное описание высокодисперсных наносистем требует специализированных подходов. Основная задача при интерпретации кривых рассеяния МУРН на таких системах до недавнего времени – восстановление функции распределения по размерам частиц в однородном приближении. Вариация же контраста использовалась только в монодисперсном приближении. Настоящая работа призвана восполнить данный пробел. В ней представлены результаты исследований с применением МУРН, включая вариацию контраста, для высокодисперсных наносистем различных классов, в том числе систем с магнитными наночастицами. Прежде всего, работа направлена на отработку общей методики МУРН в отношении изучения таких систем: решается ряд общих вопросов по использованию вариации контраста и прямого моделирования кривых рассеяния. Вместе с тем, впервые получены значимые результаты для реальных систем, крайне актуальных в современных прикладных исследованиях и разработках. Отметим также, что в последние годы можно видеть формирование определенной тенденции к активному изучению сложных и смешанных систем, где под полидисперсностью можно понимать не только различия по размерам или

внутренней структуре частиц одного типа, но и, в более широком смысле, набор разных видов частиц. Поэтому вопрос, рассматриваемый в работе, можно ставить шире: какого рода информацию можно извлекать при использовании МУРН в сложных смешанных системах?

Другой аспект, который подробно обсуждается в работе, касается места МУРН в современных комплексных исследованиях наносистем. Сегодня развитие различных методов структурного анализа позволяет применять комплексный подход, объединяющий несколько дополняющих друг друга методов, при изучении сложных наносистем. Настоящая работа направлена на прояснение вопроса о наиболее эффективном и корректном использовании МУРН в рамках такого комплексного подхода, что демонстрируется при решении конкретных задач, где существенную роль играет именно структурное описание наносистем.

Цель и задачи работы. Цель работы состояла в развитии методов интерпретации кривых малоуглового рассеяния нейтронов в дисперсных наносистемах с большой полидисперсностью и выполнении соответствующих структурных исследований ряда актуальных представителей данного класса систем. При этом ставились следующие задачи исследований:

1. Обобщение метода вариации контраста в МУРН для неоднородных полидисперсных систем, в том числе суперпарамагнитных систем;
2. Апробация предложенного метода модифицированных базисных функций в МУРН на полидисперсных магнитных жидкостях (жидких дисперсиях магнитных наночастиц);
3. Определение структуры различных классов полидисперсных магнитных жидкостей в рамках комплексного подхода с использованием малоуглового рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов;
4. Определение структуры кластеров и их роли в ряде эффектов для разных классов растворов фуллеренов;
5. Уточнение кластерной структуры ряда актуальных кремнийсодержащих и углеродных наноматериалов.

Научная новизна. Предложен метод модифицированных базисных функций по обработке данных вариации контраста в экспериментах малоуглового рассеяния неполяризованных нейтронов для наносистем с неоднородными полидисперсными частицами, включая магнитные частицы. Введены понятия модифицированного контраста и эффективной точки компенсации системы. В рамках данного метода получены зависимости от модифицированного контраста для интегральных параметров рассеяния (параметры Гинье, объем Порода). Рассмотрены различные случаи полидисперсных и магнитных систем, а также экспериментальные аспекты применения данного метода. Проведено сравнение с альтернативными подходами. Экспериментальные возможности метода продемонстрированы на различных классах полидисперсных магнитных жидкостей. Отработана методика вариации контраста для данных систем с учетом их структурных особенностей. Проведено уточнение структуры магнитных частиц и их кластеров для ряда актуальных магнитных жидкостей. Обнаружен и объяснен ряд новых структурных эффектов в магнитных жидкостях, кластерных растворах фуллерена C_{60} . Уточнена структура ряда актуальных кремнийсодержащих и углеродных наноматериалов.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Метод модифицированных базисных функций в малоугловом рассеянии с вариацией контраста для наносистем с неоднородными полидисперсными частицами.
2. Методика определения структурных характеристик водородсодержащей компоненты в магнитных жидкостях посредством вариации контраста в малоугловом рассеянии нейтронов.
3. Эффект селективности размера наночастиц магнетита монокарбоновыми кислотами в органических слабополярных магнитных жидкостях с одиночным стабилизационным слоем.
4. Влияние избытка поверхностно-активного вещества на структуру слабополярных магнитных жидкостей с одиночным стабилизационным слоем.

5. Влияние взаимодействия Ван-дер-Ваальса на межчастичные корреляции в ионно-стабилизированных магнитных жидкостях на водной основе.
6. Определение структуры кластеров в водных биосовместимых магнитных жидкостях с двойным стабилизационным слоем (стабилизация магнетита лауриновой и миристиновой кислотами).
7. Реорганизация кластерного состояния в водной магнитной жидкости с двойным стабилизационным слоем (стабилизация магнетита олеатом натрия) при введении в ее структуру биосовместимого полимера (полиэтиленгликоль).
8. Выявление определяющей роли неравновесных условий растворения в образовании кластерного состояния в слабополярных растворах фуллерена C_{60} .
9. Доказательство перехода «молекулярный раствор – коллоидный раствор» и модификации во времени донорно-акцепторных комплексов фуллерена C_{60} с растворителем в растворах средней полярности.
10. Эффект частичного растворения кластеров фуллерена C_{60} в растворителях средней полярности при добавлении в них воды. Доказательство образования донорно-акцепторных комплексов фуллерена с водой в данном эффекте.
11. Определение структуры кластеров фуллерена C_{60} в водных коллоидных растворах, синтезированных методом замены растворителя. Доказательство плотной упаковки негидратированного C_{60} в кластерах.
12. Уточнение структуры агрегатов в водно-спиртовых растворах тетраэтилоксилана и алюмосиликатных аэро- и ксерогелях.
13. Изменение пористой структуры порошков детонационных наноалмазов на уровне 1–100 нм при приложении статического давления до 1 ГПа.
14. Определение доли графеновой компоненты и толщины соответствующей оболочки в детонационном наноалмазе.
15. Наблюдение, определение структуры и поведения устойчивых разветвленных кластеров детонационных наноалмазов в жидких дисперсиях.

Практическая ценность работы. Представленные исследования проведены на системах, используемых в технических и биомедицинских областях. Наряду с модельными системами, исследования проводились для систем (технические

магнитные жидкости, биосовместимые магнитные жидкости, водные дисперсии фуллерена C_{60} , алюмосиликатные гели, наноалмазные порошки и их жидкие дисперсии), которые используются или испытываются в реальных приложениях. Благодаря большой проникающей способности нейтронов исследования часто проводились на промышленных образцах. Полученные характеристики по структуре и механизмам стабилизации могут быть непосредственно использованы при выработке рекомендаций по улучшению способов производства дисперсных наносистем с заданными и управляемыми свойствами. Также полученные результаты структурных исследований обеспечивают основу для синтеза новых систем, имеющих перспективу использования в ближайшем будущем.

Методы исследований, достоверность и обоснованность результатов.

Основным методом исследования работы являлось малоугловое рассеяние нейтронов. При этом использовались различные установки исследовательских нейтронных центров России и Европы, включая: Лабораторию нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ), Россия; Будапештский нейтронный центр (BNC), Венгрия; Исследовательский центр Геестхахта (GKSS), Германия; Институт Пауля-Шеррера (PSI), Швейцария; Институт Лауэ-Ланжевена (ILL), Франция. Использовались установки, действующие в режиме времени пролета (ЛНФ ОИЯИ) и в стационарном режиме (BNC, GKSS, PSI, ILL). В исследованиях магнитных систем дополнительно использовалась поляризация нейтронного пучка (GKSS). Значительная часть работы посвящена отработке методик в МУРН, направленных на независимую оценку структурных параметров изучаемых систем в различных условиях. Особое внимание в работе уделено повторяемости экспериментальных результатов, как в отношении методов исследования, так и в отношении приготовления дисперсных систем. Для обеспечения достоверности и обоснованности результатов все исследуемые системы подвергались комплексному анализу, включавшего в себя различные дополняющие методы, в том числе: дифракцию (РД) и малоугловое рассеяние рентгеновского (МУРР), в том числе рентгеновского синхротронного излучения (СИ); магнитометрию; просвечивающую (ПЭМ) и сканирующую

(СЭМ) электронную микроскопию; спектроскопию видимого и ультрафиолетового (УФ-Вид) диапазона; динамическое светорассеяние (ДСР); масс-спектрометрию (МС); экстракцию.

Апробация работы. Результаты диссертации были представлены автором лично более чем на 30 международных и национальных конференциях и совещаниях, в том числе: European Conference on Neutron Scattering (II, Budapest, Sept 1-4, 1999; III, Montpellier, Sept 1-4 2003; IV, Prague, Jul 14-17 2011); Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ, Москва (V, 12-17 ноября, 2007; VI, 16-20 ноября, 2009; VII, 2011); XI International Conference on Magnetic Fluids, 23-27 July, 2007, Kosice; International Conference on Neutron Scattering, Sydney, November 27 – December 2, 2005; Central European Training School on Neutron Beam Experiments, Budapest (I, 7-11 April 2003; II, 17-24 April 2005; III, April 24-29, 2007); Moscow International Symposium on Magnetism, Russia (June 20-25, 2008; August 21-26, 2011); International Conference on Small-Angle Scattering (XII, August 25-29, 2002, Venice; XIV, 13-18 September, 2009, Oxford); Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (XIX, Гатчина, 12-16 октября 2004; XX, Гатчина, 13-19 октября 2008; XXI, Москва, 16-19 ноября 2010); IX International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, May 25-29, 2010, Rostok; Combined International Symposium on Nanodiamond-Nanocarbon-2006, September 11-15, 2006, St-Petersburg; International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, Kyiv (IV, May 23-26, 2008; V, May 21-25, 2010); III International Symposium on Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications, St Petersburg, Russia, July 01–04, 2008; Высшие курсы стран СНГ «Синхротронные и нейтронные исследования наносистем (СИН-НАНО)», Москва-Дубна (I, 7-26 июля, 2008; II, 8 июня - 13 июля 2009); 9th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, IWFAС'09 Jul 4-8 2009, St Petersburg; Роснанофорум 2009, 6-8 октября 2009, Москва; International conference “Advanced Carbon Nanostructures ACN-2011”, July 4-8, St Petersburg, 2011, и др.

Результаты работы были представлены на научных семинарах в ведущих исследовательских центрах России и Европы, включая: ОИЯИ (Дубна, Россия); МГУ (Москва, Россия); Исследовательский институт физики твердого тела и оптики Венгерской Академии наук (Будапешт, Венгрия); Центр фундаментальных и прикладных технических исследований Румынской Академии наук, отделение Тимишоары (Румыния), Исследовательский центр Геестхахт (Германия). Результаты работы были представлены в рамках приглашенных научных докладов на Научном совете Будапештского нейтронного центра (2005, Будапешт, Венгрия) и Программном комитете по физике конденсированного состояния ОИЯИ (2006, Дубна, Россия). Результаты работы были доложены на Научной сессии Отделения физических наук РАН (2007).

Публикации. По результатам работы опубликовано 50 научных статей, в том числе 38 в рецензируемых журналах, 11 статей в рецензируемых иностранных национальных журналах и научных сборниках и 1 в Сообщениях ОИЯИ. 4 публикации представляют собой обзоры по тематике работы.

Личный вклад автора. Представленные исследования выполнены автором лично или под его непосредственным руководством. Автором сформулированы тема и задачи исследований. Определяющим является вклад автора в развитии подходов анализа и интерпретации экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов на изучаемых системах. Автором предложено обобщение метода базисных функций в вариации контраста МУРН на случай полидисперсных и суперпарамагнитных систем и отработана методика соответствующих экспериментов по вариации контраста МУРН на системах разных типов. Автором предложен ряд принципиальных экспериментов в структурных исследованиях представленных дисперсных систем.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, 6 глав, Заключения и списка используемых источников. В конце каждой главы сформулированы отдельные выводы. Полный объем диссертации составляет 282 стр. и включает в себя 108 рисунков, 10 таблиц и список из 330 библиографических источников.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обосновывается актуальность работы, формулируются цели и задачи работы, отмечается новизна и практическая значимость работы, приводятся основные результаты и положения, выносимые на защиту, даются сведения об апробации работы, кратко излагается структура и содержание работы.

Глава 1. Малоугловое рассеяние нейтронов и дополняющие методы структурного анализа высокодисперсных наносистем

В настоящей главе рассматриваются основы метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), включая рассеяние неполяризованных и поляризованных нейтронов. Вводятся понятия и обозначения, используемые в работе. Обсуждаются экспериментальные аспекты получения кривых рассеяния, анализируемых в работе. Проводится сравнение возможностей и ограничений дополняющих методов и МУРН. В качестве выводов сформулированы следующие положения. (1) При всей достигнутой на сегодня эффективности МУРН в исследованиях наносистем, требуется развитие этого метода в отношении сложных систем, которые чаще всего используются на практике в многочисленных приложениях. К таким системам относятся высокодисперсные системы, содержащие многокомпонентные и полидисперсные (в том числе и магнитные) наночастицы. Существенным фактором в таких системах является кластеризация наночастиц, которая усложняет интерпретацию рассеяния. Развитие метода необходимо как в отношении общих классических методик в рамках теории и применения МУРН, так и в отношении комплексных исследований, совмещающих в себе ряд дополняющих методов. (2) Благодаря своим главным особенностям (широким возможностям изотопического замещения и магнитному рассеянию) МУРН занимает твердую нишу в современных комплексных исследованиях высокодисперсных наносистем. Вместе с тем, имеется ряд существенных вопросов, связанных, главным образом, с полидисперсностью и кластерообразованием, которые из-за коллоидной природы зависят от типа исследуемых систем, и требуют своего решения в рамках подходов, объединяющих несколько структурных методов. Сравнение

дополняющих методов показывает, что их совместное применение требует особой аккуратности при интерпретации данных. Использование данных одного метода без учета отмеченных особенностей в обработке данных другого метода может приводить к неверной интерпретации. Поэтому основной акцент в современных исследованиях сложных высокодисперсных систем должен быть сделан на анализе относительных изменений системы при варьировании ее параметров, отвечающих за состояние или приготовление.

Глава 2. Вариация контраста в малоугловом рассеянии полидисперсными, в том числе суперпарамагнитными, наносистемами

В настоящей главе представлено предложенное автором расширение классического метода базисных функций, используемого в экспериментах по вариации контраста, на случай полидисперсных, в том числе суперпарамагнитных, частиц. Метод базисных функций был развит Г.Штурманом в середине 1970-х [1,2]. Он основывается на общем квадратичном виде интенсивности рассеяния (изотропного сечения рассеяния на единицу объема I от модуля вектора рассеяния q), как функции контраста:

$$I(q) = I_s(q) + \Delta\rho I_{cs}(q) + (\Delta\rho)^2 I_c(q), \quad (1a)$$

$$\Delta\rho = \bar{\rho} - \rho_s, \quad (1b)$$

где контраст $\Delta\rho$ – разность между средними ПДР частиц $\bar{\rho}$ и растворителя ρ_s . Коэффициенты $I_c(q)$, $I_{cs}(q)$, $I_s(q)$ в (1a) определены как базисные функции, отражающие различные особенности распределения ПДР внутри частиц. Так, функция $I_c(q)$ соответствует рассеянию на форме одной частицы, а $I_s(q)$ отвечает рассеянию на внутренних флуктуациях плотности относительно среднего значения. Поведение базисных функций при достаточно малых q напрямую связано с законом Гинье и определяет зависимость двух основных интегральных параметров рассеяния (интенсивности рассеяния вперед и радиуса инерции) от контраста как:

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

$$R_g^2 = R_c^2 + \alpha / \Delta\rho - \beta / (\Delta\rho)^2, \quad (2b)$$

где n – концентрация частиц, V_c – объем, ограниченный формой частицы, а α, β – параметры, отвечающие за относительное распределение «легких» и «тяжелых» (с точки зрения рассеяния) компонент в частице. В точке $\Delta\rho = 0$ средняя ПДР частицы и растворителя совпадают, и малоугловой сигнал исчезает при $q \rightarrow 0$, т.е. $I(0)=0$. Соответствующая плотность растворителя называется точкой компенсации. Другие интегральные параметры рассеяния (например, инвариант Порода) также зависят от контраста. Выделение базисных функций $I_c(q)$, $I_{cs}(q)$, $I_s(q)$ и получение зависимостей интегральных параметров от контраста проводят посредством анализа изменения $I(q)$ при варьировании ρ_s (в нейтронном рассеянии чаще всего за счет изотопного замещения водород-дейтерий).

При рассмотрении произвольной полидисперсной магнитной системы предложено использовать модифицированный контраст $\Delta\tilde{\rho} = \bar{\rho}_e - \rho_s$, где:

$$\bar{\rho}_e = \langle \bar{\rho} V_c^2 \rangle / \langle V_c^2 \rangle \quad (3)$$

есть средневзвешенная (с учетом функции полидисперсности) средняя ПДР. Тогда $I(q)$, усредненная по функции полидисперсности, с добавочным магнитным рассеянием может быть приведена к аналогичному виду:

$$I(q) = \tilde{I}_s(q) + \Delta\tilde{\rho} \tilde{I}_{cs}(q) + (\Delta\tilde{\rho})^2 \tilde{I}_c(q), \quad (4)$$

где $\tilde{I}_c(q)$, $\tilde{I}_s(q)$, $\tilde{I}_{cs}(q)$ – модифицированные базисные функции, которые в общем случае связаны с базисными функциями отдельных частиц как:

$$\tilde{I}_c(q) = \langle I_c(q) \rangle; \quad (5a)$$

$$\tilde{I}_s(q) = \langle I_s(q) \rangle + \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e) I_{cs}(q) \rangle + \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e)^2 I_c(q) \rangle + \langle I_m(q) \rangle; \quad (5b)$$

$$\tilde{I}_{cs}(q) = \langle I_{cs}(q) \rangle + 2 \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e) I_c(q) \rangle, \quad (5c)$$

где $\langle I_m(q) \rangle$ – усредненная интенсивность магнитного рассеяния. Среди трех модифицированных базисных функций $\tilde{I}_c(q)$ интерпретируется сравнительно просто: это усреднение по форме всех частиц в системе. В случае полидисперсных частиц одной формы (например, полидисперсные сферические частицы типа «ядро-оболочка»), функция $\tilde{I}_c(q)$ должна использоваться для корректного определения функции распределения частиц по размерам. В случае

частиц с одной формой и одного размера, но с вариацией внутренней структуры (структурная полидисперсность), функция $\tilde{I}_c(q)$ полностью повторяет немодифицированную базисную функцию формы частиц. В отношении функции $\tilde{I}_s(q)$ можно отметить важный момент. Как и функция $I_s(q)$, она совпадает с интенсивностью рассеяния, измеряемой в эффективной точке компенсации, т.е. при $\Delta\tilde{\rho}=0$. В случае, когда эффективная точка компенсации достижима в эксперименте, сравнение $\tilde{I}_s(q)$ с экспериментальной кривой на предмет совпадения в данной точке по контрасту является критерием правильности получения модифицированных базисных функций.

Параметры Гинье в зависимости от модифицированного контраста меняют свой вид (2) следующим образом:

$$I(0) = n(\Delta\tilde{\rho})^2 \langle V_c^2 \rangle + n \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e)^2 V_c^2 \rangle, \quad (6a)$$

$$\tilde{R}_g^2 = \left(\frac{\langle V_c^2 R_c^2 \rangle}{\langle V_c^2 \rangle} + \frac{A}{\Delta\tilde{\rho}} - \frac{B}{(\Delta\tilde{\rho})^2} \right) / \left(1 + \frac{D}{(\Delta\tilde{\rho})^2} \right), \quad (6b)$$

где A , B , D – некоторые параметры, которые дополнительно к аналогам в (2b) содержат ряд усреднений по функции полидисперсности. Принципиальные различия в отношении поведения параметров Гинье от контраста для случая монодисперсных и полидисперсных частиц представлены на Рис.1. Наличие остаточного рассеяния $I(0)$ в (6a) при $\Delta\tilde{\rho}=0$ из-за полидисперсности неоднородных частиц и возможного магнитного рассеяния позволяет достаточно точно проводить измерения в окрестности эффективной точки компенсации. Таким образом, в случае полидисперсных частиц, с одной стороны, происходит «потеря» информации из-за дополнительного усреднения, а, с другой стороны, появляется возможность более равномерного сканирования интенсивности рассеяния по контрасту (включая окрестность точки компенсации) в отличие от случая монодисперсных частиц. Аналогичным образом рассмотрено изменение в поведении интеграла Порода при вариации контраста. Дополнительно рассмотрены различные случаи с упрощенной структурой частиц, как в отношении модифицированных базисных функций, так и интегральных параметров. Обсуждены экспериментальные аспекты применения предложенного

метода и проведена оценка влияния фона на параметры, получаемые в ходе анализа экспериментальных данных.

Возможности развитого метода для случая структурной полидисперсности демонстрируются на примере интерпретации литературных данных по белковому комплексу ферритин в нативном состоянии с некоторым распределением по содержанию железосодержащего ядра [3], а также смешанных сферических мицелл поверхностно-активных веществ в водных растворах [4].

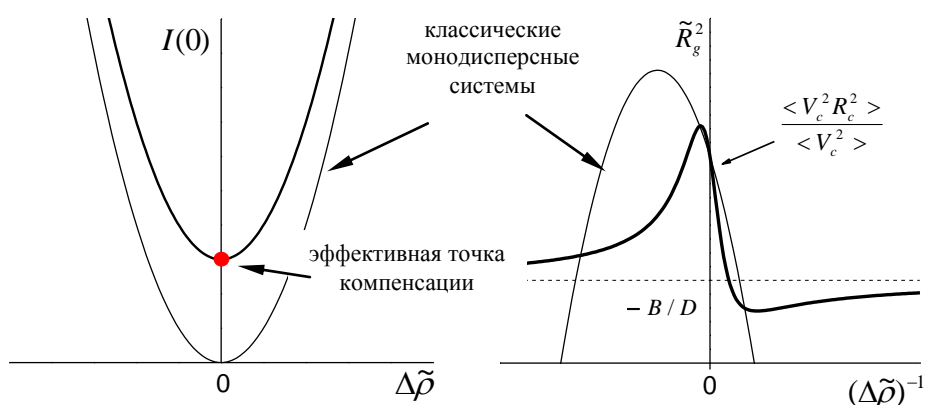


Рис.1. Поведение параметров Гинье $I(0)$ и R_g от контраста для случаев монодисперсных и полидисперсных и/или магнитных частиц (утолщенные линии).

На модельных кривых рассеяния проведен анализ точности и критериев экспериментальной применимости метода. При расчетах функция распределения по радиусу имела типичный для магнитных наночастиц на практике логнормальный вид:

$$D_n(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}SR} \exp\left(-\frac{\ln^2(R/R_0)}{2S^2}\right) \quad (7)$$

с задаваемыми параметрами R_0 , S . Также на основе анализа модельных систем проведено сравнение с монодисперсным приближением. Можно видеть (Рис.2а), что в отличие от монодисперсного случая, вклад полидисперсности в остаточную интенсивность ядерного рассеяния при малых q сравним с вкладом магнитного рассеяния. Полидисперсность существенно сдвигает точку минимума в зависимости $I(0)$ от контраста (определяемого объемной долей дейтерированного растворителя в растворе). На Рис.2b этот сдвиг отслеживается при сравнении

зависимости точки минимума от параметра полидисперсности S и такой же зависимости для монодисперсного случая, когда радиус частицы положен равным среднему значению, принимая во внимание использованную в предыдущем случае функцию распределения по размерам. Видно, что для систем с большим параметром полидисперсности ($S > 0.1$) относительный сдвиг эффективной точки компенсации из-за полидисперсности составляет свыше 10 % и может достигать 20% и более. Это объясняется тем, что эффективная точка компенсации в полидисперсном случае определяется усреднением по V^2 .

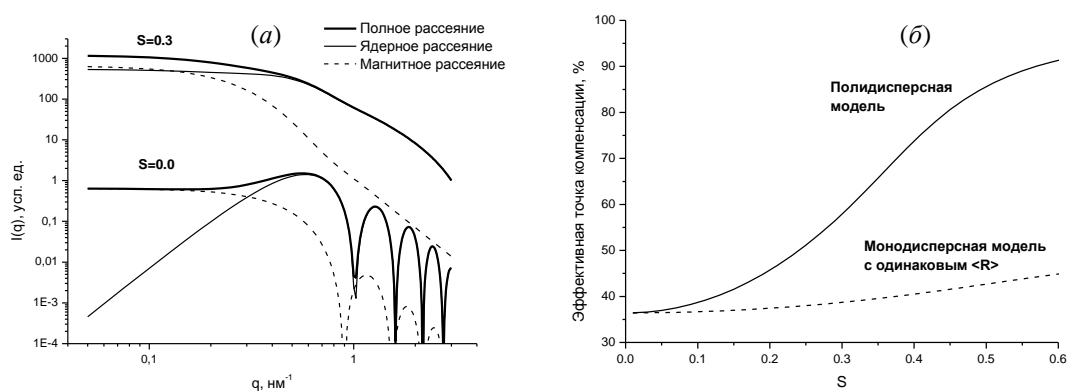


Рис.2. Сравнение особенностей МУРН для монодисперсных и полидисперсных магнитных частиц. (а) Компоненты и полное рассеяние в точке компенсации при различном значении параметра полидисперсности S в распределении (7); группы кривых « $S=0.0$ » и « $S=0.3$ » разнесены по $I(q)$ для удобства восприятия; (б) расчетная эффективная точка компенсации для полидисперсной модели при изменении параметра полидисперсности S в (7) сравнивается с точкой компенсации соответствующей монодисперсной модели.

Таким образом, развитый подход позволяет получать качественно новую и более точную структурную информацию в сравнении с монодисперсным приближением к данным вариации контраста на полидисперсных и суперпарамагнитных системах.

Глава 3. Использование метода модифицированных базисных функций в малоугловом рассеянии нейтронов на магнитных жидкостях

В главе представлено практическое использование подхода модифицированных базисных функций, рассмотренного в предыдущей главе, для

реальных систем. В качестве систем исследования используются магнитные жидкости (МЖ), представители сложных полидисперсных систем с неоднородными магнитными наночастицами. Они представляют собой жидкие суспензии наночастиц магнитных материалов, покрываемых для обеспечения стабильности поверхностно-активным веществом (ПАВ). По своим свойствам МЖ близки к однородным жидкостям и, в то же время, чувствительны к внешнему магнитному полю. Размер магнитных частиц в МЖ (2-20 нм) соответствует их однодоменному состоянию и определяет их так называемое суперпарамагнитное поведение. Отклонения от неоднородности в магнитном поле при слабом нарушении стабильности проявляются в резком изменении и появлении анизотропии многих физических свойств данных систем. Совмещение текучести и магнитных свойств МЖ широко используется на практике во множестве технических устройств. Определенные перспективы связаны с биомедицинскими применениями. Разнообразие структур в таких системах при нарушении стабильности требует применения различных подходов при интерпретации данных МУРН, в том числе и метода модифицированных базисных функций. В главе описаны общие особенности использования МУРН для МЖ и рассмотрено три класса систем с характерными структурными особенностями, где был успешно применен развиваемый метод: (I) органические слабополярные магнитные жидкости со стерической стабилизацией; (II) водные магнитные жидкости с электростатической стабилизацией; (III) водные магнитные жидкости с двойной стабилизацией.

МЖ из *класса I* изучались как модельные системы для экспериментальной проверки метода модифицированных базисных функций. Такие МЖ характеризуются хорошо определенными магнитными частицами (чаще всего магнетит) с близкой к сферической формой [5]. В работе проведено сравнение данных вариации контраста МУРН двух МЖ данного типа с полидисперсными наночастицами магнетита (реакция соосаждения), помещенными в бензол и покрытыми олеиновой (ОК) и миристиновой (МК) кислотами. Вариация контраста проведена с помощью разбавления исходных концентрированных МЖ (объемная доля магнетита $\varphi_m > 10\%$) различными смесями C_6D_6/C_6H_6 с

достижением одной концентрации в конечных растворах ($\varphi_m < 1\%$). Примеры изменения кривых МУРН для двух видов МЖ представлены на Рис.3. Изменения параметров Гинье (Рис.4) полностью подтвердили зависимости (5). Полученные после соответствующей подгонки и проверки разложения, модифицированные базисные функции формы $\tilde{I}_c(q)$ сравниваются на Рис.5.

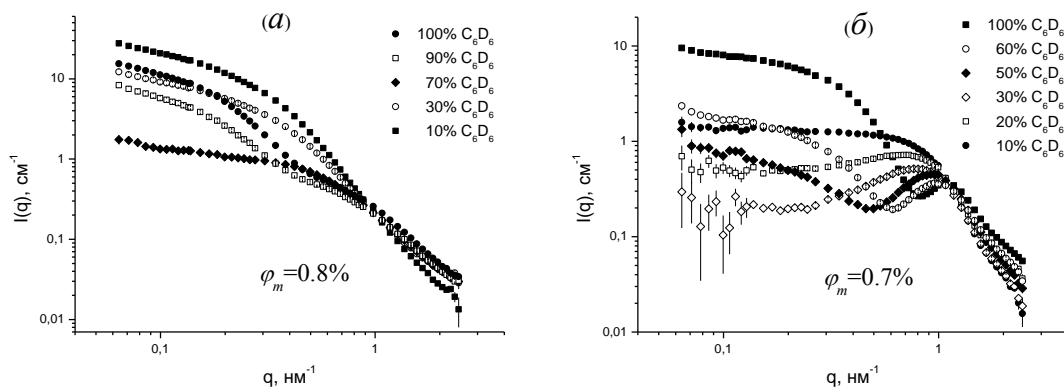


Рис.3. Вариация контраста в эксперименте МУРН на МЖ со стабилизацией магнетита ($\varphi_m = 0.8\%$) жирными кислотами ОК (a) и МК (b) в бензоле. Процентная доля объема дейтерированной компоненты (C_6D_6) в дисперсионной среде указана в подписях кривых. Для удобства восприятия показаны только некоторые контрасты.

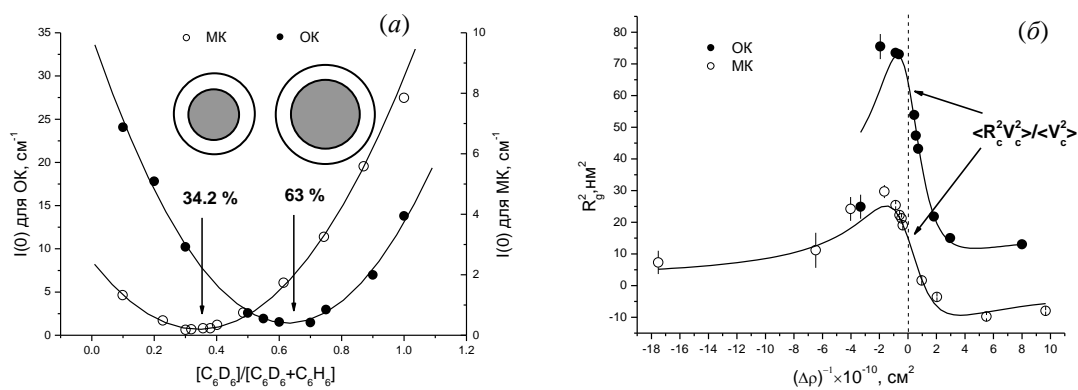


Рис.4. Изменение интенсивности рассеяния вперед (a) и наблюдаемого радиуса инерции (b) при вариации контраста МУРН на МЖ со стабилизацией ОК и МК. Линии отвечают подгонкам соответствующих выражений (6). Отмечены специфические точки зависимостей. Для $I(0)$ проиллюстрирована причина смещения эффективной точки компенсации.

Приведенные данные указывают на тот факт, что частицы, стабилизированные с использованием МК существенно меньше по размерам в сравнении со стабилизацией ОК. На Рис.5 дополнительно продемонстрирована важная особенность примененного анализа: сравнивая функции $\tilde{I}_c(q)$ (рассеяние на полной форме) и рассеяние при 0% C_6D_6 (рассеяние на магнетите), можно получить информацию о водородсодержащей компоненте частиц. В частности, из сдвига восстановленных функций распределения по размерам из двух видов кривых оценена толщина слоя ПАВ (Рис.5), которая для двух образцов составила одинаковую величину около 1.4 нм. Последний факт и объясняет сдвиг эффективной точки компенсации на Рис.4а (см. схематическую иллюстрацию).

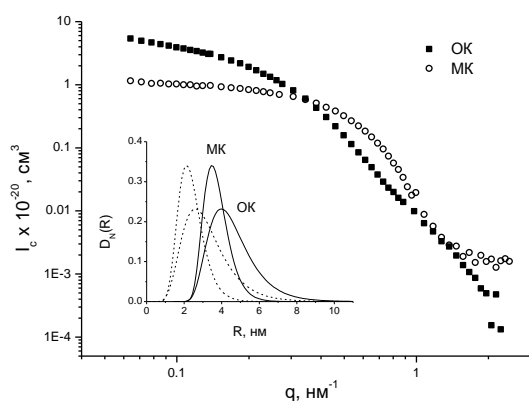


Рис.5. Базисные функции $\tilde{I}_c(q)$ для двух видов МЖ, найденные из кривых на Рис.3. На вставке полученные из $\tilde{I}_c(q)$ функции распределения по радиусу (сплошные линии) сравниваются с данными рассеяния на образцах с 0% содержанием C_6D_6 (пунктирные линии).

Следует отметить существенное отличие полученных результатов от результатов первых экспериментов по вариации контраста на аналогичных МЖ [6-8], где обработка рассеяния велась в монодисперсном приближении. В частности, в работах [7,8] исследовалась МЖ магнетит/олеиновая кислота/бензол, аналогичная той, кривые для которой представлены на Рис.3, однако рассеяние измерялось только в области Гинье. Частицы МЖ были положены монодисперсными, а наблюдаемая остаточная интенсивность $I(0)$ в эффективной точке компенсации была приравнена к магнитному рассеянию. Чтобы объяснить сдвиг в точке компенсации для монодисперсного приближения (см. Рис.2b), был введен дополнительный параметр – степень проникновения растворителя в оболочку, т.е. объемная доля растворителя, свободно проникающего в оболочку. Этот параметр был положен равным 0.5. Такое большое значение поправочного,

по существу, параметра (который призван отразить отсутствие четкой границы между растворителем и оболочкой ПАВ и для модели «шар-оболочка» должен быть порядка нескольких процентов) вызывает вопрос о правомочности применения используемой модели. Вопрос снимается при рассмотрении кривых новых экспериментов МУРН на Рис.3, которые измерены в широком диапазоне q (не только в области Гинье). Отсутствие каких-либо ярко выраженных побочных пиков, характерных для монодисперсных систем, доказывает сильную полидисперсность исследуемого типа МЖ. Также показано, что использование монодисперсного приближения и приравнение остаточной интенсивности в точке компенсации к чисто магнитному рассеянию приводит к переоценке магнитной ПДР в 2 раза. Расчеты и последующая обработка с применением моделирования кривых МУРН в широком диапазоне q показывают, что для данного типа МЖ преимущественным является ядерное рассеяние на полидисперсных частицах. Поэтому использование подхода модифицированных базисных функций при интерпретации данных вариации контраста МУРН для данного класса МЖ полностью обосновано.

Из класса II в работе исследуется МЖ с маггемитом, покрытым цитрат-ионами, в воде, синтезированные по методу Массарта [9]. Данные вариации контраста для 1% МЖ показаны на Рис.6а. В отличие от предыдущего случая, из-за малости толщины (несколько ангстрем) в рассеянии слабо проявляется слой цитрат-ионов. Почти однородная структура магнитных частиц отражается в поведении радиуса инерции от контраста (Рис.6б) в полном соответствии с предсказанным поведением вида (6б), а базисные функции практически совпадают с кривыми рассеяния на растворах с граничным содержанием D_2O . Обнаруженная разница в наблюдаемом ядерном и магнитном размерах (до 6 нм) частиц объясняется различием между длинами корреляции в положении частиц (ядерный структурный фактор) и ориентациями магнитных моментов частиц (магнитный структурный фактор). Сильное немагнитное взаимодействие частиц объяснено существенным вкладом взаимодействия Ван-дер-Ваальса в таких системах [10] из-за неравномерного распределения заряда по поверхности магнитных частиц [11].

В исследуемых системах класса III на водной основе использовалась альтернативная к предыдущему случаю стабилизация посредством создания стерического (незарядового) покрытия частиц магнетита двойным слоем жирных кислот с относительно короткими длинами алкильных цепей: лауриновая (ЛК+ЛК) и миристиновая (МК+МК) кислоты. Для такого вида водных МЖ были достигнуты рекордные концентрации магнитного материала (магнетит) ($\varphi_m=10\%$). Однако, несмотря на высокую стабильность в отношении временного фактора, исключить образование агрегатов в данных системах не удастся. В работе продемонстрировано, как метод модифицированных базисных функций применяется в системах с агрегатами, корректное описание и моделирование которых с точки зрения рассеяния затруднено. Эксперименты проведены в том же режиме, что и для систем класса I. Главный результат представлен на Рис.7 в виде функций обратного Фурье преобразования кривых рассеяния. Из сравнения с расчетными функциями отдельных частиц (на основе данных ПЭМ) четко видно проявление агрегации.

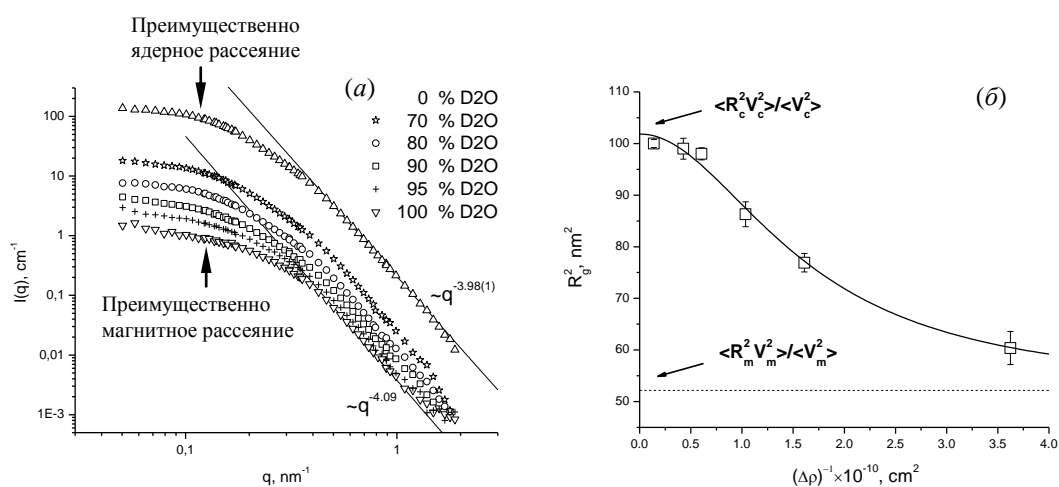


Рис.6. (а) Вариация контраста МУРН на МЖ со стабилизацией магнетита цитрат-ионами в воде. Процентная доля объема D₂O в растворителе указана в подписях к кривым. Сплошные линии соответствуют степенным подгонкам при больших q , где наблюдается зависимость, близкая к закону Порода ($I \sim q^{-4}$); (б) зависимость наблюдаемого квадратичного радиуса инерции от обратного контраста и подгонка выражения (6b) с учетом однородности частиц ($A = 0$).

Сравнение $\tilde{I}_c(q)$ и рассеяния на магнетите (0% D₂O) на Рис.7 дает разную оценку вклада компоненты ПАВ в рассеяния для образцов ЛК+ЛК и МК+МК. Интерпретация этого факта проиллюстрирована на Рис.8, который показывает разную степень покрытия ПАВ частиц магнетита в агрегатах.

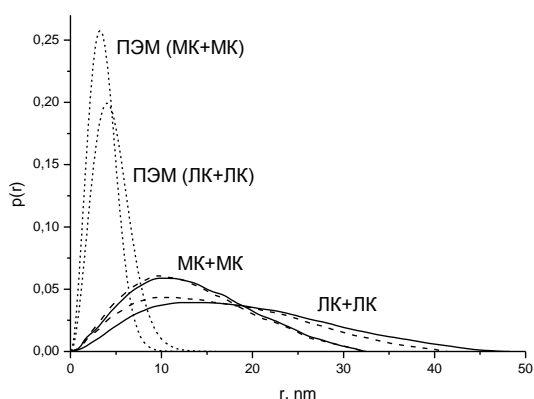


Рис.7. Функции распределения парных расстояний $p(r)$ (обратное преобразование Фурье), найденные из анализа $\tilde{I}_c(q)$ (сплошные линии), сравниваются с $p(r)$ для кривых на МЖ с 0% содержанием D₂O в растворителе (пунктирные линии) и с $p(r)$, рассчитанными для отдельных частиц на основе функций распределения по радиусу из данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

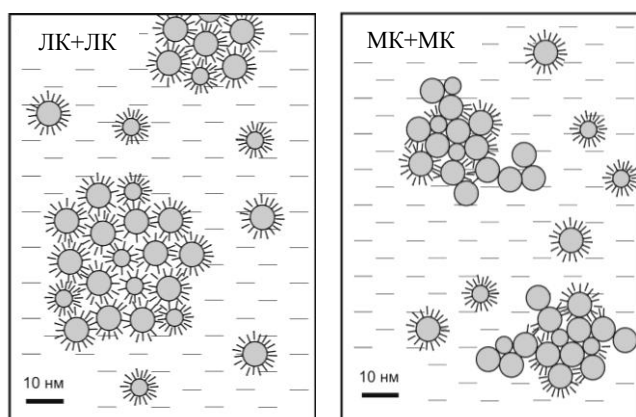


Рис.8. Схематическое представление структуры агрегатов в водных МЖ с двойной стабилизацией по данным вариации контраста МУРН.

Таким образом, основными возможностями применения метода для реальных систем являются: (i) корректное определение функции распределения по размерам для неоднородных частиц; (ii) независимая проверка многопараметрических моделей для описания МУРН; (iii) обработка данных в случае, когда моделирование затруднено (из-за сложного взаимодействия частиц); (iv) обработка данных в случае образования кластеров наночастиц в растворах из-за неоднозначности их прямого моделирования.

Глава 4. Использование малоуглового рассеяния нейтронов в комплексных структурных исследованиях магнитных жидкостей

Глава посвящена комплексным структурным исследованиям магнитных жидкостей (МЖ), включающим в себя МУРН. Сложность решения задачи восстановления распределения атомной и магнитной ПДР в отдельных коллоидных частицах МЖ и их кластерах с помощью МУРН определяется довольно большим числом структурных параметров из-за дополнительных усреднений по функции полидисперсности. Для обеспечения надежности интерпретации данных требуется дополнительная информация, получаемая другими методами. Согласование структурных данных различных методов для наноуровня (в особенности дисперсных наносистем) требуют специальных схем, основанных на анализе относительных изменений в системе при варьировании параметров процедуры приготовления или внешних условий. В данной главе этот принцип используется в комплексных структурных исследованиях МЖ, включающих МУРН. Особое внимание уделяется анализу информации, обуславливающей использование МУРН.

В работе исследуется *эффект селективности размера* наномагнетита при стабилизации монокарбоновыми кислотами в неполярных органических растворителях. Для прояснения причин низкой эффективности стабилизации наночастиц магнетита насыщенными монокарбоновыми кислотами (в частности стеариновой кислотой $C_{17}H_{35}COOH$, удовлетворяющей формально энергетическому условию стерической стабилизации [12]) были синтезированы МЖ (на основе декалина), стабилизированные насыщенными кислотами с длиной алкильной цепи в диапазоне C12-C18: лауриновой (ЛК), миристиновой (МК), пальмитиновой (ПК) и стеариновой (СК) кислотами. Использовался аналог классической схемы стабилизации [13], где в качестве ПАВ применяется олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}COOH$), ω -9 ненасыщенная монокарбоновая кислота с двойной связью посередине, приводящей к уголковой форме молекулы. Экспериментально доказано [5], что олеиновая кислота является наилучшим стабилизатором для неполярных органических МЖ. Обнаружено, что, несмотря

на низкую эффективность стабилизации насыщенными кислотами, возможно получение стабильных образцов при нормальных условиях и их концентрирование до $\varphi_m=10\%$. Это, по существу, явилось некоторым рекордным достижением для насыщенных кислот и поставило вопрос об уточнении физико-химических принципов стабилизации рассматриваемого класса МЖ. Результаты комплексного структурного анализа полученных МЖ представлены в Табл.1,2. Кривые МУРН для образцов с 90% содержанием D-растворителя для разбавленных МЖ демонстрируются на Рис.9.

Табл.1. Средний радиус (дифракция СИ) и параметры распределения (7) для магнетита со стабилизацией различными кислотами в декалине по данным магнитометрии и ПЭМ.

Образец	Дифракция	Магнитометрия			ПЭМ		
	$\langle R \rangle$, нм	R_0 , нм	S	$\langle R \rangle$, нм	R_0 , нм	S	$\langle R \rangle$, нм
ОК	4.3	2.7	0.39	2.9	2.7	0.28	2.8
СК	2.3	2.5	0.22	2.6	2.2	0.24	2.3
ПК	2.1	2.4	0.22	2.5	2.4	0.19	2.4
МК	2.5	2.4	0.22	2.5	2.2	0.19	2.2
ЛК	2.8	2.3	0.22	2.4	2.1	0.22	2.2

Табл.2. Параметры распределения (7) для магнетита со стабилизацией различными кислотами в декалине по данным МУРР и МУРН. Толщина оболочки ПАВ из МУРН (h) сравнивается с длиной молекул ПАВ (l).

Образец	R_0 , нм	S	$\langle R \rangle$, нм	h , нм	l , нм
ОК	3.40	0.38	3.65	1.40	2.3
СК	2.55	0.28	2.65	1.85	2.3
ПК	2.48	0.28	2.58	1.55	2.1
МК	2.65	0.28	2.75	1.35	1.8
ЛК	2.51	0.28	2.61	1.25	1.6

Все данные указывают на уменьшение среднего радиуса частиц и ширины распределения при переходе от ОК к насыщенным кислотам. При этом стабилизация насыщенными кислотами характеризуется довольно близкими функциями распределения по размеру. Для объяснения эффекта селективности (насыщенные кислоты стабилизируют меньшие частицы) не достаточно только

стерического отталкивания, требуется учет упругих свойств оболочки, которые различаются для ОК и насыщенных кислот из-за разной организации на поверхности магнетита.

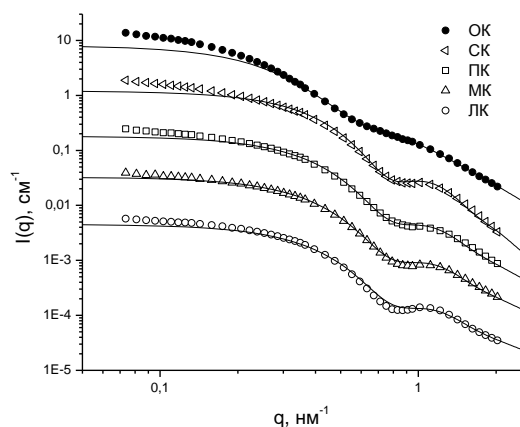


Рис.9. Кривые МУРН для 1% МЖ с 90% D-декалина. Сплошные линии - подгонка экспериментальных кривых моделью полидисперсных частиц типа «шар-оболочка», магнитное рассеяние (межчастичные корреляции для малых q) не рассматривается; для удобства восприятия кривые поделены на 10 (СК), 50 (ПК), 200 (МК) и 1000 (ЛК).

Обнаруженный эффект имеет важное практическое значение. Уменьшение размера частиц при стабилизации объясняет различия в вязкостных, в том числе магнетореологических, свойствах МЖ, стабилизированных ОК и насыщенными кислотами.

Примененный комплексный подход, объединяющий несколько методов, позволяет с уверенностью говорить об обнаруженном эффекте: (i) рентгеновская дифракция на кристаллическом магнетите указывает на то, что эффект касается именно наночастиц (однодоменных кристаллитов), а не их возможных агрегатов; (ii) анализ статического намагничивания и ПЭМ позволяют восстановить функции распределения магнитного и атомного размера магнетита; (iii) МУРР и МУРН дают близкие к предыдущим функции распределения по размерам, а значит, частицы преимущественно находятся в неагрегированном состоянии; (iv) из МУРН на МЖ с дейтерированной дисперсионной средой получаем толщину и плотность оболочки ПАВ, по которой с уверенностью судим об адсорбции всех видов кислот на магнетите и отсутствии свободного ПАВ в растворах; (v) данные вариации контраста, представленные в предыдущей главе для представителей данного класса систем, позволяют независимым образом проконтролировать многопараметрическое моделирование кривых МУРН.

Важной стадией представленного в главе анализа МЖ является определение характеристик *магнитной структуры* этих систем посредством рассеяния поляризованных нейтронов. Мотивация соответствующих исследований касалась определения наличия немагнитного слоя на поверхности наночастиц, активно обсуждавшегося в литературе [14-16]. Предполагалось, что разделение ядерного и магнитного рассеяния в МЖ при их намагничивании должно было напрямую ответить на этот вопрос посредством сравнения размеров двух компонент рассеяния. Однако на практике соответствие между наблюдаемыми и реальными размерами из двух компонент рассеяния подвержено влиянию эффектов межчастичного взаимодействия. В органических неполярных МЖ со стабилизацией магнетита монокарбоновыми кислотами существенны корреляции между магнитными моментами частиц (диполь-дипольное магнитное взаимодействие), в то время как в водных МЖ с электростатической стабилизацией, наоборот, можно достичь полной компенсации магнитного взаимодействия (система чисто суперпарамагнитная), но из-за наличия заряда на поверхности существенным становится притяжение Ван-дер-Ваальса. Во втором случае найденное значение магнитной ПДР подтверждает чисто суперпарамагнитное поведение МЖ (т.е. отсутствие корреляций между магнитными моментами).

МУРН использовано также в изучении *влияния избытка ПАВ* на структуру неполярных магнитных жидкостей. В случае органических неполярных магнитных жидкостей с одиночным слоем кислоты вокруг магнитных частиц избыток ПАВ приводит к ухудшению стабильности системы. Так, было обнаружено, что при достижении избытка ПАВ до 25 об. % в МЖ магнетит (1%)/олеиновая кислота/бензол резко падает стабильность МЖ. Моделирование кривых МУРН на МЖ (дейтерированная среда) с разным количеством добавляемой ОК позволило определить, что структура самих частиц не меняется. Из анализа по данным МУРН межмолекулярного взаимодействия свободного ПАВ в растворе и в МЖ сделан вывод о существенном увеличении компоненты притяжения между молекулами ПАВ, что напрямую связано с уменьшением стабильности системы.

В работе исследовано *изменение кластерного состояния* водных МЖ со стабилизацией магнетита двойной оболочкой олеата натрия при модификации последней посредством внедрения биосовместимого полимера полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярной массой $M_w \sim 1000$ г/моль. Цель данной процедуры – увеличение времени жизни магнитных наночастиц в живых организмах вследствие понижения отклика их иммунной системы. Обнаружено, что при достаточно большом количестве добавляемого ПЭГ (свыше 1:1 в весовом отношении к магнетиту) происходит изменение структуры МЖ. МУРН с использованием вариации контраста позволило отследить изменение типа и внутренней структуры агрегатов в системе. Основной вывод: компактные начальные агрегаты (число агрегации около 10) преобразуются в большие (размер свыше 120 нм) разветвленные кластеры (фрактальная размерность 2.5) из более мелких изначально неагрегированных частиц. При меньших добавках ПЭГ структура первоначальных агрегатов не меняется.

Глава 5. Структура полидисперсных кластеров в растворах фуллеренов

В главе используются возможности МУРН для изучения кластерного состояния фуллерена C_{60} в различных классах растворителей. С помощью МУРН прояснен ряд принципиальных аспектов кластерообразования в растворах C_{60} . Выделены и исследованы системы, где использование МУРН дает уникальную и качественно новую информацию о структуре растворов. Для наиболее эффективного и надежного описания структуры кластеров в различных условиях используется комплексный анализ с привлечением дополняющих экспериментальных и расчетных методов.

Одним из отличительных свойств фуллеренов (в сравнении с другими аллотропными формами углерода) является их растворимость в довольно большом количестве растворителей [17-19]. Высокая симметрия фуллеренов и широкие возможности модификации их поверхности определяют активные исследования по использованию растворов фуллеренов в различных, главным образом биомедицинских, приложениях.

Многие растворы фуллерена C_{60} проявляют тенденцию к образованию и развитию кластерного состояния. Задачей исследований ставилось связать структурные особенности кластерных растворов фуллерена C_{60} с физико-химическими принципами, отвечающими за образование и стабилизацию кластеров. Как результат, в работе выделены классы растворов с характерными структурными особенностями кластерообразования C_{60} .

Для *слабополярных растворителей* ($\epsilon < 10$), таких как сероуглерод (CS_2) с помощью МУРН (Рис.10) показано, что основной причиной образования кластеров фуллерена (числа агрегации ~ 1000 , размер до 10 нм) является неравновесное приготовление растворов (использование ультразвукового воздействия или длительного интенсивного перемешивания). Доказано, что данные кластеры не удовлетворяют чисто капельной модели [19]. При равновесном же растворении растворы преимущественно молекулярные. При этом совместное использование МУРН и моделирования молекулярной динамики указывает на то, что некоторая доля ($\sim 10\%$) молекул C_{60} образуют малые (число агрегации до 10) кластеры.

Для *растворителей со средней полярностью* ($\epsilon > 10$) изучены растворы на основе азотсодержащих растворителей: пиридин, N-метилпирролидон (NMP). Такие системы характеризуются образованием в них со временем (порядка месяца после растворения) больших (размер до 500 нм), но стабильных кластеров. Кластерообразование коррелирует с временным сольватохромным эффектом (изменение во времени формы спектра поглощения ультрафиолетового и видимого излучения). Новым обнаруженным эффектом является реорганизация кластеров при добавлении в начальную систему воды. Эффект проявляется в резком увеличении МУРН (при содержании воды $>40\%$ в конечном растворе) в области переданных импульсов $0.1-0.5 \text{ нм}^{-1}$, что свидетельствует о разрушении больших кластеров и появлении кластеров с характерными размерами в диапазоне 10–100 нм. Данный эффект позволил провести оценку плотности кластеров в C_{60}/NMP посредством вариации контраста в МУРН при разбавлении начального раствора смесями H_2O/D_2O , которая указывает на плотную упаковку

фуллерена. Показано, что разрушение кластеров при добавлении воды происходит за счет отсоединения одиночных молекул C_{60} (т.е. растворения). Реорганизация сопровождается сольватохромным эффектом, указывающим на донорно-акцепторное взаимодействие C_{60} с водой в присутствии НМП. На основе комплексного анализа с привлечением различных методов объяснены результаты экстракции C_{60} в гексан из растворов C_{60} /НМП и C_{60} /НМП/вода (Рис.11). Полученные данные свидетельствуют об изменении изначального донорно-акцепторного взаимодействия фуллерен-растворитель со временем. Предположено, что соответствующая модификация сольватной оболочки обуславливает стабилизацию кластеров, а также, что оба эффекта – и кластерообразование, и изменение донорно-акцепторного взаимодействия проявляются в сольватохромизме.

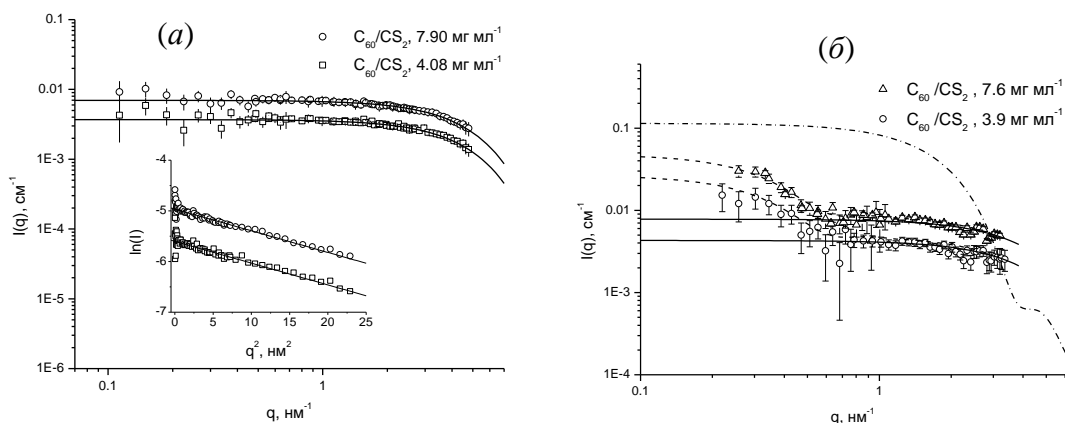


Рис.10. МУРН на фуллере C_{60} в сероуглероде при (а) равновесном растворении и (б) растворении с использованием ультразвука. Сплошные кривые отвечают моделированию рассеяния на одиночном фуллере для разных концентраций раствора в абсолютных единицах. Вставка на (а) показывает графики Гинье с соответствующими линейными подгонками. Пунктирные линии на (б) соответствуют модельному рассеянию с учетом образования кластеров размером до 10 нм. Штрихпунктирная линия на (б) – расчет рассеяния согласно капельной модели кластеров [19].

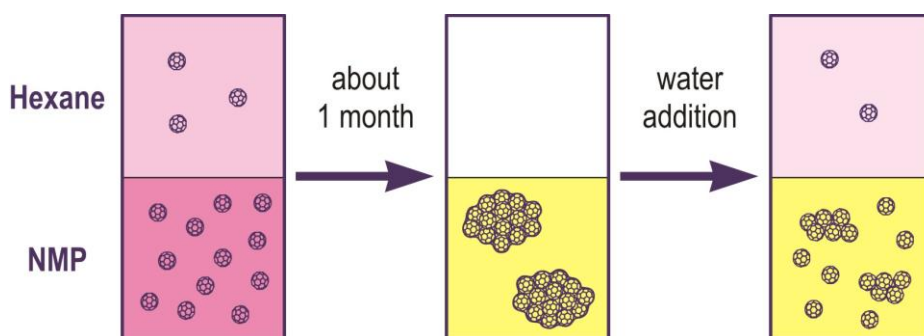


Рис.11. Схематическое представление различных стадий экстракции фуллерена C_{60} из растворов C_{60}/NMP и $C_{60}/NMP/H_2O$ в гексан (не смешивается ни с NMP, ни с H_2O) на основе комплексного анализа, включая МУРН. **1.** Молекулярный C_{60} из C_{60}/NMP (цвет малиновый) экстрагируется в гексан (малиновый). **2.** C_{60} не экстрагируется в гексан; весь C_{60} в C_{60}/NMP (желто-коричневый) находится в кластерах. **3.** Молекулярный C_{60} экстрагируется в гексан (малиновый) из $C_{60}/NMP/H_2O$ (желтый).

В качестве *сильнополярного растворителя* (диэлектрическая постоянная выше 50) рассмотрена вода ($\epsilon \approx 80$). В данном случае возможны только коллоидные растворы фуллерена при его изначальном диспергировании в воду в виде кластеров. Получены структурные характеристики кластеров в водных растворах C_{60} , приготовленных с использованием метода замещения растворителя [20]. С помощью МУРН в растворе выявлены первичные (размер более 10 нм) кластеры C_{60} , образующие вторичные агрегаты с размером до 70 нм. Показано, что, несмотря на значительную полидисперсность кластеров, используемая процедура приготовления обладает хорошей воспроизводимостью средних структурных характеристик раствора. С помощью вариации контраста МУРН на основе замещения Н/Д (Рис.12) показана однородность кластеров и определена их средняя плотность, которая совпадает с плотностью кристалла фуллерена. Это позволило выбрать соответствующую модель: кластеры – это плотноупакованные образования фуллеренов с некоторой стабилизирующей оболочкой вокруг (Рис.12). В дополнение к кристаллитам рассмотрены возможности реализации других структур кластеров, предлагаемых ранее в литературе. Изучена кинетика коагуляции растворов при добавлении в них соли (NaCl). Подтвержден механизм стабилизации кластеров как результат адсорбции некоторого заряда на поверхности. Проанализированы зависимости коагуляции от концентрации соли и

температуры раствора. Обнаружен эффект старения растворов, связанный, по-видимому, с перераспределением заряда на поверхности кластеров во времени.

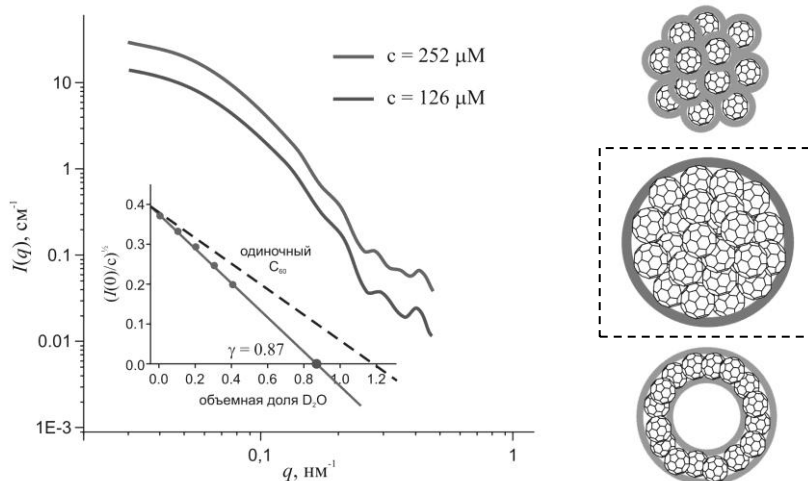


Рис.12. Применение МУРН в структурных исследованиях водных дисперсий фуллерена C_{60} . Кривые рассеяния указывают на присутствие полидисперсных кластеров (характерный радиус 35 нм). На основе данных по вариации контраста (вкладка) определена точка компенсации, γ . Соответствующая ей средняя ПДР кластеров обусловила выбор модели (плотный кластер из молекул C_{60} , стабилизированный тонкой гидратной оболочкой) из различных вариантов, обсуждавшихся в литературе.

Глава 6. Исследования кластеров в кремнийсодержащих и углеродных наноматериалах

В настоящей главе МУРН использовано для уточнения структуры кластеров в ряде дисперсных кремнийсодержащих и углеродных материалов, актуальных в современных приложениях. Обсуждается анализ средних структурных параметров данных систем и их изменений на наноуровне (1-100 нм) при различном воздействии (давление) или при варьировании параметров процедур приготовления. Рассмотрены практические вопросы моделирования данных МУРН для многоуровневых систем. Выделены экспериментальные аспекты применения МУРН, которые позволили получить качественно новое представление о структуре изучаемых систем.

Для интерпретации МУРН на многоуровневых, в том числе фрактальных, кластерах используется универсальное экспоненциально-степенное приближение [21], в рамках которого рассеяние на одном уровне имеет вид:

$$I(q) = G \exp(-q^2 R_g^2/3) + B \exp(-q^2 R_a^2/3) (1 / q^*)^P, \quad (8)$$

где $q^* = q / [\text{erf}(kqR_g/6)]^3$; G и B – некоторые постоянные (G имеет смысл интенсивности рассеяния вперед для данного уровня; B – аналог коэффициента в законе Порода, отвечающий за удельную поверхность); P – показатель степени в степенном режиме; R_g и R_a – соответственно радиусы инерции ПДР самой частицы и составляющих ее субчастиц; постоянная k в определении q^* – уточняющий эмпирический множитель (1.06 в случае массового фрактала, 1 в случае поверхностного фрактала). В работе предложен ряд практических модификаций (8) в подгонке многоуровневых степенных законов рассеяния, используемых при определении структурных параметров исследуемых систем. Рассмотрена возможность одновременного учета полидисперсности и диффузных свойств поверхности структурных единиц, составляющих кластер, при интерпретации кривых рассеяния. В частности, для общей характеристики степени полидисперсности гладких частиц в [22] было предложено использовать индекс полидисперсности (PDI):

$$PDI = BR_g^4 / (1.62G). \quad (9)$$

Нормирующий коэффициент $1/1.62$ определен исходя из условия, что для монодисперсных сферических частиц $PDI = 1$. Отклонение PDI от единицы в большую сторону отвечает более широкой функции распределения по размеру. В настоящей работе с учетом диффузного характера границы раздела частиц и с использованием асимптотического разложения Шмидта в случае монодисперсных частиц [23] для полидисперсных частиц интенсивность рассеяния на их поверхности ($q \rightarrow \infty$) записана в виде:

$$I(q) = 2\pi n(\Delta\rho)^2 \langle S/a^{2\beta} \rangle [\Gamma(\beta + 1)/q^{\beta+2}]^2, \quad (10)$$

где a – толщина диффузного слоя; S – площадь поверхности частицы; усреднение $\langle \dots \rangle$ производится по функции распределения по размерам. Здесь контраст $\Delta\rho$ вынесен за усреднение, так как согласно двухфазной модели [23] он определяется

строго разницей $\Delta\rho = \rho_0 - \rho_s$, где ρ_0 – ПДР одной из фаз (недиффузное ядро). Параметр β меняется в диапазоне 0–1. Рассмотрено приближение $\beta \ll 1$, имеющее место в последующих экспериментальных кривых, и получены аналитические выражения, связывающие модифицированные параметры $\bar{\rho}_e$, \tilde{G}_S , \tilde{R}_S^2 , \tilde{B}_S закона (8), определенного для структурных единиц кластера, с профилем ПДР внутри частиц и параметрами функции распределения по размерам. Здесь ПДР $\bar{\rho}_e$ определена согласно (3), а \tilde{G}_S , \tilde{R}_S^2 , \tilde{B}_S – средневзвешенные (по квадрату объема) параметры выражения (8), где индекс ‘S’ обозначает их принадлежность к структурной единице кластеров. По аналогии с (9) составлен безразмерный индекс PDI:

$$PDI = \tilde{B}_S \tilde{R}_S^{4+2\beta} / \tilde{G}_S. \quad (11)$$

Сравнение полидисперсности по нему возможно для систем с близкими β (т.е. при одинаковом характере поверхности).

Обнаружено и объяснено влияние конечного размера структурных единиц фрактального кластера на структурный фактор рассеяния, отвечающий за корреляции в положении единиц внутри кластера. Согласно [24] интенсивность рассеяния фрактального кластера записывается как:

$$I(q) = nP(qR_0)D\Gamma(D-1) \sin(\pi(D-1)/2) / (qR_0)^D, \quad 1 < D < 3, \quad (12)$$

где $P(qR_0)$ – форм-фактор структурной единицы кластера с характерным радиусом R_0 . В отношении q -зависимости формула (12) определяет степенное спадание интенсивности в диапазоне $1/R_0 < q < 1/R$ (R – характерный радиус кластера). В настоящей работе формула (12) проверялась на конкретном примере в отношении коэффициента при q^{-D} . В терминах представления (8) соответствующая зависимость имеет вид:

$$B(D)/G_S = D\Gamma(D-1) \sin(\pi(D-1)/2) / R_0^D, \quad 1 < D < 3, \quad (13)$$

где деление коэффициента B (уровень межчастичных корреляций в кластере) на G_S (уровень структурных единиц кластеров) осуществляется для нормировки на концентрацию рассеивателей (структурных единиц кластеров). Показано, что учет конечного размера структурных единиц приводит к перенормировке (13) в виде:

$$B(D)/G_s = AD\Gamma(D - 1) \sin(\pi(D - 1) / 2) / R_1^D, 1 < D < 3, \quad (14)$$

где R_1 – радиус, начиная с которого имеет место фрактальная корреляция в кластере; A – коэффициент, характеризующий плотность упаковки структурных единиц в кластере; он имеет смысл среднего числа частиц, окружающих заданную частицу, на расстоянии R_1 .

В случае кремнийсодержащих материалов с помощью МУРН определены характеристики *гелеобразных структур*, приготовленных на основе гидролиза тетраэтоксисилана $(C_2H_5O)_4Si$ (ТЭОС). Такие системы активно изучаются, начиная с середины 1970-х годов. Они представляют собой разветвленные кластеры, получаемые в результате золь-гель полимеризации. ТЭОС – один из наиболее широко применяемых веществ в синтезе таких соединений [25, 26]. Реализация той или иной структуры (в том числе с точки зрения фрактальной размерности) зависит от молярного соотношения H_2O : ТЭОС и параметров спиртового раствора (рН, температура, общая концентрация добавляемых компонент), где проводится полимеризация. В работе для водно-спиртовых растворов ТЭОС при иницировании кластерообразования получено, что первичные компактные агрегаты (размер менее 10 нм) обладают диффузионной поверхностью, а вторичные кластеры (размер более 200 нм) обладают фрактальной структурой. Установлен характер изменений структурных параметров обоих уровней в зависимости от отношения H_2O :ТЭОС в диапазоне от 1 до 10. При этом фрактальная размерность больших кластеров уменьшается от 2.4 до 1, свидетельствуя об образовании преимущественно протяженных агрегатов. Обнаружено, что размер первичных агрегатов и показатель диффузности их поверхности как функция данного отношения претерпевают резкое изменение в характере поведения в окрестности отношения H_2O : ТЭОС = 2 : 1. Для алюмосиликатных аэрогелей и ксерогелей на основе спиртовых растворов ТЭОС при добавлении гидратированного нитрата алюминия выявлена связь структурных характеристик кластеров с пьезоэлектрическими свойствами исследованных материалов. Обнаружено, что сравнительно сильный пьезоэлектрический эффект в аэрогелях коррелирует с образованием

разветвленной пористой структуры с характерным размером пор 3 нм. При этом для более пористых гелей наблюдается более сильный пьезоэлектрический эффект. Напротив, отсутствие у ксерогелей пьезоэлектрического эффекта объяснено тем, что кластеры в ксерогелях представляют собой широкую фрактальную сеть (размерность около 2), образованную очень малыми структурными единицами (размер менее 1 нм) и большей частью заполненную неиспарившейся водой.

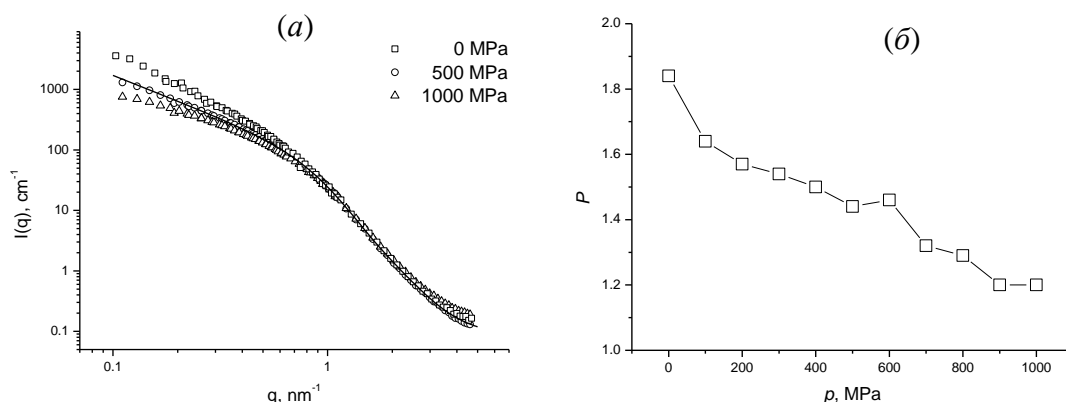


Рис.13. (а) Кривые рассеяния на порошках детонационных наноалмазов под разным статическим давлением; сплошной линией показан пример подгонки (8) с дополнительным некогерентным фоном; (б) Показатель P в формуле (8), соответствующий фрактальной размерности кластера, как функция давления.

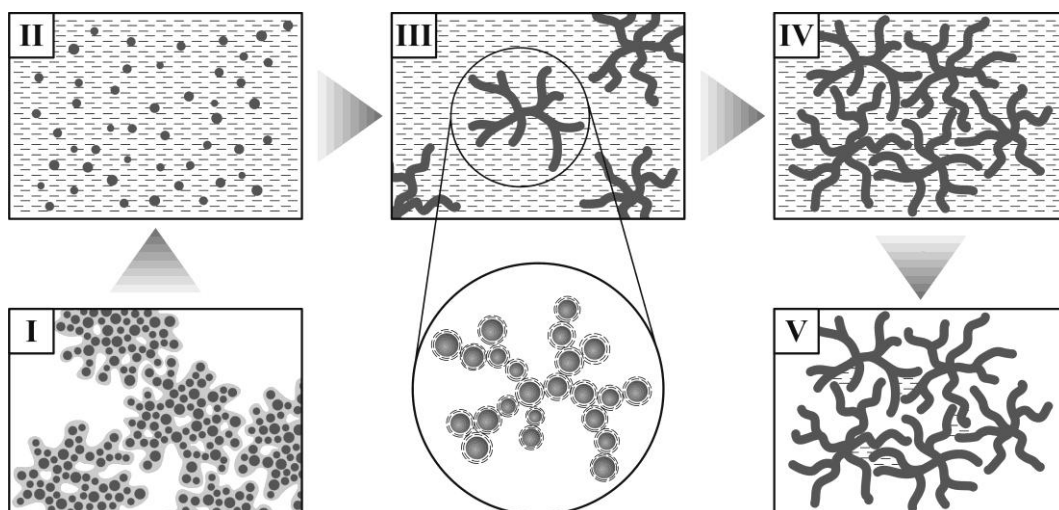
Были исследованы *высокодисперсные порошки детонационных наноалмазов*. С использованием МУРН обнаружено изменение пористой структуры порошков на уровне 1-10 нм при приложении к ним статического давления до 1 ГПа (Рис.13). Два уровня рассеяния подгонялись суммой парциальных компонент вида (8), соответствующих рассеянию на кластере (малые q) и структурных единиц кластеров (большие q). Эффект проявляется в понижении фрактальной размерности кластеров (показатель P) с ростом давления. Показано, что такое поведение объясняется «схлопыванием» (рекомбинацией) пор внутри агрегатов из нанокристаллитов. Получен характерный размер нанокристаллов алмаза (6.5 нм), что входит в диапазон значений, получаемых дифракцией рентгеновских лучей [27]. Наблюден диффузный характер поверхности алмазных нанокристаллитов,

доказывающий существование неалмазной оболочки. Наличие такой оболочки обуславливает возможность нарушения сцепления между кристаллитами под давлением, что обуславливает использование на практике процедур размола. Обработка кривых МУРН на предмет полидисперсности в терминах выражений (10), (11) позволила определить параметры функции распределения по размерам. В приближении (7) получено, что ее параметры с ростом давления монотонно меняются в диапазонах $R_0=12.9-9.8 \text{ \AA}$, $S=0.38-0.39$. При слабом изменении β (≈ 0.07) с ростом давления PDI возрастает от 10.7 до 12.3, т.е. с повышением давления растет полидисперсность структурных единиц кластеров. Таким образом, существенным дополнением к модели порошков наноалмазов [28] после применения МУРН в представленной схеме эксперимента явилось выявление пористой организации агрегатов, содержащих нанокристаллиты, и ее изменение уже под умеренным давлением.

По полученным параметрам выражения (8) в части соответствия межчастичным корреляциям в кластере экспериментально подтверждена работоспособность формулы (14).

Были исследованы *жидкие дисперсии детонационных наноалмазов*, полученные посредством специальной процедуры размола [28, 29]. Наличие жидкой среды позволило наиболее эффективно использовать МУРН при изучении структуры наноалмазов. Обнаружено, что из-за большой свободной поверхности нанокристаллитов в растворе происходит их новая кластеризация. Независимо от типа жидкой дисперсионной среды (вода, диметилсульфоксид (ДМСО) и др.), при концентрировании дисперсии до 1 об. % и выше МУРН фиксирует появление кластеров с размером более 120 нм. Выявлена сильно разветвленная структура кластеров (фрактальная размерность 2.5), обуславливающая возможность их взаимного проникновения друг в друга. С помощью вариации контраста определена средняя ПДР кластеров, которая отличается от ПДР кристаллического алмаза из-за наличия в структуре неалмазной компоненты. Это различие использовалось для оценки объемной доли (30%) и толщины (0.4 нм) неалмазной (графеновой) компоненты, что подтвердило модель, предложенную в [27] на

основе данных электронной микроскопии. То, что «ядро» частиц соответствует алмазу, подтвердилось анализом изменения с контрастом коэффициента B_s в выражении (8) (уровень структурных единиц), который может быть напрямую связан с параметрами частиц согласно (10). Из анализа кривых МУРН на концентрированных системах сделан вывод о перекрытии кластеров благодаря их разветвленной структуре. Это объяснило появление нанофазной воды при испарении носителя, фиксируемое посредством сканирующей калориметрии [30]: перекрытие кластеров при концентрировании системы приводит к образованию пор, заполненных водой. В целом использование МУРН позволило существенно дополнить представление о различных состояниях данных систем (показаны схематично на Рис.14).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По основным результатам работы сформулированы следующие выводы:

1. Разработан метод модифицированных базисных функций в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов на высокодисперсных неоднородных системах с вариацией контраста. Эффективность метода продемонстрирована экспериментально для полидисперсных магнитных жидкостей с разными типами взаимодействия.
2. Открыт и детально исследован эффект селективности размера наночастиц магнетита поверхностно-активными веществами в органических слабополярных магнитных жидкостях с одиночным стабилизационным слоем. Показано, что использование в классической схеме стабилизации насыщенных монокарбоновых кислот приводит к уменьшению среднего размера и полидисперсности стабилизированных частиц и обуславливает значительные изменения физических свойств данных систем в макроскопическом масштабе.
3. Установлено, что механизм нарушения стабильности органических слабополярных магнитных жидкостей с одиночным стабилизационным слоем при избытке поверхностно-активного вещества (ПАВ) связан с эффективным увеличением притяжения между молекулами ПАВ в присутствии магнитных наночастиц. Существенный вклад в притяжение дает взаимодействие Ван-дер-Ваальса.
4. Установлено, что для магнитных частиц в жидких дисперсионных средах соотношение между радиусами корреляции в их положении и ориентации их магнитных моментов существенно зависит от наличия заряда в стабилизационных оболочках наночастиц. Значительное влияние на межчастичные корреляции в ионно-стабилизированных магнитных жидкостях на водной основе оказывает взаимодействие Ван-дер-Ваальса.
5. Определена структура кластеров наночастиц в ряде водных магнитных жидкостей с двойным стабилизационным слоем. Показано, что степень покрытия наночастиц магнетита в воде и их стабильность при использовании насыщенных жирных кислот определяется длиной алкильной цепи ПАВ.

Обнаружена реорганизация кластерного состояния в данных системах при введении в их структуру биосовместимого полимера.

6. Установлены режимы развития и реорганизации кластерного состояния в растворах фуллерена C_{60} разной полярности. Для растворов низкой полярности обнаружено влияние неравновесного приготовления на образование кластеров. Для растворов средней полярности доказано образование устойчивых кластеров и их частичное растворение при добавлении воды. Для коллоидных растворов C_{60} в воде (высокая полярность) доказано, что кластеры представляют собой плотноупакованные ассоциаты негидратированного фуллерена. Показано, что стабилизация кластеров обусловлена образованием на их поверхности донорно-акцепторных комплексов C_{60} /вода в присутствии третьего растворителя, полностью удаляемого из конечного раствора.
7. Установлены особенности структуры ряда актуальных кремнийсодержащих наноматериалов. Для водно-спиртовых растворов тетраэтилоксилана обнаружены специфические изменения внутренней структуры и поверхности первичных и вторичных агрегатов при изменении соотношения между компонентами раствора. Для алюмосиликатных аэро- и ксерогелей показано, что наличие их пьезоэлектрических свойств коррелирует с образованием разветвленной пористой структуры.
8. Установлены особенности структуры детонационных наноалмазов и их кластеров в различных условиях. Показано существование графеновой оболочки на поверхности кристаллитов. Для порошков наноалмазов обнаружено существенное уменьшение пористости при приложении статического давления (до 1 ГПа). Для жидких дисперсий наноалмазов доказано образование устойчивых разветвленных кластеров (размер порядка 100 нм) при концентрировании системы, объясняющее появление специфической жидкой нанофазы при выпаривании дисперсионной среды.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Рецензируемые журналы, включенные в систему Web of Science

1. K.Sinko, L.Cser, R.Mezei, **M.Avdeev**, H.Peterlik, G.Trimmel, U.Schubert, P.Fratzl, Structure investigation of intelligent aerogels // *Physica B* 276-278 (2000) 392-394.
2. **M.V.Avdeev**, A.A.Khokhryakov, T.V.Tropin, G.V.Andrievsky, V.K.Klochkov, L.I.Derevyanchenko, L.Rosta, V.M.Garamus, V.B.Priezzhev, M.V.Korobov, V.L.Aksenov, Structural features of molecular-colloidal solutions of C₆₀ fullerenes in water by small-angle neutron scattering // *Langmuir* 20 (2004) 4363-4368.
3. P.Scharff, K.Risch, L.Carta-Abelmann, I.M.Dmytruk, M.M.Bilyi, O.A.Golub, A.V.Khavryuchenko, E.V.Buzaneva, V.L.Aksenov, **M.V.Avdeev**, Yu.I.Prylutskyu, S.S.Durov, Structure of C₆₀ fullerene in water: spectroscopic data // *Carbon* 42 (2004) 1203-1206.
4. А.А.Хохряков, **М.В.Авдеев**, Т.В.Тропин, Г.В.Андреевский, Ю.А.Осипьян, В.Л.Аксенов, Малоугловое рассеяние нейтронов на коллоидных растворах фуллерена C₆₀ в воде // *Кристаллография* 49 (2004) S142-S147.
5. **M.V.Avdeev**, V.L.Aksenov, J. Kohlbrecher, L.Rosta, SANS Study of Colloidal Aggregates of Silicon Tetraethoxide in Basic Ethanol/Water Solutions // *Physica B* 350 Suppl. 1 (2004) E905-E908.
6. A.O.Khokhryakov, **M.V.Avdeev**, V.L.Aksenov, L.A.Bulavin, Structural organization of colloidal solution of fullerene C₆₀ in water by data of small angle neutron scattering // *J. Mol. Liq.* 127 (2006) 73-78.
7. V.L.Aksenov, **M.V.Avdeev**, T.V.Tropin, M.V.Korobov, N.V.Kozhemyakina, N.V.Avramenko, L.Rosta, Formation of fullerene clusters in the system C₆₀/NMP/water by SANS // *Physica B* 385-386 (2006) 795-797.
8. **M.V.Avdeev**, Contrast variation in small-angle scattering experiments on polydisperse and superparamagnetic systems: basic functions approach // *J. Appl. Cryst.* 40 (2007) 56-70.
9. **М.В.Авдеев**, Структурные особенности магнитных жидкостей // *УФН* 177 (2007) 1139-1144.
10. **M.V.Avdeev**, V.L.Aksenov, L.Rosta, Pressure induced changes in fractal structure of detonation nanodiamond powder by small-angle neutron scattering // *Diamond Rel. Mater.* 16 (2007) 2050-2053.

11. А.А.Хохряков, **М.В.Авдеев**, О.А.Кизима, А.Лен, Л.А.Булавин, В.Л.Аксенов, Коллоидная структура и природа стабилизации немодифицированных фуллеренов в водных растворах // *Кристаллография* 52 (2007) 487–491.
12. В.Л.Аксенов, **М.В.Авдеев**, О.А.Кизима, Л.Рошта, М.В.Коробов, Эффект возраста раствора C₆₀/N-метилпирролидон на структуру кластеров в системе C₆₀/N-метилпирролидон/вода // *Кристаллография* 52 (2007) 479-482.
13. L.Vekas, D.Bica, **M.V.Avdeev**, Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications. Review // *China Particuology* 5 (2007) 43–49.
14. Т.В.Тропин, **М.В.Авдеев**, V.L.Aksenov, Small-angle neutron scattering study of C₆₀/CS₂ solutions // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures* 16 (2008) 616-621.
15. О.А.Кызыма, Л.А.Булavin, V.L.Aksenov, **M.V.Avdeev**, Т.В.Тропин, М.В.Коробов, S.V.Snegir, L.Rosta, Aggregation in C₆₀/NMP, C₆₀/NMP/water and C₆₀/NMP/Toluene mixture // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures* 16 (2008) 610-615.
16. Е.А.Кизима, **М.В.Авдеев**, В.Л.Аксенов, Л.А.Булавин, С.В.Снегир, Реорганизация кластеров фуллерена в системе C₆₀/N-метилпирролидон/вода // *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтрон. исслед.* 12 (2008) 3-8.
17. **М.В.Авдеев**, Т.В.Тропин, В.Л.Аксенов, Л.Рошта, М.Т.Холмуродов, К вопросу об образовании кластеров фуллерена в сероуглероде. Данные малоугольного рассеяния нейтронов и молекулярной динамики // *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтрон. исслед.* 12 (2008) 5-8.
18. **M.V.Avdeev**, D.Bica, L.Vekas, V.L.Aksenov, A.V.Feoktystov, O.Marinica, L.Rosta, V.M.Garamus, R.Willumeit, Comparative structure analysis of non-polar organic ferrofluids stabilized by saturated mono-carboxylic acids // *J. Coll. Interface Sci.* 334 (2009) 37–41.
19. **M.V.Avdeev**, E.Dubois, G.Mériduet, E.Wandersman, V.M.Garamus, A.V.Feoktystov, R.Perzynski, Small-angle neutron scattering analysis of a water-based magnetic fluid with charge stabilization: contrast variation and scattering of polarized neutrons // *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 1009-1019.
20. **M.V.Avdeev**, N.N.Rozhkova, V.L.Aksenov, V.M.Garamus, R.Willumeit, E.Osawa, Aggregate structure in concentrated liquid dispersions of ultrananocrystalline diamond by small-angle neutron scattering // *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9473–9479.

21. V.I.Petrenko, **M.V.Avdeev**, L.Almásy, L.A.Bulavin, V.L.Aksenov, L.Rosta, V.M.Garamus, Interaction of mono-carboxylic acids in benzene studied by small-angle neutron scattering // *Coll. Surf. A* 337 (2009) 91–95.
22. **М.В.Авдеев**, И.А.Боднарчук, В.И.Петренко, Х.Т.Холмуродов, С.П.Ярадайкин, Определение предельного парциального мольного объема растворов монокарбоксильных кислот в бензоле методом молекулярно-динамического моделирования // *Ж. Физ. Хим.* 83(7) (2009) 1275–1280.
23. В.И.Петренко, **М.В.Авдеев**, В.Л.Аксенов, Л.А.Булавин, Л.Рошта, Магнитные жидкости при избытке поверхностно-активных веществ по данным малоуглового рассеяния нейтронов // *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтрон. исслед.* 2 (2009) 92–96.
24. А.В.Феоктистов, **М.В.Авдеев**, В.Л.Аксенов, Л.А.Булавин, Д.Бика, Л.Векаш, В.М.Гарамус, Р.Виллумаит, Вариация контраста в малоугловом рассеянии нейтронов на магнитной жидкости магнетит/миристиновая кислота/бензол // *Поверхность. Рентген. синхротрон. нейтрон. исслед.* 1 (2009) 3–6.
25. **M.V.Avdeev**, T.V.Tropin, I.A.Bodnarchuk, S.P.Yaradaikin, L.Rosta, V.L.Aksenov, L.A.Bulavin, On structural features of fullerene C₆₀ dissolved in carbon disulfide: complementary study by small-angle neutron scattering and molecular dynamic simulations // *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 164515, 7 pp.
26. В.И.Петренко, В.Л.Аксенов, **М.В.Авдеев**, Л.А.Булавин, L.Rosta, L.Vekas, V.M.Garamus, R.Willumeit, Анализ структуры водных феррожидкостей методом малоуглового нейтронного рассеяния // *Физ. Тверд. Тела* 52 (2010) 913-916.
27. **М.В. Авдеев**, В.Л. Аксенов, Т.В. Тропин, Модели кластерообразования фуллеренов в растворах. Обзор // *Ж. Физ. Химии* 84(8) (2010) 1405-1416.
28. **M.V.Avdeev**, B.Mucha, K.Lamszus, L.Vekas, V.M.Garamus, A.V.Feoktystov, O.Marinica, R.Turcu, R.Willumeit, Structure and in Vitro Biological Testing of Water-Based Ferrofluids Stabilized by Monocarboxylic Acids // *Langmuir* 26 (2010) 8503–8509.
29. О.А.Кызыма, М.В.Коробов, **М.В.Авдеев**, V.M.Garamus, V.I.Petrenko, V.L.Aksenov, L.A.Bulavin, Solvatochromism and Fullerene Cluster Formation in C₆₀/N-methyl-2-pyrrolidone // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures.* 18 (2010) 458-461.
30. А.В.Порохова, **М.В.Авдеев**, Я.В.Зубавичус, А.А.Велигжанин, Л.Векаш, В.Л.Аксенов, Модуляция размера наномангнетита с покрытием

- монокарбоновыми кислотами, диспергированного в неполярный растворитель // *Изв. Вузов. Физика*. 53 (3/2) (2010) 176.
31. О.А.Кызыма, М.В.Коробов, **М.В.Авдеев**, V.M.Garamus, S.V.Snegir, V.I.Petrenko, V.L.Aksenov, L.A.Bulavin, Aggregate development in C₆₀/N-methyl-2-pyrrolidone solution and its mixture with water as revealed by extraction and mass spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 493 (2010) 103–106.
 32. V.I.Petrenko, **М.В.Авдеев**, V.M.Garamus, L.A.Bulavin, V.L.Aksenov, L.Rosta, Micelle formation in aqueous solutions of dodecylbenzene sulfonic acid studied by small-angle neutron scattering // *Coll. Surf. A* 369 (2010) 160–164.
 33. **М.В.Авдеев**, A.V.Feoktystov, P.Kopcansky, G.Lancz, V.M.Garamus, R.Willumeit, M.Timko, M.Koneracka, V.Zavisova, N.Tomasovicova, A.Jurikova, K.Csach, L.A.Bulavin, Structure of water-based ferrofluids with sodium oleate and polyethylene glycol stabilization by small-angle neutron scattering: contrast-variation experiments // *J. Appl. Cryst.* 43 (2010) 959–969.
 34. **М.В.Авдеев**, В.Л. Аксенов, Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей. Обзор // *УФН* 180(10) (2010) 1009-1034.
 35. G.Lancz, **М.В.Авдеев**, V.I.Petrenko, V.M.Garamus, M.Koneracká, P.Kopčanský, SANS study of poly(ethylene glycol) solutions in D₂O // *Acta Physica Polonica A*. 118 (2010) 980-983.
 36. А.В.Нагорный, В.И.Петренко, **М.В.Авдеев**, Л.А.Булавин, В.Л.Аксенов, Анализ малоуглового рассеяния нейтронов на сильно разбавленных магнитных жидкостях // *Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Исслед.* 12 (2010) 3-8.
 37. V.Závišová, M.Koneracká, M.Můčková, J.Lazová, A.Juríková, G.Lancz, N.Tomašovičová, M.Timko, J.Kováč, I.Vávra, M.Fabián, A.Feoktystov, V.M.Garamus, **М.В.Авдеев**, P.Kopčanský, Biocompatible magnetic fluid stabilized with poly(ethylene glycol) // *J. Magn. Magn. Mater.* 232 (2011) 1408-1411.
 38. В.Л.Аксенов, **М.В.Авдеев**, А.В.Шуленина, Я.В.Зубавичус, А.А.Велигжанин, Л.Рошта, В.М.Гарамус, Л.Векаш, Рассеяние нейтронов и синхротронного излучения в неполярных магнитных жидкостях // *Кристаллография*. Т.56 (5) (2011) С. 848-858.

Рецензируемые национальные журналы и сборники

39. V.L.Aksenov, **M.V.Avdeev**, D.Mihailovic, A.Mrzel, V.D.Vasiliev, A.A.Timchenko, I.N.Serdyuk, Study of fullerene aggregates in pyridine/water solutions // *Electronic properties of novel materials – molecular nanostructures* / Eds. H.Kuzmany, J.Fink, M.Mehring, S.Roth, *AIP Conf. Proc.* 541 (2001) 66.
40. V.L. Aksenov, **M.V. Avdeev**, A.A. Timchenko, I.N. Serdyuk, R.P. May “Aggregation of fullerenes in pyridine/water solutions // *Frontiers of Multifunctional Nanosystems* / Eds. E. Buzaneva, P. Scharff, Kluwer Academic Publishers:Netherlands, (2002) 281.
41. A.Yu.Teterev, **M.V.Avdeev**, M.Kholmurodov, V.L.Aksenov, Organization of solvent at interface with fullerene in solutions C₆₀/carbon disulfide by molecular dynamics simulations // *Proc. International Workshop "Molecular Simulation Studies in Material and Biological Sciences"* / Ed. KhT. Kholmurodov, Nova Publishers: 2007.
42. V.I.Petrenko, L.A.Bulavin, **M.V.Avdeev**, V.L.Aksenov, L.Rosta “Neutron investigations of the interaction of surfactant molecules in non-polar solvent // *Ukr. J. Phys.* 53 (2008) 229-233.
43. O.A.Kyzyma, L.A.Bulavin, V.L.Aksenov, **M.V.Avdeev**, T.V.Tropin, M.V.Korobov, S.V.Snegir, L.Rosta, Organization of fullerene clusters in the system C₆₀/n-methyl-2-pyrrolidone // *Mater. Structure* 15 (2008) 17-20.
44. L.Vekas, **M.V.Avdeev**, D.Bica, Magnetic Nanofluids: Synthesis and Structure // *Nanoscience and Its Applications in Biomedicine* / Ed. Donglu Shi, Springer Verlag, 2009, Chapter 25, pp. 645-704.
45. **M.V.Avdeev**, D.Bica, L.Vekas, V.L.Aksenov, A.V.Feoktystov, L.Rosta, V.M.Garamus, R.Willumeit, Structural aspects of stabilization of magnetic fluids by mono-carboxylic acids // *Solid State Phenomena.* 152-153 (2009) 182–185.
46. A.V.Feoktystov, **M.V.Avdeev**, V.L.Aksenov, V.I.Petrenko, L.A.Bulavin, D.Bica, L.Vekas, V.M.Garamus, R.Willumeit, Contrast variation in small-angle neutron scattering from magnetic fluids stabilized by different mono-carboxylic acids // *Solid State Phenomena* 152-153 (2009) 186–189.
47. A.V.Feoktystov, L.A.Bulavin, **M.V.Avdeev**, V.M.Garamus, P.Kopcansky, M.Timko, M.Koneracka, V.Zavisova, Small-angle neutron scattering by water-based ferrofluid mixed with polyethylene glycol // *Ukr. J. Phys.* 54(4) (2009) 348–354.

48. A.V.Feoktystov, L.A.Bulavin, **M.V.Avdeev**, L.Vekas, V.M.Garamus, R.Willumeit, Small-angle neutron scattering on magnetic fluids stabilized by monocarboxyl acids // *Ukr. J. Phys.* 54(3) (2009) 266–273.
49. V.I.Petrenko, **M.V.Avdeev**, V.L.Aksenov, L.A.Bulavin, L.Rosta, Effect of surfactant excess in non-polar ferrofluids probed by small-angle neutron scattering // *Solid State Phenomena* 152-153 (2009) 198–201.

Сообщения и препринты

50. **М.В. Авдеев**, В.Л. Аксенов, А.В.Феоктистов, Об определении «атомного» и «магнитного» размеров наночастиц в феррожидкостях методом малоуглового рассеяния нейтронов // *Сообщение ОИЯИ* P14-2011-22 (2011) 28С.

ЦИТИРУЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ

- [1] Stuhrmann, H.B. // *Small-angle X-ray scattering* / Glatter O., Kratky O. (Eds.), Acad. Press: London, 1982. P.197.
- [2] Stuhrmann H.B. // *Modern aspects of small-angle scattering* / Brumberger H. (Ed.), Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1995. P.221.
- [3] Stuhrmann H.B., Duce E.D. // *J. Appl. Cryst.* 1975. V.8. P.538.
- [4] Almgren M., Garamus V.M. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V.109. P.11348.
- [5] Rosensweig R.E., *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, 1985.
- [6] Cebula D.J., Charles S.W., Popplewell J. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V.39. P.67.
- [7] Грабчев Б., Балашою М., Бика Д., Куклин А.И. // *Магнитная гидродинамика* 1994. Т.30. С.156.
- [8] Grabcev B., Balasoiu M., Tirziu A., et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V.201. P.140.
- [9] Massart R., Dubois E., Cabuil V., Hasmonay E. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V.149. P.1.
- [10] Иванов А.О., Новак Е.В. // *Коллоидный Ж.* 2007. Т.69. N.3. С.332.
- [11] Dubois E., Cabuil V., Boue F., Perzynski R. // *J. Chem. Phys.* 1999. V.111. P.7147.
- [12] Tadmor R., Rosensweig R.E., Frey J., Klein J. // *Langmuir.* 2000. V.16. P.9117.
- [13] Vékás L., Bica D., Potencz I., Gheorghe S. A. // *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 2001. V.117. P.104.
- [14] Berkowitz A.E., Lahut J.A., Jacobs I.S., et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V.34. P.594.
- [15] Kodama R.H., Berkowitz A.E., McNiff Jr. E.J., Foner S. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V.77. P.394.

- [16] Tronc E., Prené P., Jolivet J.P., et al. // *Hyperfine Interactions*. 1998. V.112. P.97.
- [17] Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. // *J. Phys. Chem.* 1993. V.97. P.3379.
- [18] Korobov M.V., Smith A.L. // *Fullerenes : chemistry, physics and technology / Kadish K.M., Ruoff R.S. (Eds.), A John Wiley&Sons, Inc., 2000. P.53.*
- [19] Безмельницын В.Н., Елецкий А.Б., Окунь М.В. // *УФН*. 1998. Т.168 С.1195.
- [20] Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M., et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. V.12. P.1281.
- [21] Beaucage G. // *J. Appl. Cryst.* 1996. V.29. P.134.
- [22] Beaucage G. J., Kammler H.K., Pratsinis S.E. // *J. Appl. Cryst.* 2004. V.37. P.523.
- [23] Schmidt P.W. // *Modern aspects of small-angle scattering / Brumberger H. (Ed.), Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1995. P.1.*
- [24] Schmidt, P.W. // *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry / Avnir D. (Ed.), John Wiley & Sons, Great Britain, 1989. P.67.*
- [25] Iler R.K., *The Chemistry of Silica*. Wiley: New York, 1979.
- [26] Keefer K.D., Schaefer D.W. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V.56. P.2376.
- [27] Алексеенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И. // *ФТТ*. 1999. Т.41. С.740.
- [28] Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., et al. // *Carbon*. 2005. V.43. P.1722.
- [29] Ōsawa E. // *Pure Appl. Chem.* 2008. V.80. P.1365.
- [30] Korobov M.V., Avramenko N.V., Bogachev A.G., et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V.111. P.7330.

Работа выполнялась при финансовой поддержке: стипендия им. И.М.Франка ЛНФ ОИЯИ 2003; проект МНТЦ 2769, 2004-2006; госконтракт с Роснаукой №02.434.11.2033 в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы», 2005-2006; грант ИНТАС Fellowship Grant for Young Scientists Nr.04-83-2582, 2005-2006; госконтракт с Роснаукой №02.442.11.7375, конкурс «Молодежные исследовательские группы», 2006; грант РФФИ 07-02-92280-СИГ_а, конкурс РФФИ-Сообщество Гельмгольца Германии, 2007-2010; грант РФФИ 09-02-90430-Укр_ф_а, совместный конкурс РФФИ – НАН Украины 2009-2010.