Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт механики сплошных сред
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Кузнецов Андрей Аркадьевич

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СУСПЕНЗИИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Специальность 01.02.05 —
«Механика жидкости, газа и плазмы»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Пшеничников Александр Фёдорович

Пермь — 2016

Оглавление

Стр.

Введение 4

Глава 1. Обзор литературы 11

1.1 Общие представления о магнитных суспензиях 11

1.2 Массоперенос в магнитной жидкости 16

1.3 Фазовое расслоение и агрегация частиц в магнитной жидкости . . 20

1.4 Спонтанное ориентационное упорядочение в жидких дипольных системах 23

Глава 2. Математическая модель и методика расчётов 27

2.1 Уравнения ланжевеновской динамики для магнитных наночастиц в вязкой жидкости 27

2.2 Численное решение уравнений движения 30

2.3 Аппроксимационная формула для потенциала твёрдых сфер . . . 33

Глава 3. Седиментация частиц в горизонтальном слое магнитной жидкости 37

3.1 Постановка задачи и детали численного моделирования 38

3.2 Коэффициент градиентной броуновской диффузии магнитных наночастиц 40

3.2.1 Связь концентрационного профиля с коэффициентом диффузии 41

3.2.2 Приближение Карнахана-Старлинга для коэффициента диффузии твёрдых сфер 43

3.2.3 Основные приближения для коэффициента диффузии твёрдых дипольных сфер 44

3.2.4 Сравнение известных приближений с результатами моделирования. Новая аппроксимационная формула для коэффициента диффузии твёрдых дипольных сфер 46

3.3 О возможности фазового расслоения в системе твёрдых дипольных сфер 51

3.4 Образование плотной упаковки частиц вблизи дна горизонтального слоя . . . 58
3.5 Упорядочение магнитных моментов частиц . . . 61
3.6 Заключение к главе . . . 63

Глава 4. Магнитная структура микроскопических объёмов концентрированной магнитной жидкости . . . 65
4.1 Постановка задачи и детали численного моделирования . . . 66
4.2 Магнитная жидкость в цилиндрическом контейнере . . . 67
4.3 Квазиодномерная система магнитных частиц . . . 71
4.4 Магнитная жидкость в сферическом контейнере . . . 75
4.4.1 Фазовая диаграмма . . . 78
4.4.2 Начальная магнитная восприимчивость . . . 81
4.5 Заключение к главе . . . 84

Глава 5. Структура гибкой дипольной цепочки, взвешенной в вязкой жидкости . . . 85
5.1 Постановка задачи и детали численного моделирования . . . 86
5.2 Магнитная структура цепочки . . . 88
5.3 Пространственная структура цепочки . . . 90
5.4 Влияние вспомогательных связей на организацию частиц . . . 96
5.5 Заключение к главе . . . 97

Заключение . . . 100

Список литературы . . . 102

Введение

Актуальность темы. Магнитная жидкость представляет собой высокодисперсную суспензию магнитных однодоменных частиц в немагнитной жидкости-носителе. Сочетание высокой магнитной восприимчивости со способностью сохранять текучесть в широком диапазоне внешних воздействий обуславливают активное применение этой искусственно синтезируемой субстанции в различных отраслях промышленности и медицине. На основе магнитной жидкости создаются сепараторы для обогащения руд цветных металлов, герметизаторы вращающихся валов, демпферные устройства, разнообразные чувствительные датчики, мощные электродинамические громкоговорители с магнитожидкостным охлаждением и магнитные смазочные материалы. К перспективным биомедицинским приложениям относятся направленная доставка лекарств, использование магнитной жидкости в качестве контрастного вещества для магнито-резонансной диагностики и терапия опухолевых заболеваний (магнитная гипертермия).

Известно, что внешние силовые поля (гравитационное, центробежное или неоднородное магнитное) вызывают дрейф магнитных коллоидных частиц в область с наименьшей потенциальной энергией. В отсутствие конвективных потоков единственным процессом, препятствующим дрейфу, является градиентная броуновская диффузия. Конкуренция двух механизмов ведёт к установлению в системе неоднородного концентрационного распределения частиц, что может негативно отражаться на эксплуатационных характеристиках магнитожидкостных устройств. С другой стороны, перераспределение частиц при центрифугировании традиционно используется при синтезе магнитной жидкости для очистки суспензии от нежелательных тяжелых примесей и изменения её дисперсионного состава. Таким образом, исследование массопереноса в магнитной жидкости под действием внешних полей имеет большое прикладное значение.

Направленные потоки и установившееся пространственное распределение частиц в жидкости во многом определяются межчастичными взаимодействиями – гидродинамическими, стерическими, ван-дер-ваальсовыми и магнитодипольными. Но как теоретическое, так и экспериментальное изучение роли взаимодействий сопряжено с целым рядом методических трудностей. Особую

сложность для исследователей представляют анизотропные и дальнодействующие магнитодипольные взаимодействия. В результате непосредственное влияние взаимодействий на процессы переноса в магнитной суспензии пока мало освещено в отечественной и зарубежной литературе, а другие тесно связанные проблемы, напротив, остаются предметом активных дискуссий на протяжении уже нескольких десятилетий. К таким проблемам относится механизм фазового расслоения магнитной жидкости с образованием в ней высококонцентрированных микрокапельных агрегатов, а также возможность спонтанного возникновения в суспензии крупномасштабной магнитной структуры и связанное с этим изменение её макроскопических свойств. Перечисленные проблемы, которым и посвящено диссертационное исследование, несомненно актуальны и представляют значительный интерес для развития физики и механики магнитных дисперсных систем.

Целью работы является получение информации о поведении суспензии магнитных наночастиц в гравитационном поле и о самоорганизации частиц на микро- и макроуровнях с помощью прямого численного анализа их коллективной динамики. Основное внимание уделено влиянию магнитодипольных и стерических взаимодействий на осаждение частиц в поле тяжести; роли магнитодипольных взаимодействий в концентрационном расслоении магнитной жидкости; спонтанному формированию магнитной структуры в микрообъёмах магнитной суспензии; агрегации частиц с большой энергией магнитодипольных взаимодействий и ограниченными степенями свободы.

Научная новизна:

1. Численно решена задача о гравитационной седиментации магнитных наночастиц в горизонтальном слое магнитной жидкости. Особенностью решения является прямой и точный учёт стерических и магнитодипольных взаимодействий между оседающими коллоидными частицами.
2. Установлены пределы применимости известных в литературе выражений для коэффициента броуновской градиентной диффузии магнитных частиц и предложена новая аппроксимационная формула, справедливая в более широком диапазоне энергий магнитнодипольных взаимодействий.
3. Численно исследовано спонтанное ориентационное упорядочение дипольных моментов частиц в конечных объёмах магнитной суспензии,

ограниченных жёсткими стенками. Продемонстрировано существенное влияние размера и формы контейнера на параметры перехода в упорядоченное состояние и на магнитную структуру системы.

4. Исследована динамика спонтанного перемагничивания в стержнеобразной жёсткой цепочке магнитных частиц, подверженных вращательному броуновскому движению. Обнаружена аналогия этого процесса с неелевской релаксацией одиночной суперпарамагнитной частицы.
5. Исследована динамика и равновесная структура одиночной гибкой цепочки магнитных частиц, взвешенной в вязкой среде. Определены условия перехода такой цепочки в состояние плотной квазисферической или тороидальной глобулы.

Практическая значимость. Предложенное в работе выражение для коэффициента диффузии дисперсной фазы магнитной жидкости может быть использовано при расчёте процессов массопереноса в магнитожидкостных устройствах и для модификации существующих методик синтеза магнитной жидкости. Результаты по самоорганизации дипольных цепочек и по упорядочению магнитных наночастиц внутри микроскопических капсул могут оказаться востребованы при создании новых магниточувствительных функциональных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Комплекс программ для численного моделирования ланжевеновскоǩ динамики взаимодействующих магнитных частиц, взвешенных в вязкой среде.
2. Аппроксимационные выражения для коэффициента градиентной диффузии, осмотического давления и свободной энергии магнитных коллоидных частиц.
3. Вывод о том, что в поле тяжести магнитодипольные взаимодействия могут привести к увеличению коэффициента сегрегации магнитных частиц на несколько порядков, не приводя при этом к фазовому расслоению системы.
4. Вывод о том, что в микрообъёме концентрированной магнитной суспензии, помещенном в контейнер с жёсткими стенками, при достаточно высоких энергиях магнитодипольных взаимодействий происходит спон-

танное формирование крупномасштабной магнитной структуры, вид которой определяется формой контейнера.

5. Вывод о существовании глубокой аналогии между динамикой теплового перемагничивания стержнеобразной цепочки магнитных частиц и неелевской релаксацией одиночной суперпарамагнитной частицы с одноосной анизотропией.
6. Вывод о том, что для длинной гибкой цепочки магнитных наночастиц, взвешенной в вязкой среде, возможен переход в состояние компактной глобулы, но лишь при условии, что целостность цепочки поддерживается дополнительными межчастичными взаимодействиями, отличными от магнитодипольных.

Методология и методы исследования. Все основные результаты работы были получены с помощью численного моделирования методом ланжевеновской динамики. Ряд вспомогательных расчётов был осуществлен с помощью метода Монте-Карло. Для проведения моделирования был создан специализированный программный комплекс, для последующей обработки полученных данных использовались стандартные численные методы, реализованные в открытой библиотеке `scipy` для языка программирования `Python`.

Достоверность результатов исследования обеспечивается проведением тестовых расчётов, использованием апробированных алгоритмов, согласием результатов моделирования с известными аналитическими предсказаниями для предельных случаев и с численными результатами других авторов, полученных в рамках альтернативных подходов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: V Краевая научно-практическая конференция «Физика для Пермского края» (Пермь, 2012); 1-я и 2-я Российская конференция по магнитной гидродинамике (Пермь, 2012, 2015); 15-я и 16-я Международная плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2012, 2014); XVIII и XIX Зимняя школа по механике сплошных сред (Пермь, 2013, 2015); IV и V Всероссийская научная конференция «Физико-химимческие и прикладные проблемы магнитных дисперсных систем» (Ставрополь, 2013, 2015); Mini-workshop meeting «Soft Magnetic Matter: Selected Topics» (Пермь, 2014); 9th International Pamir Conference on Fundamental and Applied MHD, Thermo Acoustics and Space Technologies(Рига, Латвия, 2014);

Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014 (Москва, 2014); XXIV Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2015); 14th International Conference on Magnetic Fluids (Екатеринбург, 2016).

Полностью диссертация обсуждалась на научном семинаре ИМСС УрО РАН (рук. акад. РАН В.П. Матвеенко).

Личный вклад. Постановка задач, обсуждение и интерпретация результатов, а также подготовка публикаций проводились автором совместно с научным руководителем. Выбор используемых методов моделирования, разработка алгоритмов, написание и тестирование программ и сами расчёты проводились автором лично.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 17 печатных работах, в том числе в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК [1—3], 2 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых РИНЦ [4; 5], 6 статьях в сборниках трудов конференций [6—11] и 6 тезисах докладов [12—17].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 121 страницу с 39 рисунками и 1 таблицей. Список литературы содержит 212 наименований.

В **первой главе** даются общие представления о магнитных суспензиях и проводится анализ современного состояния проблем, затрагиваемых в диссертационном исследовании.

Вторая глава содержит описание математической модели магнитной суспензии. Приводятся уравнения ланжевеновской динамики для магнитных частиц в вязкой среде. Обосновывается выбор используемой в работе аппроксимации для потенциала стерического отталквания непроницаемых сфер. Даётся описание методики численного решения уравнений движения.

В **третьей главе** проблема массопереноса в магнитной жидкости рассматривается на примере задачи о седиментации взаимодействующих магнитных частиц в плоском горизонтальном слое суспензии. Данные моделирования используются для установления пределов применимости известных приближений для коэффициента градиентной броуновской диффузии магнитных частиц. Кроме того, предлагается новое аппроксимационное выражение для коэффициента диффузии. Дополнительно на основе найденной аппроксимации выводятся

формулы для осмотического давления частиц и магнитодипольной поправки к свободной энергии магнитной жидкости. Формулы демонстрируют отличное согласие с известными численными результатами других авторов.

Показано, что увеличение параметра магнитодипольных взаимодействий при прочих равных условиях ведёт к увеличению коэффициента сегрегации частиц в поле тяжести на несколько порядков. На основе сравнения результатов моделирования для системы сфер Леннард-Джонса и твёрдых дипольных сфер делается вывод об отсутствии в моделируемом слое магнитной жидкости фазового расслоения.

Обнаружено, что плотная гексагональная упаковка частиц формируется вблизи дна моделируемого слоя, если локальная объёмная доля частиц превышает 50%. Это явление обусловлено в первую очередь стерическими взаимодействиями. Кроме того, продемонстрировано, что при достаточно высоких значениях параметра магнитодипольных взаимодействий в системе возникает спонтанная намагниченность. Распределение намагниченности оказывается неоднородно по высоте, однако всюду в системе вектор намагниченности ориентирован строго в плоскости слоя. Это объясняется тем, что появление нормальной к слою компоненты намагниченности энергетически невыгодно, т.к. приводит к появлению больших размагничивающих полей.

В **четвертой главе** рассматривается проблема ориентационного упорядочения в малом объёме магнитной суспензии, ограниченном жёсткими стенками. Моделируется концентрированная система магнитных частиц в контейнерах сферической и цилиндрической формы. Внешние силовые поля отсутствуют. Показано, что при достаточно высоких значениях параметров магнитодипольных взаимодействий в системе возможно упорядочение моментов. Моменты частиц вблизи стенок всегда направлены по касательным к ним, чтобы исключить появление размагничивающих полей. В сильно вытянутом цилиндре при этом возможна однородная спонтанная намагниченность. Как предельный случай вытянутого цилиндра рассматривается стержнеобразная цепочка магнитных частиц. Установлено, что полный магнитный момент такой системы совершает непрерывные тепловые флуктуации, случайным образом меняя знак проекции на ось цепочки. Средняя частота таких перемагничиваний экспоненциально падает с ростом параметра взаимодействий. Показано, что этот

процесс аналогичен неелевской релаксации суперпарамагнитной частицы с одноосной магнитной анизотропией.

Пятая глава посвящена исследованию одиночной гибкой цепочки магнитных частиц в вязкой среде. Основное внимание сосредоточено на возможности спонтанного схлопывания цепочки в плотное квазисферическое образование, называемое «глобулой». Показано, что формирование глобул возможно, если на движение частиц в цепочке накладывается ограничение, не дающее двум соседним частицам отойти друг от друга дальше, чем на некоторое фиксированное расстояние, составляющее от двух до десяти диаметров частицы. В противном случае, если целостность цепочки не поддерживается искусственно, в системе наблюдается формирование кольцеобразных агрегатов.

В **заключении** приведены основные результаты диссертационного исследования.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Общие представления о магнитных суспензиях

Впервые суспензии, содержащие микроскопические магнитные частицы, были синтезированы ещё в начале 1930-х годов [18]. Интерес исследователей к этим системам был обусловлен их свойством концентрироваться на границах магнитных доменов твёрдых ферромагнетиков [19; 20]. В конце 40-х годов получили распространение магнитные составы для зажимных устройств и тормозов, являющиеся суспензиями ферромагнитных частиц со средним размером от 4 до 12 мкм в минеральном или кремнийорганическом масле [21]. Применение таких составов основывалось на их способности затвердевать в присутствии магнитного поля [22]. Особенностью подобных микродисперсных систем являются интенсивные процессы коагуляции: частицы слипаются под влиянием сил Ван-дер-Ваальса и выпадают в осадок. Их срок службы, как правило, не превышает 100 – 150 часов [23]. Несмотря на низкую коллоидную устойчивость, определенный класс микродисперсных суспензий, получивший название магнитореологических жидкостей, сегодня находит активное применение, прежде всего, в магнитореологических амортизаторах для защиты от вибраций и ударных нагрузок [24].

Магнитная жидкость (также встречаются названия «феррожидкость» или «ферроколлоид») – это суспензия ферромагнитных или ферримагнитных частиц диаметром порядка 10 нм в несущей немагнитной жидкой среде, обычно в воде или в органической жидкости [23]. Частицы представляют собой твёрдую дисперсную фазу, а жидкость – дисперсионную среду. Броуновское тепловое движение поддерживает взвешенные частицы, не давая им осесть под влиянием гравитации или неоднородного магнитного поля, а специальный слой молекулярного покрытия из поверхностно-активного вещества (ПАВ) предохраняет частицы от слипания друг с другом. Концентрация частиц для типичной магнитной жидкости составляет $n \sim 10^{23}$ частиц на кубический метр. Благодаря малым размерам частицы являются однодоменными и обладают постоянным по величине магнитным моментом $\mu = M_s \nu_0$, где M_s – намагниченность на-

сыщения материала частицы, ν_0 – объём магнитного ядра. Именно изучению свойств нанодисперсных магнитных жидкостей посвящено настоящее исследование. Замечательной особенностью этого искусственно синтезируемого вещества, не встречающегося в природе, является то, что сохраняя все привычные свойства жидкости, такие как вязкость и текучесть, оно способно очень сильно взаимодействовать с магнитным полем. Впервые магнитные жидкости были синтезированы Пейпеллом в середине 60-х годов [25]. Он же предложил устоявшийся термин «магнитная жидкость» («magnetic fluid»). Жидкости были созданы в рамках работы по проекту «Аполлон» для решения ряда принципиальных проблем, связанных с созданием надёжных герметизаторов между подвижными элементами космический скафандров и с разработкой способов подачи жидкого ракетного топлива [26]. Методика синтеза Пейпелла (метод диспергирования) была относительно проста: магнетит (минерал, известный своими сильными магнитными свойствами) вместе с керосином или другой органической жидкостью загружают в шаровую мельницу и подвергают механическому измельчению длительное время (несколько недель). В процессе измельчения в массу вводят ПАВ, на выходе получая стабильную магнитную жидкость. Создание качественных дисперсных систем требует применения эффективных стабилизаторов. Известно, что при применении обычного мыла получить достаточно высокие концентрации коллоидных частиц, даже малых размеров, не удаётся, т.к. они сразу же объединяются в агрегаты и осаждаются [26]. Заслугой Пейпелла является использование для создания защитных оболочек олеиновой кислоты. Метод диспергирования ведёт к высокой стоимости конечного продукта. Альтернативой ему являются методы конденсации, в которых частицы образуются в результате объединения отдельных молекул. В частности, распространен метод химического осаждения, в котором частицы магнетита образуются из раствора солей двух- и трёхвалентного железа в результате действия на него избытка щелочи [27]. Также существует класс ионно-стабилизированных магнитных жидкостей, в которых на поверхности частицы формируется двойной электрический слой, который препятствует сближению частиц. Несущей жидкостью в таких суспензиях выступают жидкие электролиты (вода) [22; 28].

Первые систематические исследования свойств магнитных жидкостей были проведены группой Рональда Розенцвейга [29—33]. Розенцвейгом были исследованы вопросы коллоидной устойчивости магнитных дисперсных систем,

широко освещены различные типы гидродинамической неустойчивости в магнитной жидкости, предложены идеи многочисленных практических приложений. Розенцвейгом был введен термин «феррожидкость» («ferrofluid»). Стоит отметить, что хотя термин и утвердился в литературе, он не совсем удачный. По своим свойствам в изученном диапазоне концентраций и температур магнитная жидкость является парамагнетиком и не обладает намагниченностью в отсутствие внешнего поля, хотя теоретическая возможность появления дальнего ориентационного порядка, т. е. перехода в «ферромагнитное» состояние активно обсуждается (см. параграф 1.4). Розенцвейг является создателем нового раздела гидродинамики, посвященного движению жидкости под действиястием больших сил магнитной поляризации. Новая дисциплина получила название «феррогидродинамика» [23]. В рамках феррогидродинамики магнитная жидкость рассматривается как сплошная среда, относительным движением несущей жидкости и магнитных части принебрегают, как и конечным временем релаксации намагниченности к равновесному значению. В гидромеханические уравнения движения среды входит объёмная плотность магнитных сил $\propto (\boldsymbol{M}\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{H}$, где $\boldsymbol{M}$ – намагниченность жидкости, $\boldsymbol{H}$ – напряженность магнитного поля. Как правило, в феррогидродинамике пренебрегают многими эффектами межчастичных взаимодействий. Например, магнитные свойства суспензии описываются в рамках теории Ланжевена для парамагнитного газа, и начальная магнитная восприимчивость $\chi = \partial M/\partial H|_{H\to 0}$ даётся ланжевеновским значением [23]

$$\chi_L = \frac{\mu_0 \mu^2 n}{3 k_B T}, \tag{1.1}$$

где $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м, k_B – постоянная Больцмана, T – температура системы. Однако из эксперимента известно, что одночастичная модель Ланжевена корректно описывает магнитные свойства концентрированных коллоидов только в области высоких температур и не способна описать высокие значения восприимчивости $\chi \sim 120 - 150$, наблюдаемые при $T \sim 230 - 240K$ [34]. Одним из актуальных направлений исследований на сегодняшний день является развитие теорий магнитных жидкостей, учитывающих влияние межчастичных взаимодействий на их свойства.

Основные типы межчастичного взаимодействия в магнитных жидкостях: Ван-дер-Ваальсовы, стерические, гидродинамические и магнитодиполь-

ные. Роль дисперсионного Ван-дер-Ваальсового взаимодействия существенна при малых расстояниях между поверхностью частиц, нестабилизированные коллоидные частицы при плотном контакте формируют крупные кластеры. Защитные оболочки ПАВ действуют как упругие амортизаторы и создают потенциальный барьер, не дающий частицам сблизиться на расстояние, достаточное для необратимой коагуляции. В этом заключается механизм стерического отталкивания. Безусловно, даже в этом случае слабое изотропное притяжение между частицами сохраняется и оно увеличивается с ростом размера частиц, однако для упрощения теоретического рассмотрения им часто пренебрегают. Простейший способ учёта стерических взаимодействий – с помощью парного потенциала твёрдых сфер:

$$u_{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < d \\ 0, & r_{ij} \geq d, \end{cases} \tag{1.2}$$

где r_{ij} – расстояние между центрами частиц. Гидродинамические взаимодействия обусловлены тем, что коллоидная частица при движении в вязкой несущей среде неизбежно возмущает эту среда, а возмущение, в свою очередь, влияет на движение окружающих частиц. Точный учёт гидродинамический взаимодействий как в теоретическом, так и в численном исследовании - чрезвычайно сложная задача. Эти взаимодействия важны при исследовании кинетики частиц и при поведении суспензии при нестационарных внешних воздействиях, однако при изучении равновесных свойств системы, их влиянием можно пренебречь [35]. Диполь-дипольное (магнитодипольное) взаимодействие между двумя однородно намагниченными сферическими частицами описывается парным потенциалом:

$$u_{DD}(i,j) = \frac{\mu_0}{4\pi}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^5}\right). \tag{1.3}$$

Количественной характеристикой интенсивности магнитодипольных взаимодействий в магнитной жидкости служит безразмерный параметр взаимодействий

$$\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu^2}{d^3 k_B T}, \tag{1.4}$$

где $d = d_0 + 2\delta + 2l$ – гидродинамический диаметр частицы, d_0 – диаметр магнитного ядра, δ – ширина твёрдого немагнитного слоя порядка постоянной кристаллической решетки частицы, l – длина молекулы ПАВ ($l \simeq 2$ нм). Его физический смысл – отношение характерной энергии магнитодипольных взаимодействий пары частиц при их плотном контакте к энергии броуновского теплового движения. Из определения (1.5) видно, что выполняется соотношение

$$\chi_L = 8\lambda\varphi, \tag{1.5}$$

где $\varphi = \nu n$ – объёмная доля частиц, $\nu = (\pi/6)d^3$ – гидродинамический объём частицы. При $\lambda \gg 1$ пары частиц стремятся сблизиться и сонаправить свои магнитные моменты (такую конфигурацию называют «голова-хвост»). В разреженном коллоиде это ведет к образованию цепочечный и кольцеобразных агрегатов [22]. Для коммерческих магнитных жидкостей при комнатной температуре $\lambda \simeq 1$. Однако жидкости с высокими λ могут обладать рядом крайне полезных для практики свойств: например, именно интенсивные магнитодипольные взаимодействия ведут к сильному увеличению магнитной восприимчивости коллоида [34]. В лабораторных исследованиях суспензий с частицами из магнетита достижимы значения $\lambda \lesssim 3$ [36], кроме того, в литературе можно найти данные о стабильных магнитных жидкостях, для которых параметр взаимодействий имеет крайне высокие значения $\lambda \simeq 10$ [37].

Простейшая модель, в рамках которых производится учёт основных типов межчастичных взаимодействий в магнитной жидкости – модель твёрдых дипольных сфер («dipolar hard spheres») [38]. Жидкость представляет собой взвесь однородно намагниченных непроницаемых сферических частиц в вязкой жидкости. Полная энергия взаимодействия между каждой парой частиц даётся суммой потенциалов (1.2) и (1.3). При теоретическом изучении этой модели активно задействуются методы термодинамики и статистической механики [38—40]. Несмотря на кажущуюся простоту модели, область применимости большинства аналитических теорий ограничена областью $\lambda \leq 2$, а многие принципиальные вопросы, связанные со свойствами модели остаются дискуссионными (см. параграфы 1.3 и 1.4). Основную сложность при аналитическом рассмотрении представляет учёт дальнодействующих и анизотропных магнитодипольных взаимодействий. Поэтому особую роль играют численные исследования методами Монте-Карло и молекулярной (ланжевеновской) динамики, в которых взаимо-

действия между каждой парой частиц учитываются напрямую и точно [41—44].

Отметим, что прямое количественное сопоставление результатов теоретических и численных исследований модели твёрдых дипольных сфер с экспериментом осложнено явлениями объёмного сжатия жидкой матрицы и роста намагниченности насыщения материала частицы при понижении температуры – μ и φ для реальной жидкости являются функциями T [36]. Кроме того, реальные жидкости полидисперсны, т.е. в системе имеется разброс по диаметрам, а значит и по магнитным моментам [45; 46]. Простейший способ учесть это обстоятельство – заменить в аналитических выражениях параметры частиц на соответствующие им средние значения по распределению диаметров ($\langle\mu^2\rangle$, $\langle d^3\rangle$), однако более точный подход требует существенной модификикации соотношений для монодисперсной системы [34; 47].

1.2 Массоперенос в магнитной жидкости

Присутствие внешних силовых полей вызывает направленный дрейф коллоидных частиц в магнитной жидкости. Основные механизмы дрейфа – это седиментация, т.е. осаждение частиц в гравитационном поле (или, эквивалентно, в поле центробежных сил), и магнитофорез, т.е. движение частиц в направлении градиента магнитного поля. Единственным процессом, препятствующим дрейфу в отсутствие конвективных потоков является гравитационная броуновская диффузия, стремящаяся выровнять концентрацию частиц в объеме системы. Процессы массопереноса в магнитной жидкости являются достаточно медленными. Изначально однородное распределение частиц в реальных магнитожидкостных устройствах может сохраняться от нескольких дней до нескольких месяцев в зависимости от величины внешних полей и характерных размеров полости с жидкостью [22]. Однако с течением времени в системе устанавливается неоднородное распределение, что может вести к дрейфу рабочих характеристик устройств и нестабильному режиму их работы. К примеру, известно, что дрейф частиц под влиянием сильных градиентных полей в магнитожидкостных уплотнителях приводит к нелинейному изменению удерживаемого ими перепада дав-

ления с течением времени [48—50]. Магнитофорез частиц в магнитожидкостных сепараторах вызывает непрерывное опускание верхней границы жидкости и вытекание слабоконцентрированной магнитной суспензии из межполюсного зазора [51; 52].

Установление точного вида распределения частиц в некотором объёме магнитной жидкости в произвольный момент времени требует решения краевой задачи, в наиболее общем случае включающей уравнения Максвелла для магнитного поля и уравнение массопереноса дисперсной фазы, корректно учитывающее все три основных механизма переноса частиц [53—56]. До сих пор во многих работах решение этой краевой задачи происходит в приближении разбавленных растворов, в рамках которого взаимодействия между коллоидными магнитными частицами не учитываются [49; 50; 54; 57]. В этом случае задача существенно упрощается, её магнитостатическая и диффузионная составляющие могут быть рассмотрены раздельно, и стационарное решение уравнения массопереноса может быть получено аналитически [58; 59]. Однако в области высоких и умеренных концентраций частиц, которая наиболее интересна с научной и прикладной точек зрения, роль межчастичных взаимодействий становится существенной, и пренебрегать ими уже нельзя [55].

Среди работ, посвященных исследованию влияния межчастичных взаимодействий на процессы массопереноса в дисперсных системах, необходимо выделить известную статью Бэтчелора [60], в которой классическая теория диффузии Эйнштейна [61], была обобщена на случай непроницаемых сферических коллоидных частиц, между которыми действуют стерические и гидродинамические взаимодействия. Были рассмотрены явления самодиффузии и градиентной диффузии в системе твёрдых сфер. Для случая градиентной диффузии было показано, что на коллоидные частицы при наличии градиента концентрации действует термодинамическая сила, равная $-\nabla\mu_p$, где μ_p – химический потенциал, рассчитываемый для ансамбля частиц в отсутствие дисперсионной среды. На основе этого положения было получено выражение для коэффициента градиентной броуновской диффузии D твёрдых сфер в линейном приближении по их объёмной доле:

$$D = D_0(1 + 1.45\varphi), \tag{1.6}$$

где $D_0 = b_0 k_B T$ – эйнштейновский коэффициент диффузии для одиночной частицы в вязкой жидкости, $b_0 = 1/3\pi\eta d$ – подвижность частицы с гидродинами-

ческим диаметром d в жидкости с вязкостью η. Формула применима при малых концентрациях $\varphi \leq 10^{-2}$. В работах [62; 63] Бэтчелором была развита теория седиментации в разбавленной системе монодисперсных и полидисперсных твёрдых сфер. Позже на основе этой теории удалось описать экспериментальные данные работы [64], что подтвердило значительную роль стерический взаимодействий в гравитационном осаждении коллоидных частиц. Цеберс в работе [39] получил аналитическое выражение для химического потенциала коллоидных частиц, учитывающее эффект вытесненного объёма. В работе [65] с помощью теории функционала плотности была исследована седиментация в суспензии заряженных монодисперсных твёрдых сфер, позже теория была расширена на случай бидисперсного коллоида [66]. Значительный прогресс в изучении массопереноса в магнитных дисперсных системах был достигнут в работах [67; 68], где на основе термодинамического подхода, предложенного Бэтчелором, было получено выражение для коэффициента градиентной диффузии магнитных наночастиц в вязкой среде. Учёт стерических взаимодействий производился в приближении Карнахана-Старлинга для уравнения состояния твёрдых сфер [69], а эффективное притяжение между частицами за счёт магнитодипольных взаимодействий учитывалось в виде линейной по объёмной доле поправки, выведенной в рамках термодинамической теории возмущений. В работах [70; 71] влияние внешнего магнитного поля на диффузию частиц в концентрированной агрегативно устойчивой магнитной жидкости исследовалось экспериментально. Было установлено, что в направлении внешнего поля коэффициент градиентной диффузии растет с увеличением напряжённости поля, а в направлении, поперечном полю, наоборот, уменьшается. Авторам [70; 71] удалось количественно описать опытные данные на основе теории среднего поля, в которой константа среднего поля рассматривалась как подгоночный параметр. Морозов [72; 73] успешно описал наблюдаемую анизотропию диффузии во внешнем поле в рамках средне-сферического приближения. Им были получены аналитические выражения для эффективного коэффициента диффузии при различных ориентациях поля, учитывающие стерические и магнитодипольные межчастичные взаимодействия. Основными ограничениями этих выражений являются привязка к геометрии бесконечного плоского слоя и требование однородности внешнего поля. Также Морозовым было показано, что анизотропия подвижности частиц во внешнем поле существенно слабее анизотропии термодинамическим сил. В

работе [74] было теоретически изучено влияние на градиентную диффузию магнитной жидкости цепочечных агрегатов. Было предсказано, что присутствие агрегатов может привести к увеличению коэффициента диффузии вдоль поля на несколько порядков по сравнению с коэффициентом диффузии поперек поля. В работе [55], по всей видимости, было предложено наиболее общее на настоящий момент уравнение массопереноса в магнитной жидкости. Полный поток частиц в этом уравнении разделяется на три слагаемых: седиментационный поток, поток частиц под действием градиента магнитного поля и диффузионный поток, записанный в форме закона Фика. Коэффициент градиентной диффузии частиц рассматривается как скалярная функция параметра взаимодействий λ и локальной объёмной доли частиц φ. В работе [56] на основе теории массопереноса [55] была предложена двухфракционная модель, учитывающая наличие в магнитной жидкости квазисферических агрегатов. Такие агрегаты содержат от нескольких единиц до нескольких десятков магнитных частиц и являются результатом необратимой коагуляции слабо стабилизированных частиц с поврежденной защитной оболочкой под действием сил Ван-дер-Ваальса (как правило, агрегаты возникают на этапе синтеза жидкости). В рамках указанной модели удалось точно описать экспериментальные концентрационные профили магнитной жидкости. В работе [47] уравнение массопереноса [55] было обобщено на случай полидисперсной жидкости. Отметим, что в перечисленных работах [47; 55; 56] используются различные приближения для изотропного коэффициента градиентной диффузии частиц и все они имеют различные области применимости, как правило, ограниченные значением параметра магнитодипольных взаимодействий $\lambda = 2 \div 3$. Актуальной задачей для теории массопереноса в магнитной жидкости является поиск аналитического выражения для коэффициента градиентной броуновской диффузии магнитных частиц, справедливого в широкой области параметров магнитодипольных взаимодействий и концентраций частиц.

1.3 Фазовое расслоение и агрегация частиц в магнитной жидкости

Одним из наиболее примечательных явлений, указывающих на сильное влияние межчастичных взаимодействий на свойства магнитной жидкости, является фазовое расслоение взвеси коллоидных частиц, аналогичное фазовому переходу первого рода типа «газ – жидкость» в молекулярных системах. Расслоение магнитных жидкостей с образованием капель конденсированной фазы на фоне разреженного «газа» коллоидных частиц многократно наблюдалось в лабораторном эксперименте, как в присутствии внешнего поля, так и без него [75—78]. Области конденсированной фазы, микрокапельные агрегаты, имеют размер порядка нескольких микрон, содержат от 10^4 до 10^6 частиц и обладают поверхностным натяжением. В отсутствие внешнего магнитного поля капли конденсированной фазы имеют сферическую форму, а при наличии магнитного поля вытягиваются вдоль него [79]. Также присутствие внешнего поля ведёт к повышению критической температуры, при которой фазовый переход становится возможен. Это указывает на то, что магнитодипольные взаимодействия играют в процессе расслоения значительную роль. Однако уже долгое время остаётся дискуссионным вопрос о том, достаточно ли для расслоения магнитной жидкости одних лишь анизотропных магнитодипольных взаимодействий, либо необходимы и другие механизмы межчастичного притяжения. Лабораторные эксперименты не дают ответа на этот вопрос, так как слабые Ван-дер-Ваальсовы притяжения между коллоидными частицами всегда присутствуют в магнитных жидкостях.

Теоретически фазовое расслоение магнитной жидкости было впервые предсказано в работе де Жена и Пинкуса [80] и объяснено как результат действия магнитодипольных взаимодействий, которые, будучи усредненными по ориентациям диполей, приводят к эффективному притяжению между частицами. В дальнейшем переход предсказывался в рамках большого числа статистико-механический теорий магнитной жидкости, хотя для критических параметров перехода имелся большой разброс [39; 40; 81—83]. Весьма неожиданными в этой связи выглядели полученные в начале 90-х годов численные результаты об отсутствии фазового перехода «газ – жидкость» в системах твердых и мягких дипольных сфер [84—86]. Дальнейшие исследования показали, что фазовый

переход в численном исследовании удаётся наблюдать, если магнитодипольные взаимодействия дополняются слабым изотропным притяжением частиц [87—91] или при малых отклонениях формы частиц от сферической [92—94]. Работы, в которых классическое фазовое расслоение обычных дипольных сфер всё-таки наблюдалось, встречались, но были немногочисленны [95—99]. Причины разногласия результатов этих работ с прочими имеющимися в литературе данными до конца не ясны, но очевидно, что они должны быть связаны с особенностями использованных авторами численных схем. Например, в работах Пшеничникова и Мехоношина [97—99] с помощью метода Монте-Карло удалось получить фазовый переход в системе твёрдых дипольных сфер, на которую не накладывались стандартные периодические граничные условия. По мнению авторов, наложение этих граничных условий в случае дальнодействующих магнитодипольных взаимодействий может стать источником численных артефактов.

В подавляющем большинстве работ по численному исследованию суспензий дипольных сфер вместо фазового расслоения в области параметров $\lambda \gtrsim 3$ и $\varphi < 0.1$ наблюдалось превращение системы в «гель» цепочечных агрегатов, внутри которых магнитные моменты соседних частиц упорядочены по типу «голова – хвост». Явление агрегации (ассоциации) частиц в цепочки является прямым следствием анизотропного характера магнитодипольных взаимодействий и также впервые было теоретически осмыслено в работе де Жена и Пинкуса [80]. Авторы исследовали поведение частиц в разбавленной суспензии и продемонстрировали возможность формирования случайно ориентированных цепочек, а также кластеров частиц и кольцеобразных агрегатов в нулевом поле. В приложенном магнитном поле вероятность образования цепей увеличивается, а сами цепочки выстраиваются вдоль силовых линий поля. В дальнейшем существование цепочек в магнитной жидкости было подтверждено экспериментально [100—103] и с помощью численного моделирования методами Монте-Карло и молекулярной динамики [43; 104—106]. Присутствие цепочечных агрегатов в коллоидном растворе способно оказывать существенное влияние на гидродинамические, диффузионные, магнитооптические и реологические свойства магнитной жидкости [74; 107—115].

Тесная связь явлений ассоциации магнитных частиц и фазового расслоения магнитной жидкости была подчеркнута в статьях [116; 117]. Указывалось, что стремление частиц к ассоциации конкурирует с их стремлением к конденса-

ции и может подавить фазовый переход. В работе [118] было предсказано, что образование цепей должно предшествовать фазовому переходу первого рода, причём при расслоении именно цепочки формируют «газообразную» фазу, а «жидкая» фаза представляет собой сеточную структуру, содержащую большое количество Y-образных соединений из трёх частиц. Однако анализ, проведенный в [119], показал, что «переход между состояниями с доминирующим числом частиц в цепочках к состоянию с доминирующей сеткой не является разрывным переходом первого рода». В недавней серии работ [120—123], объединившей высокоточное Монте-Карло моделирование и аналитические расчеты, предсказанный в [118] фазовый переход также не был обнаружен. Было показано, что в предполагаемой области перехода $6 \leq \lambda \leq 8$, $0 < \varphi \leq 0.07$ система дипольных сфер сильно агрегирована, но сохраняет пространственную однородность. Также было показано, что при больших энергиях магнитодипольных взаимодействий $\lambda > 7$ доминирующими объектами в разреженной системе дипольных сфер становятся кольца.

Ряд аналитических работ предсказывает ещё один возможный механизм фазового расслоения в агрегированной дипольной системе – за счет схлопывания наиболее длинных цепей в компактные глобулы, которые становятся зародышами конденсированной фазы [124; 125]. В [105] было показано, что такой сценарий реализуется в рамках штокмайеровской модели, которая дополняет модель дипольных сфер изотропным короткодействующим притяжением между частицами, но в системах дипольных сфер образования глобул до сих пор не наблюдалось. Возможная причина этого, согласно [124], в том, что для образования цепочек достаточной длины, полное количество частиц в системе должно превышать некое критическое значение, составляющее от нескольких сотен до нескольких тысяч. По порядку величины это как раз совпадает с числом частиц, обычно задействуемых в численном эксперименте. Например, в наиболее масштабном на сегодняшний день Монте-Карло исследовании микроструктуры разреженной магнитной суспензии [120] моделировался ансамбль из пяти тысяч частиц. Таким образом, вопрос о возможности структурного перехода «клубок – глобула» в системе дипольных сфер без дисперсионного изотропного притяжения остается открытым, как и тесно связанный с ним вопрос о механизме фазового расслоения магнитной жидкости.

1.4 Спонтанное ориентационное упорядочение в жидких дипольных системах

Известный дискуссионный вопрос физики дипольных жидких сред (в том числе магнитных жидкостей) – возможность в них перехода в ориентационно упорядоченное состояние в отсутствие внешнего поля. Впервые этот вопрос был поднят Дебаем [126], который применил теорию среднего поля Вейса, изначально развитую для твёрдых ферромагнетиков, для описания диэлектрических свойств полярных молекулярных жидкостей. Как и для твёрдых ферромагнетиков, теория предсказывала существование у жидкости точки Кюри. Последующие теории полярных жидкостей, созданные Онсагером [127], Кирквудом [128] и Вертгеймом [129], ориентационного упорядочения не предсказывали. В контексте магнитных жидкостей проблема дальнего ориентационного порядка была поставлена в работах [39; 82], в которых теория среднего поля использовалась для аналитического описания явления фазового расслоения магнитного коллоида. Вполне ожидаемо, результаты продемонстрировали наличие ориентационного упорядочения, причём спонтанной намагниченностью обладала только концентрированная «жидкая» фаза расслоившейся системы частиц, тогда как «газообразная» фаза оставалась парамагнитной. Теория среднего поля даёт следующее выражение для статической начальной магнитной восприимчивости магнитной жидкости χ:

$$\chi = \frac{\chi_L}{1 - \frac{\chi_L}{3}}. \tag{1.7}$$

При $\chi_L = 3$ формула (1.7) предсказывает расхождение восприимчивости, что соответствует фазовому переходу в «ферромагнитное» состояние. Однако из эксперимента хорошо известно, что в реальных магнитных жидкостях в соответствующей области концентраций и температур такого поведения не обнаруживается, восприимчивость остаётся высокой, но конечной величиной [130; 131]. Модифицированная теория среднего поля [132] и средне-сферическая модель [45; 133], намного более точно описывающие начальную восприимчивость и кривую намагничивания реальных ферроколлоидов в области интенсивных магнитодипольных взаимодействий, фазового перехода не предсказывают. Фазовый пе-

реход типа «парамагнетик – ферромагнетик» для штокмайеровской жидкости был предсказан в рамках теории функционала плотности Гро и Дитриха [134—138]. Позже подход, использованный в [134—138], критиковался Ивановым, который в работе [139] показал, что применение теории функционала плотности в области температур, много меньших, чем предсказываемая критическая точка, ведет к появлению в ферримагнитного ориентационного порядка: моменты 80% частиц ориентированы в одном направлении, а моменты оставшихся 20% имеют противоположное направление. Этот результат в [139] рассматривается как не имеющий физического смысла. В работе [140] Морозовым на базе формализма прямой корреляционной функции было явно продемонстрировано, что способ учёта магнитодипольных взаимодействий в теории функционала плотности Гро и Дитриха представляет собой слабо модифицированную теорию среднего поля. Также Морозов показал, что определяющую роль в ориентационном фазовом переходе, если он действительно возможен, должны играть короткодействующие корреляции между частицами. Со ссылкой на работу [141] делается предположение об антиферромагнитном характере короткодействующих корреляций в дипольной жидкости и, соответственно, о невозможности в ней дальнего ориентационного порядка. В [141] действительно доказывается, что основное состояние сферического образца с диполями, расположенными в узлах кубической решетки, является антиферромагнитным. Но согласно [142] основное состояние дипольной решетки сильно зависит от её пространственной конфигурации, в частности для двумерной гексагональной решётки дискообразной формы диполи в основном состоянии упорядочены не антиферромагнитно, а азимутально и формируют одиночный макроскопический вихрь. Для некоторых бесконечных двумерных решёток основное состояние является ферромагнитным [143].

Экспериментальные данные о возможности дальнего ориентационного порядка в различных жидких системах с интенсивными диполь-дипольными взаимодействиями немногочисленны. В статьях [144; 145] на основе измерений намагниченности и восприимчивости сферического контейнера с переохлаждённым жидким металлом (сплавом $Co_{80}Pd_{20}$) был сделан вывод о наличии в системе ферромагнитных доменов; значительную роль в их формировании должны играть обменные взаимодействия. В работе [146] исследовались диэлектрические свойства жидкой воды внутри наноскопических пор, понижающих её температуру замерзания. Наличие особенности на температурной зависимости

проницаемости было истолковано авторами как фазовый переход в ферроэлектрическое состояние. В недавней работе [147] исследовалось ориентационное упорядочение в системе наноразмерных магнитных дискообразных пластинок, взвешенных в нематическом жидком кристалле. Наглядно была продемонстрировано, что для такой системы возможна спонтанная намагниченность, а на кривых намагничивания имеются петли гистерезиса. В работе [148] ферромагнитные домены наблюдались в суспензии магнитных дисков в изотропной жидкости. Ясно, что дальний ориентационные порядок таких систем во многом определяется анизотропией формы частиц. В работе [78] исследовались магнитные свойства более стандартной магнитной жидкости с квазисферическими частицами и высокими параметрами взаимодействий $\lambda = 3 \div 8$: обнаруженный быстрый рост восприимчивости с уменьшением температуры авторы истолковали как проявление «ферромагнитных флуктуаций», а также оценили точку Кюри для жидкости путём экстраполяции экспериментальных зависимостей $1/\chi = f(T)$ к значению $1/\chi = 0$. В работе [131] было показана ненадёжность такой экстраполяции. В работах [149; 150] сообщалось о возникновении развитой системы агрегатов с нескомпенсированным магнитным моментом при длительном хранении магнитной жидкости или при нарушении её агрегативной устойчивости путём добавления избытка коагулятора.

Достоверные лабораторные данные о том, достаточно ли интенсивных магнитодипольных взаимодействий между сферическими частицами для появления ориентационного фазового перехода, отсутствуют. При этом возникновение спонтанной намагниченности регулярно наблюдается в численном моделировании твёрдых и мягких дипольных сфер методами Монте-Карло и молекулярной динамики в области параметров $\lambda \geq 4$ и $\varphi \geq 0.3$ [42; 151—157]. Причины разногласия не ясны. Отметим, что традиционный подход при моделировании дипольных систем предполагает наложение на них периодических граничных условий, что позволяет снизить зависимость свойств системы от числа частиц и гипотетически приблизиться к пределу макроскопической системы, в которой дополнительно исключено возникновение размагничивающих полей. При этом в реальном макроскопическом контейнере с магнитной жидкостью размагничивающие поля неизбежно возникнут, если намагниченность системы вблизи стенки контейнера имеет компоненту, нормальную к этой стенке [158]. В работе [159] на основании общих принципов предсказывается, что если дальний ориентаци-

онный порядок в дипольной жидкости и возможен, его характер должен существенным образом зависеть от формы образца, что связано именно со стремлением минимизировать энергию размагничивающих полей. Прямых численных исследований упорядочения дипольных сфер внутри контейнеров с жёсткими стенками до сих не проводилось. Влияние различных граничных условий на магнитные свойства дипольных сфер рассматривалось в [160]. Было продемонстрировано, что для умеренных значений λ магнитная восприимчивость сферического контейнера гораздо медленнее сходится к пределу $\chi(N \to \infty)$ с ростом числа частиц, чем в случае периодических граничных условий. Области высоких параметров взаимодействий и высоких концентраций, где предположительно должен происходить фазовый переход, не рассматривалась. Некоторые авторы высказывали опасения, что само по себе наложение периодических граничных условий на систему с дальнодействующими взаимодействиями может оказаться источником численных артефактов [99; 161]. В [157] показывается, что на результат моделирования существенно влияет не только тип граничных условий, но и размер системы. Даже при наличии периодических граничных условий и в отсутствие размагничивающих полей состояние с однородной спонтанной намагниченностью может сменяться неоднородным ориентационным распределением с образованием доменной структуры или крупных вихрей, если число твёрдых дипольных сфер велико ($N > 4000$). Таким образом, актуальной является задача о самоорганизации взаимодействующих магнитных частиц внутри контейнеров различной формы и размера. Возможно, детальное рассмотрение этой задачи поможет прояснить ситуацию с гипотетическим фазовым переходом типа «парамагнетик – ферромагнетик» в реальной магнитной жидкости.

Глава 2. Математическая модель и методика расчётов

2.1 Уравнения ланжевеновской динамики для магнитных наночастиц в вязкой жидкости

Сущность используемого в работе подхода заключается в следующем: вместо того, чтобы рассматривать магнитную жидкость в приближении сплошной среды и характеризовать её с помощью совокупности скалярных и векторных полей (полей концентрации дисперсной фазы, намагниченности, скорости и т.д.), динамика каждой отдельной коллоидной частицы, взвешенной в вязкой среде, рассматривается индивидуально. Дело в том, что для замыкания уравнений гидромеханики магнитной жидкости необходимо использовать разнообразные материальные соотношения (например, закон намагничивания или зависимость коэффициента диффузии частиц от их концентрации и температуры) [162; 163]. Имеющиеся в литературе приближения для этих соотношений имеют ограниченную область применимости, нашей же целью является изучение поведения жидкости при произвольных значениях объёмной доли частиц и энергии магнитодипольных взаимодействий. В данной работе потенциалы и силы взаимодействия между каждой парой частиц рассчитываются напрямую. Выражения для парных потенциалов взаимодействия коллоидных частиц хорошо известны и имеют относительно простой вид. Таким образом, в рамках используемого подхода ограничения на величину энергий межчастичных взаимодействий отсутствуют.

Во всех рассматриваемых в работе задачах моделируемая система представляет собой совокупность из фиксированного конечного числа магнитных частиц (N), взвешенных в вязкой немагнитной среде. Температура системы T фиксирована, макроскопические потоки в ней отсутствуют. Предполагается, что система монодисперсна, т.е. все частицы обладают одинаковым гидродинамическим диаметром d, магнитным моментом μ и массой m. Поступательное движение i-й частицы ($i = 1, 2, \ldots, N$) описывается с помощью уравнения Ланжевена [41; 43]:

$$m\dot{\boldsymbol{v}}_i = \boldsymbol{f}_i - \gamma^T \boldsymbol{v}_i + \boldsymbol{\zeta}_i^T, \tag{2.1}$$

где m – масса частицы, $\boldsymbol{v}_i$ – её скорость, точка означает производную по времени, $\boldsymbol{f}_i$ – сумма консервативных сил, обусловленных межчастичными взаимодействиями и действием внешних полей, второе слагаемое в правой части – трение при движении в вязкой среде (сила Стокса), $\gamma^T = 3\pi\eta d$ – коэффициент поступательного трения, η – вязкость жидкости, $\boldsymbol{\zeta}_i^T$ – случайная броуновская сила, описывающая хаотичные столкновения частицы с молекулами несущей среды (тепловой шум). Аналогично запишется уравнение вращательного движения:

$$J\dot{\boldsymbol{\omega}}_i = \boldsymbol{\tau}_i - \gamma^R\boldsymbol{\omega}_i + \boldsymbol{\zeta}_i^R, \tag{2.2}$$

где $J = 0.1md^2$ – момент инерции частицы, $\boldsymbol{\tau}_i$ – момент консервативных сил, $\gamma^R = \pi\eta d^3$ – коэффициент вращательного трения, $\boldsymbol{\zeta}_i^T$ – случайный броуновский вращательный момент. Предполагается, что магнитный момент «вморожен» в тело частицы [22], поэтому отдельных уравнений для описания вращательной динамики момента не требуется. Броуновская сила и момент обычно представляют собой гауссовский случайный процесс с нулевым средним:

$$\left\langle \boldsymbol{\zeta}_i^{T(R)} \right\rangle = \mathbf{0}, \tag{2.3}$$

где $\langle \ldots \rangle$ означает усреднение по времени. Кроме того, выполняется флуктуационно-диссипационная теорема:

$$\left\langle \boldsymbol{\zeta}_{i,\alpha}^{T(R)}(t_1)\boldsymbol{\zeta}_{j,\beta}^{T(R)}(t_2) \right\rangle = 2\gamma^{T(R)}k_BT\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t_1 - t_2), \tag{2.4}$$

где индексы α и β обозначают компоненты декартового вектора, δ_{ij} – дельта-символ Кронекера, $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака. Благодаря соотношению (2.4) система, при условии, что внешние условия стационарны, с течением времени релаксирует в состояние термодинамического равновесия, в котором значения импульсов и координат частиц в различные моменты времени будут подчиняться распределению Гаусса, а значения макроскопический параметров суспензии будут слабо флуктуировать вблизи средних значений [164].

Метод моделирования дисперсной системы, заключающийся в численном решении системы из $6N$ уравнений Ланжевена (2.1), (2.2) называется ланжевеновской динамикой и представляет собой разновидность метода молекулярной динамики. Именно ланжевеновская динамика является основным методом

диссертационного исследования. Отметим, что связь между частицами в приведенных уравнениях осуществляется только через консервативные силы и моменты, трение и броуновское движение для отдельных частиц не коррелируют. Это означает, что в ланжевеновской динамике не учитываются гидродинамические взаимодействия между частицами. Учёт этих взаимодействий важен при расчёте динамических характеристик суспензии, вроде коэффициента самодиффузии или динамического структурного фактора, а также при изучении поведения системы в переменных полях, но на величину средних макроскопических параметров в состоянии равновесия взаимодействия не влияют [35]. Так как в работе нас будут интересовать, в первую очередь, именно макроскопические равновесные свойства системы, пренебрежение гидродинамическими взаимодействиями вполне оправдано, хотя методы, позволяющие произвести их приближенный учёт, существуют: например, динамические уравнения для частиц могут решаться совместно с решёточными уравнениями Больцмана для жидкости-субстрата [165]; метод стоксовской динамики учитывает гидродинамические взаимодействий путём замены в уравнениях Ланжевена постоянных коэффициентов трения γ^R и γ^T на тензор гидродинамических сопротивлений, вид которого определяется мгновенными положениями и ориентациями всех частиц системы [166]. Обозначенные метода также позволяют учесть наличие сдвиговых течений. Все численные методы, учитывающие гидродинамические взаимодействия в суспензии частиц, вычислительно намного затратнее обычной ланжевеновской динамики.

Приведем уравнения (2.1), (2.2) в безразмерную форму. Выберем масштабы следующим образом:

- масштаб расстояния – диаметр частицы d,
- масштаб массы – масса частицы m,
- масштаб энергии – характерная энергия броуновского теплового движения k_BT,
- масштаб магнитного момента – величина $\sqrt{4\pi d^3 k_B T/\mu_0}$.

Переход к безразмерным величинам обозначим через «звёздочку». Например, безразмерное время $t^* = t\sqrt{k_BT/md^2}$. Параметр магнитодипольных взаимодействий (1.4) равен квадрату безразмерного магнитного момента $\lambda = \mu^{*2}$. Итого-

вые уравнения ланжевеновской динамики для i-й частицы:

$$\dot{\boldsymbol{v}}_i^* = -\frac{\partial U_i^*}{\partial \boldsymbol{r}_i^*} - \gamma^{*T}\boldsymbol{v}_i^* + \zeta_i^{*T}, \tag{2.5}$$

$$J^*\dot{\boldsymbol{\omega}}_i^* = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \times \frac{\partial U_i^*}{\partial \hat{\boldsymbol{\mu}}_i} - \gamma^{*R}\boldsymbol{\omega}_i^* + \zeta_i^{*R}, \tag{2.6}$$

$$\left\langle \boldsymbol{\zeta}_i^{*T(R)} \right\rangle = \mathbf{0}, \tag{2.7}$$

$$\left\langle \boldsymbol{\zeta}_{i,\alpha}^{*T(R)}(t_1^*)\boldsymbol{\zeta}_{j,\beta}^{*T(R)}(t_2^*) \right\rangle = 2\gamma^{*T(R)}\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta^*(t_1^* - t_2^*), \tag{2.8}$$

$$U_i^* = \sum_{j,j\neq i} \left[u_{DD}^*(i,j) + u_{SR}^*(r_{ij}^*)\right] + U_{i+}^*, \tag{2.9}$$

$$u_{DD}^*(i,j) = \lambda \left(\frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_j}{r_{ij}^{*3}} - \frac{3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij}^*)(\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij}^*)}{r_{ij}^{*5}} \right), \tag{2.10}$$

$$u_{SR}^*(r_{ij}^*) = \begin{cases} 2.72\left[1/r_{ij}^{*100} - 1/r_{ij}^{*50} + 1/4\right], & r_{ij}^* < 2^{1/50} \\ 0, & r_{ij}^* \geq 2^{1/50} \end{cases} \tag{2.11}$$

где $\hat{\boldsymbol{\mu}}_i = \boldsymbol{\mu}_i/\mu$ – единичный вектор в направлении магнитного момента частицы, U_i^* – полная потенциальная энергия частицы, межчастичные взаимодействия рассматриваются в приближении твёрдых дипольных сфер, u_{SR}^* – приближение для потенциала твёрдых сфер (1.2) (подробнее см. параграф 2.3), U_{i+}^* – дополнительный потенциал, имеющий различный вид в каждой из рассмотренных в работе задач.

2.2 Численное решение уравнений движения

Для численного интегрирования системы уравнений (2.6), (2.7) использовалась численная схема, предложенная в работах [167; 168] и представляющая из себя модифицированную версию стандартного алгоритма Верле для случая стохастических уравнений движения. Дифференциальное уравнение (2.6) ап-

проксимируется конечно-разностным выражением

$$\boldsymbol{v}_i^*(t^* + \Delta t^*/2) = a_1 \boldsymbol{v}_i^*(t^* - \Delta t^*/2) + a_2 \Delta t^* \boldsymbol{f}_i^*(t^*) + a_2 \frac{\overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,t^*}^{*T} + \overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,t^*+\Delta t^*}^{*T}}{2}, \quad (2.12)$$

$$\boldsymbol{v}_i^*(\Delta t^*/2) = a_2 \boldsymbol{v}_i^*(0) + a_2 \frac{\Delta t^* \boldsymbol{f}_i^*(0)}{2} + a_2 \frac{\overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,\Delta t^*}^{*T}}{2}, \quad (2.13)$$

$$a_1 = \frac{1 - \gamma^{*T} \Delta t^*/2}{1 + \gamma^{*T} \Delta t^*/2}, \quad (2.14)$$

$$a_2 = \frac{1}{1 + \gamma^{*T} \Delta t^*/2}, \quad (2.15)$$

где Δt^* – шаг по времени,

$$\overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,t^*}^{*T} = \int_{t^* - \Delta t^*}^{t^*} \boldsymbol{\zeta}_i^{*T} dt^*,$$

$\overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,t^*}^{*T}$ – вектор, компоненты которого – независимые случайные величины, значения которых генерируются на основе гауссова распределения с нулевым математическим ожиданием и стандартным отклонением, равным $\sqrt{2\gamma^* \Delta t^*}$. Смещение центра частицы в пространстве рассчитывается как

$$\boldsymbol{r}_i^*(t^* + \Delta t^*) = \boldsymbol{r}_i^*(t^*) + \Delta t^* \boldsymbol{v}_i^*(t^* + \Delta t^*/2). \quad (2.16)$$

Для угловых скоростей выполняются аналогичные конечно-разностные соотношения:

$$\boldsymbol{\omega}_i^*(t^* + \Delta t^*/2) = a_3 \boldsymbol{\omega}_i^*(t^* - \Delta t^*/2) + a_4 \frac{\Delta t^* \boldsymbol{\tau}_i^*(t^*)}{J^*} + a_4 \frac{\overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,t^*}^{*R} + \overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,t^*+\Delta t^*}^{*R}}{2J^*}, \quad (2.17)$$

$$\boldsymbol{\omega}_i^*(\Delta t^*/2) = a_4 \boldsymbol{\omega}_i^*(0) + a_4 \frac{\Delta t^* \boldsymbol{\tau}_i^*(0)}{2J^*} + a_4 \frac{\overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,\Delta t^*}^{*R}}{2J^*}, \quad (2.18)$$

$$\boldsymbol{\omega}_i^*(t^*) = \frac{a_3 \boldsymbol{\omega}_i^*(t^* - \Delta t^*/2) + \boldsymbol{\omega}_i^*(t^* + \Delta t^*/2)}{2a_4} + \frac{\overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,t^*}^{*R} - \overline{\boldsymbol{\zeta}}_{i,t^*+\Delta t^*}^{*R}}{4J^*}, \quad (2.19)$$

$$a_3 = \frac{1 - \gamma^{*R}\Delta t^*/2J^*}{1 + \gamma^{*R}\Delta t^*/2J^*}, \tag{2.20}$$

$$a_4 = \frac{1}{1 + \gamma^{*R}\Delta t^*/2J^*}, \tag{2.21}$$

Ориентация магнитного момента частицы описывается с помощью кватерниона [41]. Кватернион $\boldsymbol{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$ – набор из четырёх скаляров, такой что $q_0^2 + q_1^2 + q_3^2 + q_4^2 = 1$. Матрица поворота, задаваемая кватернионом, имеет вид

$$\mathcal{R}[\boldsymbol{q}] = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}. \tag{2.22}$$

Ориентация магнитного момента определяется как

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_i = \mathcal{R}^{-1}[\boldsymbol{q}_i] \cdot \hat{\boldsymbol{z}}, \tag{2.23}$$

где $\hat{\boldsymbol{z}} = (0,0,1)$ – единичный вектор в направлении оси z. Производная кватерниона по времени:

$$\dot{\boldsymbol{q}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_{i,x}^{*b} \\ \omega_{i,y}^{*b} \\ \omega_{i,z}^{*b} \end{pmatrix}, \tag{2.24}$$

$$\boldsymbol{\omega}_i^{*b} = \mathcal{R}[\boldsymbol{q}] \cdot \boldsymbol{\omega}_i^*, \tag{2.25}$$

где $\boldsymbol{\omega}_i^{*b}$ – вектор угловой скорости в системе отсчёта, жёстко связанной с телом частицы. Конечно-разностные соотношения для кватерниона:

$$\boldsymbol{q}_i(t^* + \Delta t^*) = \boldsymbol{q}_i(t^*) + \Delta t^* \dot{\boldsymbol{q}}_i(t^* + \Delta t^*/2), \tag{2.26}$$

$$\boldsymbol{q}_i(t^* + \Delta t^*/2) = \boldsymbol{q}_i(t^*) + \frac{\Delta t^* \dot{\boldsymbol{q}}_i(t^*)}{2}, \tag{2.27}$$

Процесс моделирования выглядит следующим образом. Ориентации, позиции и скорости частиц в момент $t^* = 0$ задаются на входе симуляции, за-

тем время пошагово увеличивается на фиксированную малую величину Δt^*, на каждом временном шаге состояние системы обновляется согласно уравнениям (2.13) – (2.27). Значения сил $\boldsymbol{f}_i^*$ и вращающих моментов $\boldsymbol{\tau}_i^*$, действующих на каждую частицу со стороны всех остальных частиц, явно рассчитываются на каждом временном шаге. Для проведения моделирования был написан специализированный программный комплекс на языке `C++`. Значения коэффициентов трения, которые не влияют на равновесное состояние системы, принимались за единицу $\gamma^{*T} = \gamma^{*R} = 1$. Использовался шаг по времени $\Delta t^* = 0.002$, такой же, как в ряде других работ по ланжевеновской динамике магнитной жидкости [43]. Для генерации случайных чисел использовалась библиотека `boost`. Из-за дальнодействующей природы магнитодипольных взаимодействий, необходимо было явно рассчитывать взаимодействия между каждой парой частиц. Поэтому время, затрачиваемое на расчёт, квадратично увеличивалось с ростом их числа. Чтобы ускорить этот процесс, расчёт сил и моментов выполнялся с использованием графических процессоров. Использовался хорошо известный алгоритм расчёта дальнодействующих взаимодействий в системе частиц с помощью технологии `Nvidia CUDA`. Детальное описание алгоритма может быть найдено в работе [169]. Все вычисления проводились на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН, оборудованном графическими ускорителями `Nvidia Tesla`. Типичная продолжительность моделирования, которая была необходима, чтобы рассчитать все равновесные макроскопические свойства системы с приемлемой точностью $\leq 1\%$, составляла несколько миллионов шагов по времени. Для $N = 1024$ 10^6 шагов выполнялись за ~ 15 минут, для $N = 4096$ – за 1.3 часа, для $N = 8192$ – за 4 часа, для $N = 16384$ – за 14 часов, для $N = 32768$ – за 58 часов. Таким образом, используемая численная схема вполне эффективна при числе частиц $N \lesssim 10^4$.

2.3 Аппроксимационная формула для потенциала твёрдых сфер

Потенциал твёрдых сфер (1.2) не может быть напрямую реализован в рамках ланжевеновской динамики. Как правило, при молекулярно-динамическом рассмотрении дипольных суспензий он заменяется на другие короткодействую-

щие потенциалы. Например, потенциал Леннард-Джонса [170]:

$$u^*_{LJ}(r^*_{ij}) = 4\epsilon^* \left[1/r^{*12}_{ij} - 1/r^{*6}_{ij}\right]. \tag{2.28}$$

где ϵ^* – безразмерная глубина потенциальной ямы. Кроме отталкивания частиц при $r^*_{ij} \to 0$, потенциал также моделирует слабое изотропное короткодействующее притяжение. Модель, в которой потенциал Леннард-Джонса сочетается с магнитодипольным потенциалом, называется штокмайеровской жидкостью [89]. Для исключения изотропного притяжения используют обрезанный и сдвинутый потенциал Леннард-Джонса, также известный как потенциал Викса-Чендлера-Андерсена [171]:

$$u^*_{WCA}(r^*_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon^* \left[1/r^{*12}_{ij} - 1/r^{*6}_{ij} + 1/4\right], & r^*_{ij} < 2^{1/6} \\ 0, & r^*_{ij} \geq 2^{1/6} \end{cases}, \tag{2.29}$$

Модель дипольной жидкости, в которой стерическое отталкивание моделируются потенциалом (2.29), называют моделью мягких дипольных сфер. Вполне естественно ожидать, что свойства мягких и твёрдых дипольных сфер близки. Но количественное сопоставление численных результатов для мягких сфер с аналитическими результатами для твёрдых сфер затруднительно. Чтобы найти более точную аппроксимацию для потенциала твёрдых дипольных сфер, мы ввели обобщенный потенциал мягких сфер

$$u^*_{SS}(r^*_{ij}, s) = \begin{cases} 4\epsilon^* \left[1/r^{*2s}_{ij} - 1/r^{*s}_{ij} + 1/4\right], & r^*_{ij} < 2^{1/s} \\ 0, & r^*_{ij} \geq 2^{1/s} \end{cases}. \tag{2.30}$$

Согласно известному результату [172] свободная энергия системы мягких сфер (2.30) будет близка к свободной энергии твёрдых сфер (1.2) при выполнении условия

$$\int_0^{2^{1/s}} \left[1 - \exp\left(-u^*_{SS}(x,s)\right)\right] dx = 1, \tag{2.31}$$

которое использовалось для определения параметра ϵ^* при заданном параметре s. При s, меняющемся от 6 до 50, ϵ^* медленно увеличивается от 0.66 до 0.68. В качестве критерия близости систем с различными потенциалами стерического отталкивания использовалось значение средней магнитодипольной энергии

системы U^*_{DD}/N. Точный результат для твёрдых дипольных сфер был получен методом Монте-Карло [44]. Метод предполагает, что на каждом шаге моделирования случайным образом изменяется положение или ориентация одной из частиц, и новое состояние принимается с вероятностью $\min(1, \exp[-\Delta U^*_i])$, где ΔU^*_i – результирующее изменение потенциальной энергии частицы. Моделирование твёрдых сфер производится просто – сразу же отвергаются любые смещения, в результате которых происходит перекрытие частиц. В то же время, метод Монте-Карло не позволяет столь эффективно распараллелить расчёт межчастичных взаимодействий, как метод ланжевеновской динамики. На рис. 2.1 приведена зависимость U^*_{DD}/N от λ для сферического контейнера с

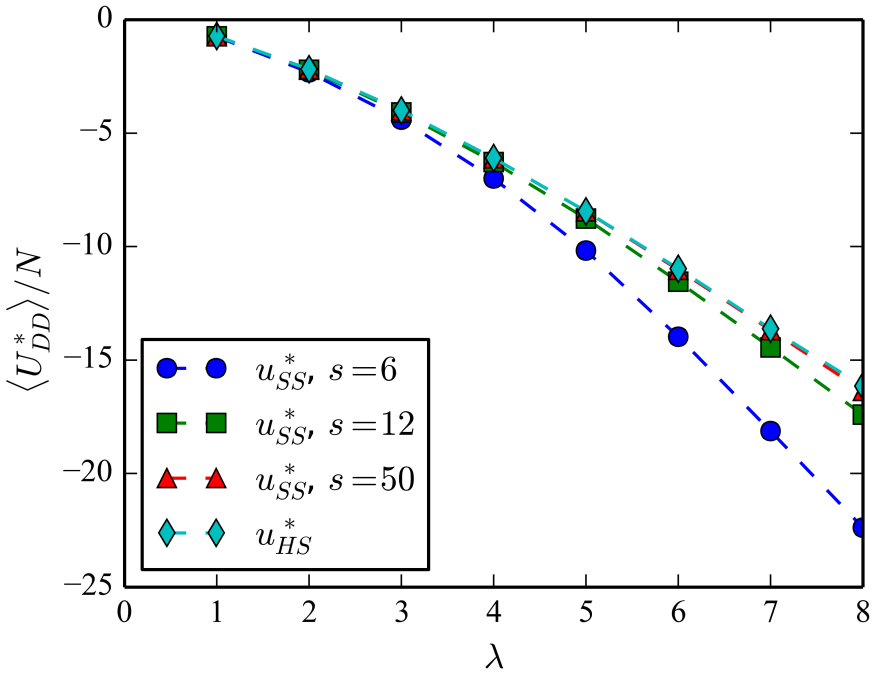


Рисунок 2.1 — Зависимость средней магнитодипольной энергии сферического контейнера с дипольными сферами от параметра взаимодействий λ для различных типов потенцила стерического отталкивания. $N = 256$, объёмная доля частиц $\varphi = 0.3$.

частицами при использовании различных потенциалов стерического отталкивания. При использовании (2.30) с $s = 6$ при высоких λ энергия гораздо ниже, чем для потенциала твёрдых сфер. Это говорит о том, что что под действием интенсивных магнитодипольных взаимодействий мягкие сферы сближаются, и расстояние между центрами частиц может становиться меньше d. При $s = 50$ потенциал (2.30) хорошо воспроизводит результаты для твёрдых дипольных

сфер, по крайней мере до $\lambda \simeq 8$. Именно эта аппроксимация (формула (2.11)) используется в работе в дальнейшем.

Глава 3. Седиментация частиц в горизонтальном слое магнитной жидкости

Во многих практических приложениях возникает необходимость определить, как с течением времени частицы в контейнере с магнитной жидкостью перераспределяются под действием внешних силовых полей. Сделать это можно, сформулировав и решив краевую задачу, включающую уравнения Максвелла для магнитного поля и динамическое уравнение массопереноса, корректно учитывающее магнитофорез, седиментацию и градиентную диффузию частиц. Наиболее общий вариант такого уравнения недавно был предложен в работе Пшеничникова, Елфимовой и Иванова [55]. Возможность применения этого уравнения отчасти ограничивается отсутствием в литературе аналитического выражения для коэффициента градиентной диффузии магнитных частиц, справедливого в достаточно широкой области энергий магнитодипольных взаимодействий и концентраций частиц. Одной из основных задач данной части диссертационного исследования является поиск подходящей аппроксимации для коэффициента диффузии.

В главе проблема массопереноса в магнитной жидкости рассматривается на примере задачи о седиментации взаимодействующих частиц в плоском горизонтальном слое. Гравитационное осаждение в слое конкурирует с градиентной броуновской диффузией, стремящейся выровнять концентрацию дисперсной фазы в объёме системы. Результатом действия двух механизмов переноса будет установление равновесного неоднородного распределения частиц по высоте. Моделирование методом ланжевеновской динамики позволяет с хорошей точностью рассчитать это распределение для произвольных значений параметра магнитодипольных взаимодействий и средней концентрации частиц, не решая при этом связанной краевой задачи. В параграфе 3.2 результаты моделирования используются для уточнения области применимости известных приближенных формул для коэффициента градиентной диффузии и для вывода нового аппроксимационного выражения. В параграфах 3.3, 3.4 и 3.5 дополнительно анализируется поведение моделируемой системы в области параметров, где в суспензии твёрдых дипольных сфер предположительно возможны различные фазовые и структурные превращения [85; 99; 173—175]. Синтез стабильных

суспензий, обладающих подходящими характеристиками, по-прежнему связан со значительными техническими трудностями, однако влияние гравитации на поведение магнитной жидкости в условиях фазовых переходов первого или второго рода представляет фундаментальный интерес с точки зрения физики дисперсных систем.

3.1 Постановка задачи и детали численного моделирования

Моделируемая система представляет собой трёхмерную прямоугольную ячейку со сторонами $L \times L \times L_z$ (см. рис. 3.1). В ячейке находится N иден-

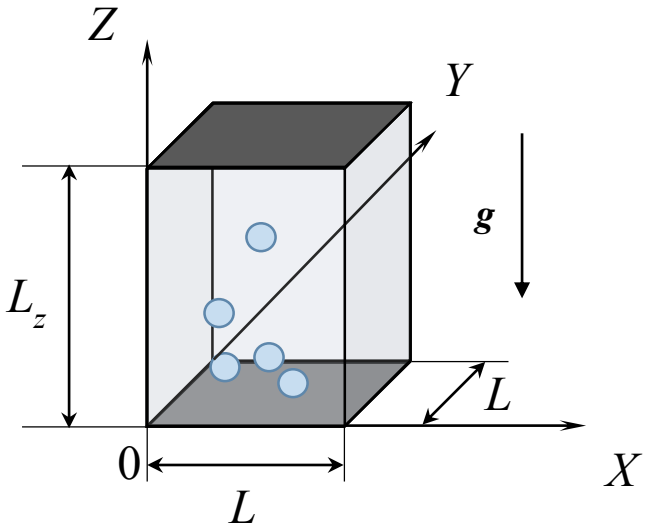


Рисунок 3.1 — Схематическое изображение моделируемой системы

тичных магнитных частиц (твердых дипольных сфер). Гравитационное поле направлено против оси Z. Плоскости $z = 0$ и $z = L_z$ (нижняя и верхняя границы ячейки, соответственно) непроницаемы для частиц. Для моделирования геометрии бесконечного плоского слоя вдоль осей X и Y на систему накладываются периодические граничные условия. Благодаря этому в плоскостях, перпендикулярных полю, частицы всегда будут распределены равномерно и свойства системы будут зависеть только от вертикальной координаты. При этом при расчёте взаимодействий между i-й и j-й частицей необходимо также учитывать взаимодействия i-й частицы со всеми образами j-й частицы, возникших из-за

наложения периодических граничных условий. Для этой цели используется модификация техники суммирования по Эвальду, специально адаптированная для геометрии плоского слоя. Детальное описание этой техники приводится в статье [174].

Движение i-й частицы подчиняется уравнениям ланжевеновской динамики (2.6) и (2.7). Выражение (2.10) для потенциальной энергии i-й частицы необходимо дополнить её энергией в гравитационном поле и энергией отталкивания от верхней и нижней границы слоя:

$$U^*_{i+} = G\zeta_i + u^*_{SR}\left(z^*_i + 0.5\right) + u^*_{SR}\left(L^*_z + 0.5 - z^*_i\right), \tag{3.1}$$

где $G = \Delta\rho\nu g L_z/k_BT$ – безразмерный гравитационный параметр (обратная высота барометрического распределения), $\Delta\rho$ – разность плотностей материала частицы и жидкости-носителя, g — гравитационное ускорение, z_i – z-координата центра частицы, $\zeta = z/L_z$ – нормированная z-координата ($0 \le \zeta \le 1$). Взаимодействие с границами слоя моделируется потенциалом стерического отталкивания u_{SR}.

Входными параметрами моделирования являются:

– параметр магнитодипольных взаимодействий λ,
– гравитационный параметр G,
– средняя объёмная доля частиц в слое $\overline{\varphi} = N\nu/L^2L_z$,
– безразмерная высота слоя L^*_z,
– число частиц N.

Легко видеть, что три последние величины однозначно определяют ширину ячейки $L = \sqrt{N\nu/\overline{\varphi}L_z}$.

В начальный момент в системе задаётся однородное случайное распределение частиц (ориентация их магнитных моментов также случайна). С течением времени в системе устанавливается неоднородное распределение частиц по высоте. Непосредственным результатом симуляции является стационарный концентрационный профиль $\varphi = \varphi(\zeta)$, где φ – локальная объёмная доля частиц на некоторой высоте ζ. Для расчёта профиля моделируемая ячейка на каждом временном шаге последовательно разбивается вдоль оси Z на тонкие прямоугольные участки размером $L \times L \times d$. Приведенная высота ячейки L^*_z – всегда целое число, поэтому количество таких прямоугольных участков равно L^*_z. Для каждого такого участка рассчитывается объемная доля попавших в

него частиц φ_k, $k = 1, 2, \ldots, L_z^*$. За время, обычно не превышающее $5 \times 10^5 \Delta t^*$, φ_k достигают равновесных значений. После этого в течение $2 \times 10^6 \Delta t^*$ происходит сбор данных, затем рассчитываются усредненные по времени значения $\langle \varphi_k \rangle$. Именно этот набор чисел используется в качестве результирующего концентрационного профиля. Число частиц при моделировании варьировалось в диапазоне $1024 \leq N \leq 8192$, а высота ячейки – в диапазоне $10 \leq L_z^* \leq 80$. Тестовые расчёты показали, что эти величины не оказывают существенного влияния на вид стационарных профилей. На приведенных в главе распределениях частиц (например, см. рис. 3.2) видно, что локальная объёмная доля частиц резко снижается вблизи верхней и нижней границы моделируемого слоя. Это хорошо соотносится с известным результатом о том, что в системе твёрдых сфер вблизи жёстких стенок образуется тонкий слой, в котором распределение частиц сильно неоднородно, а средняя концентрация ниже, чем концентрация в объёме [176]. При анализе результатов моделирования и сопоставлении их с теоретическими предсказаниями пристеночные области не брались в расчёт (рассматривался диапазон $0.1 \leq \zeta \leq 0.9$).

3.2 Коэффициент градиентной броуновской диффузии магнитных наночастиц

В этом параграфе полученные методом ланжевеновской динамики концентрационные профили используются нами для расчёта коэффициента градиентной броуновской диффузии магнитных наночастиц. Рассматриваются преимущественно системы частиц со значениями параметра магнитодипольных взаимодействий $0 \leq \lambda \leq 4$. Большинство используемых на практике магнитных жидкостей в рабочей области температур попадает в этот диапазон. Средняя доля частиц при моделировании составляет $\overline{\varphi} = 15\%$. Гравитационный параметр равен $G = 5$. Поясним такой выбор. Для того, чтобы получить информацию о значениях коэффициента в широком диапазоне концентраций, нам необходимо было достичь сильной неоднородности распределения частиц в моделируемой системе, поэтому величина гравитационного параметра должна была быть достаточно высокой ($G > 1$). Для тонкого слоя магнитной жидкости в поле тяже-

сти Земли $G \simeq 0.05$ ($L_z = 1\text{см}$, $T = 300\text{K}$, $\Delta\rho = 4\text{г}/\text{см}^3$, $d = 10\text{нм}$, $g = 9.8\text{м}/\text{с}^2$). Выбранное значение $G = 5$ соответствует перегрузкам, которым подвергается ампула с магнитной жидкостью в стандартной лабораторной центрифуге.

3.2.1 Связь концентрационного профиля с коэффициентом диффузии

Определим, как связана функция $\varphi = \varphi(\zeta)$, описывающая равновесный концентрационный профиль системы, с коэффициентом градиентной броуновской диффузии магнитных твёрдых сфер D. Для этого воспользуемся теорией массопереноса в магнитной жидкости, предложенной в [55]. В рамках этой теории производится корректный учёт всех основных механизмов переноса частиц (магнитофореза, седиментации и градиентной диффузии) и влияния на них различных типов межчастичных взаимодействий. Кроме того, отличительной чертой теории является отсутствие жёсткой привязки к конкретной геометрии системы или к определённой конфигурации внешних полей. Уравнение массопереноса может быть записано в виде:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(D_0 K(\varphi)\Big[\varphi L(\xi_e)\nabla\xi_e + \varphi G_\gamma \boldsymbol{e} - \widetilde{D}(\lambda,\varphi)\nabla\varphi\Big]\right), \qquad (3.2)$$

где $K(\varphi) = b(\varphi)/b_0$ – относительная гидродинамическая подвижность коллоидной частицы, $b(\varphi)$ – подвижность частицы в суспензии, b_0 – подвижность частицы в свободной от примеси несущей жидкости, $D_0 = b_0 k_B T$ – эйнштейновский коэффициент диффузии одиночной броуновской частицы, $L(x) = \coth x - 1/x$ – функция Ланжевена, $\xi_e = \mu_0\mu H_e/k_B T$ – эффективный параметр Ланжевена, H_e – эффективное магнитное поле, действующее на частицу в суспензии, $G_\gamma = \Delta\rho\nu g/k_B T = G/L_z$, $\boldsymbol{e}$ – единичный вектор в направлении поля тяжести, $\widetilde{D}(\lambda,\varphi) = D/D_0 K(\varphi)$ – приведенный коэффициент градиентной диффузии. Выражение в круглых скобках уравнения (3.2) представляет собой полный поток магнитных частиц, оно состоит из трёх слагаемых, каждое из которых соответствует определенному механизму переноса: первое слагаемое отвечает магнитофорезу, второе – гравитационному осаждению, третье слагаемое – диф-

фузионный поток, записанный в форме закона Фика. Для подвижности $K(\varphi)$ коллоидных частиц в литературе имеется достаточно большое число аппроксимаций с различной областью применимости [60; 177—179]. При наличии внешнего магнитного поля подвижность магнитных частиц становится, вообще говоря, анизотропной и величина $K(\varphi)$ должна быть тензорной, однако Морозовым в работах [72; 73] было продемонстрировано, что анизотропией подвижности частиц можно пренебречь по сравнению с влиянием анизотропии термодинамических сил. Последняя учитывается в уравнении (3.2) в первом слагаемом полного потока. В работах [56; 162; 163] при моделирования магнитных жидкостей применялась формула Рассела [177]:

$$K(\varphi) = (1-\varphi)^{6.5}. \tag{3.3}$$

Эффективное поле H_e, как правило, определяется в рамках модифицированной модели среднего поля, продемонстрировавшей хорошее согласие с результатами лабораторных и численных экспериментов при $\lambda \leq 2$ [43; 45; 132; 180]:

$$\begin{gathered} H_e = H + \frac{M_L(H)}{3}\left[1 + \frac{1}{48}\frac{dM_L(H)}{dH}\right], \\ M_L = \mu n L(\xi), \quad \xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}, \quad \boldsymbol{M} = \mu n \frac{L(\xi)}{H}\boldsymbol{H}, \end{gathered} \tag{3.4}$$

где $\boldsymbol{M}$ – намагниченность жидкости, $\boldsymbol{H}$ – магнитное поле внутри суспензии, которое складывается из внешнего и размагничивающего полей, добавочные к H члены в выражении для H_e служат для учёта влияния магнитодипольных взаимодействий на поведение отдельной частицы в поле.

Применим уравнение (3.2) к рассматриваемой задаче. Внешнее магнитное поле отсутствует, поэтому слагаемое, ответственное за магнитофорез, опускается. Нас будет интересовать установившееся стационарное распределение частиц, т.е. $\partial\varphi/\partial t = 0$. Также учтём, что концентрация частиц меняется только вдоль оси Z ($\nabla \to -\frac{1}{L_z}\frac{\partial}{\partial\zeta}\boldsymbol{e}$), а поток частиц через нижнюю и верхнюю границы всегда равен нулю. В итоге, уравнение для равновесного концентрационного профиля найдётся в виде:

$$\widetilde{D}(\lambda,\varphi)\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta} = -\varphi G. \tag{3.5}$$

Если вид функции $\varphi = \varphi(\zeta)$ при заданных G и λ известен, то концентрационную зависимость приведенного коэффициента диффузии $\widetilde{D}$ для соответствующего значения λ можно восстановить, используя уравнение (3.5). И наоборот, имея аналитическое выражение для коэффициента диффузии, можно рассчитать равновесное распределение частиц, дополнив уравнение (3.5) подходящим граничным условием или условием нормировки.

3.2.2 Приближение Карнахана-Старлинга для коэффициента диффузии твёрдых сфер

Если межчастичные взаимодействия в системе отсутствуют, то $\widetilde{D} = 1$, и решением (3.5) будет простое барометрическое распределение $\varphi \propto e^{-G\zeta}$. В системе взаимодействующих частиц распределение будет иметь более сложный вид. В качестве тестовой задачи рассмотрим седиментацию твёрдых немагнитных сфер ($\lambda = 0$). В широком диапазоне концентраций уравнение состояния такой системы очень точно описывается приближением Карнахана-Старлигна [69]. Приведенный коэффициент градиентной диффузии в рамках этого приближения может быть записан в форме [67]:

$$\widetilde{D}_{CS}(\varphi) = 1 + 2\varphi\frac{4-\varphi}{(1-\varphi)^4}. \tag{3.6}$$

На рис. 3.2 изображены равновесные профили для немагнитных частиц. Символы – результат моделирования методом ланжевеновской динамики, сплошная кривая – результат численного решения уравнения (3.5), дополненного приближением (3.6) и условием нормировки

$$\int_{0.1}^{0.9} \varphi(\zeta)d\zeta = 0.8\overline{\varphi}', \tag{3.7}$$

где $\overline{\varphi}'$ – определяемая из моделирования средняя объёмная доля частиц в диапазоне $0.1 \leq \zeta \leq 0.9$. Результаты моделирования достаточно точно повторяют профиль, полученный в рамках приближения Карнахана-Старлинга, что указывает на корректность проведенных расчётов. Штриховая линия на рис. 3.2

соответствует барометрическому распределению. Графики наглядно демонстрируют тот факт, что одно лишь стерическое отталкивание даже при относительно малых концентрациях коллоидных частиц оказывает существенное влияние на поведение суспензий и препятствует дрейфу частиц во внешних полях.

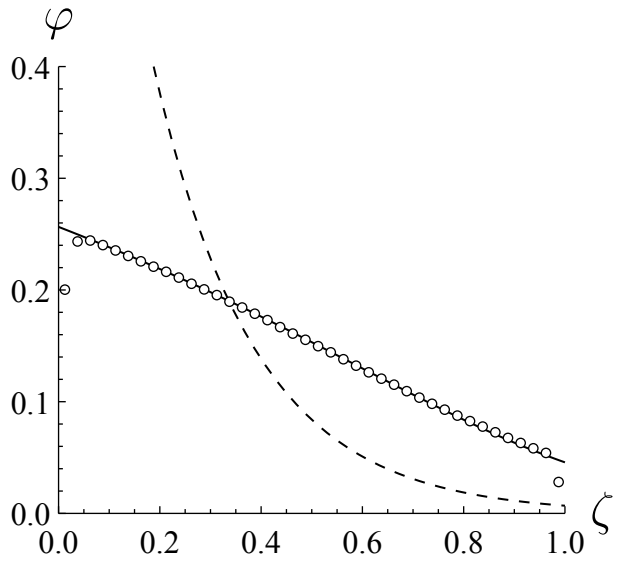


Рисунок 3.2 — Стационарное распределение твёрдых сфер по высоте. $\lambda = 0$, $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$. Символы – результат моделирования, кривые – результат численного решения уравнения (3.5), дополненного условием нормировки (3.7). Сплошная линия построена в рамках приближения Карнахана-Старлинга (3.6), штриховая линия соответствует барометрическому распределению ($\widetilde{D} = 1$).

3.2.3 Основные приближения для коэффициента диффузии твёрдых дипольных сфер

Как уже отмечалось в обзоре литературы, на данный момент предложено несколько выражений для коэффициента броуновской диффузии частиц магнитной жидкости, в которых явно учитываются магнитодипольные взаимодействия. Приведем некоторые из этих выражений. Все они учитывают стерические взаимодействия в приближении Карнахана-Старлинга, а магнитодипольные взаимодействия в них представлены как аддитивная добавка к выражению (3.6). В работе [67] эта добавка была рассчитана в линейном приближении

по концентрации частиц:

$$\widetilde{D}(\lambda,\varphi) = 1 + 2\varphi\frac{4-\varphi}{(1-\varphi)^4} - \frac{8}{3}\lambda^2\varphi. \tag{3.8}$$

Обратим внимание, что аддитивная добавка отрицательна, т.е. магнитодипольные взаимодействия играют роль эффективного притяжения частиц, уменьшая коэффициент диффузии. Модифицированный вариант выражения был предложен в работе [56]:

$$\widetilde{D}(\lambda,\varphi) = 1 + 2\varphi\frac{4-\varphi}{(1-\varphi)^4} - \frac{8}{3}\frac{\lambda^2\varphi}{(1+1.25\lambda\varphi)^2}. \tag{3.9}$$

Формула (3.9) использовалась авторами как основа для более сложной теории массопереноса в магнитной жидкости, содержащей квазисферические многочастичные агрегаты. Эта теория продемонстрировала хорошее согласие с экспериментом, но по предположению авторов её область применимости ограничивается малыми и умеренными энергиями магнитодипольных взаимодействий $\lambda \leq 2$.

Магнитодипольная поправка в формуле (3.9) была получена в рамках исключительно эвристического подхода. Более строгий термодинамический подход, используемый в [67], получил развитие в работе [55], где было предложено следующее приближение для коэффициента диффузии:

$$\widetilde{D}(\lambda,\varphi) = 1 + 2\varphi\frac{4-\varphi}{(1-\varphi)^4} - \varphi\frac{\partial^2(\varphi^2 f(\lambda,\varphi))}{\partial\varphi^2}, \tag{3.10}$$

$$f(\lambda,\varphi) = \frac{4}{3}\lambda^2\frac{(1+0.04\lambda^2)}{(1+0.308\lambda^2\varphi)}\frac{(1+1.28972\varphi+0.72543\varphi^2)}{(1+0.83333\lambda\varphi)}, \tag{3.11}$$

где $f(\lambda,\varphi)$ – функиця, характеризующая вклад магнитодипольных взаимодействий в объёмную плотность свободной энергии магнитной жидкости. Аппроксимация (3.11) показала хорошее согласие с известными численными результатами для свободной энергии твёрдых дипольных сфер при $\lambda \leq 2$ и $\varphi \leq 0.4$. Выражение (3.10) позже использовались в работах [162; 163] для численного исследования сегрегации частиц в магнитной суспензии под влиянием магнитного и гравитационного полей.

Усовершенствовать (3.10) можно, если использовать вместо приближения (3.11) более точное выражение для свободной энергии твёрдых дипольных сфер. Для этой цели воспользуемся теорией «логарифмической свободной энергии», недавно выдвинутой в работах [38; 181] и продемонстрировавшей значительное превосходство над прочими существующими подходами, такими как прямое вириальное разложение свободной энергии или термодинамическая теория возмущений. Новая теория учитывает магнитодипольные взаимодействия в форме аддитивной добавки к свободной энергии немагнитных твёрдых сфер. Добавка ΔF представляет собой логарифм от ряда по степеням φ, коэффициенты ряда зависят от λ. Коэффициент броуновской диффузии в рамках теории можно определить следующим образом:

$$\widetilde{D}(\lambda,\varphi) = 1 + 2\varphi\frac{4-\varphi}{(1-\varphi)^4} - \varphi\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\left(\varphi\frac{\Delta F}{Nk_BT}\right), \tag{3.12}$$

$$\frac{\Delta F}{Nk_BT} = -\ln\left(1 + \sum_{n=1}^{3} n^{-1} I_n(\lambda)\varphi^n\right), \tag{3.13}$$

$$I_1(\lambda) = \frac{4}{3}\lambda^2 + \frac{4}{75}\lambda^4 + \frac{116}{55125}\lambda^6, \tag{3.14}$$

$$\begin{gathered} I_2(\lambda) = \left(4\ln 2 + \frac{2}{3}\right)\lambda^2 - \frac{20}{9}\lambda^3 + \left(\frac{661727}{9600} - \frac{1468}{15}\ln 2\right)\lambda^4 - \\ -0.155\lambda^5 + 0.111\lambda^6 - 0.0143\lambda^7 + 0.0105\lambda^8 - 0.00146\lambda^9 + \\ +0.000677\lambda^{10} - 0.00013\lambda^{11} + 0.0000464\lambda^{12}, \end{gathered} \tag{3.15}$$

$$I_3(\lambda) = 2.901720\lambda^2. \tag{3.16}$$

3.2.4 Сравнение известных приближений с результатами моделирования. Новая аппроксимационная формула для коэффициента диффузии твёрдых дипольных сфер

На рис. 3.3 представлены равновесные концентрационные профили системы твёрдых дипольных сфер для различных значений параметра магнитоди-

польных взаимодействий λ. Символы – результаты моделирования методом ланжевеновской динамики. Видно, что при высоких λ профили сильно отличаются от распределения, полученного для немагнитных сфер при прочих равных условиях (см. рис. 3.2). При $\lambda = 4$ распределение существенно нелинейно, а в верхней трети моделируемого слоя частицы практически отсутствуют. Кривые на рис. 3.3 – решения уравнения (3.5), полученные с использованием различных приближений для коэффициента диффузии и условия нормировки (3.7). Для $\lambda = 1$ и $\lambda = 2$ все рассматриваемые приближения весьма точно описывают результаты моделирования. Отклонение теоретических кривых от данных моделирования становится заметно при $\lambda = 3$, уже при $\lambda = 3.5$ ни одно из приближений не дает верного описания поведения системы, наибольшая ошибка при этом наблюдается при использовании формулы (3.10). При $\lambda > 3.5$ аналитические приближения предсказывают обращение коэффициента градиентной диффузии в ноль, что соответствует спинодальному распаду системы – расслоению на слабо- и сильно концентрированные фазы [55]. Для эвристической модели (3.9) критическая точка $\lambda_c = 4.15, \varphi_c = 0.064$, для приближения (3.10) $\lambda_c = 4.22, \varphi_c = 0.035$, для теории «логарифмической свободной энергии» (3.12) $\lambda_c = 3.64, \varphi_c = 0.049$. В области фазового расслоения $\lambda > \lambda_c$ уравнение (3.2), вообще говоря, должно быть модифицировано для корректного описания структуры тонкого межфазного слоя. Сделать это можно, например, на базе теории Кана-Хилларда, путем добавления к полному потоку частиц слагаемого $\boldsymbol{j} \propto \nabla \left[\varphi^{-1} \nabla \left(\varphi \nabla \varphi\right)\right]$, моделирующего поверхностное натяжение на межфазной границе [182—184]. С другой стороны, согласно рис. 3.3, область высоких параметров взаимодействий, где различные модели предсказывают фазовое расслоение, находится за границами применимости этих моделей. Поэтому вопрос о том, как именно выглядят теоретические профили при $\lambda > \lambda_c$ здесь не рассматривается.

Используя данные проведенного компьютерного моделирования, мы попытались получить аппроксимационное выражение для коэффициента градиентной диффузии, которое имело бы более широкую область применимости, нежели доступные в литературе варианты. Для каждого профиля $\varphi = \varphi(\zeta)$, характеризуемого своим значением λ, численно определялись производные $\partial\varphi/\partial\zeta$. С помощью этих данных и уравнения профиля (3.5) для каждого значения λ вычислялись зависимости $\Delta\widetilde{D} = \Delta\widetilde{D}(\varphi)$, где $\Delta\widetilde{D} = \widetilde{D} - \widetilde{D}_{CS}$. Пример такой

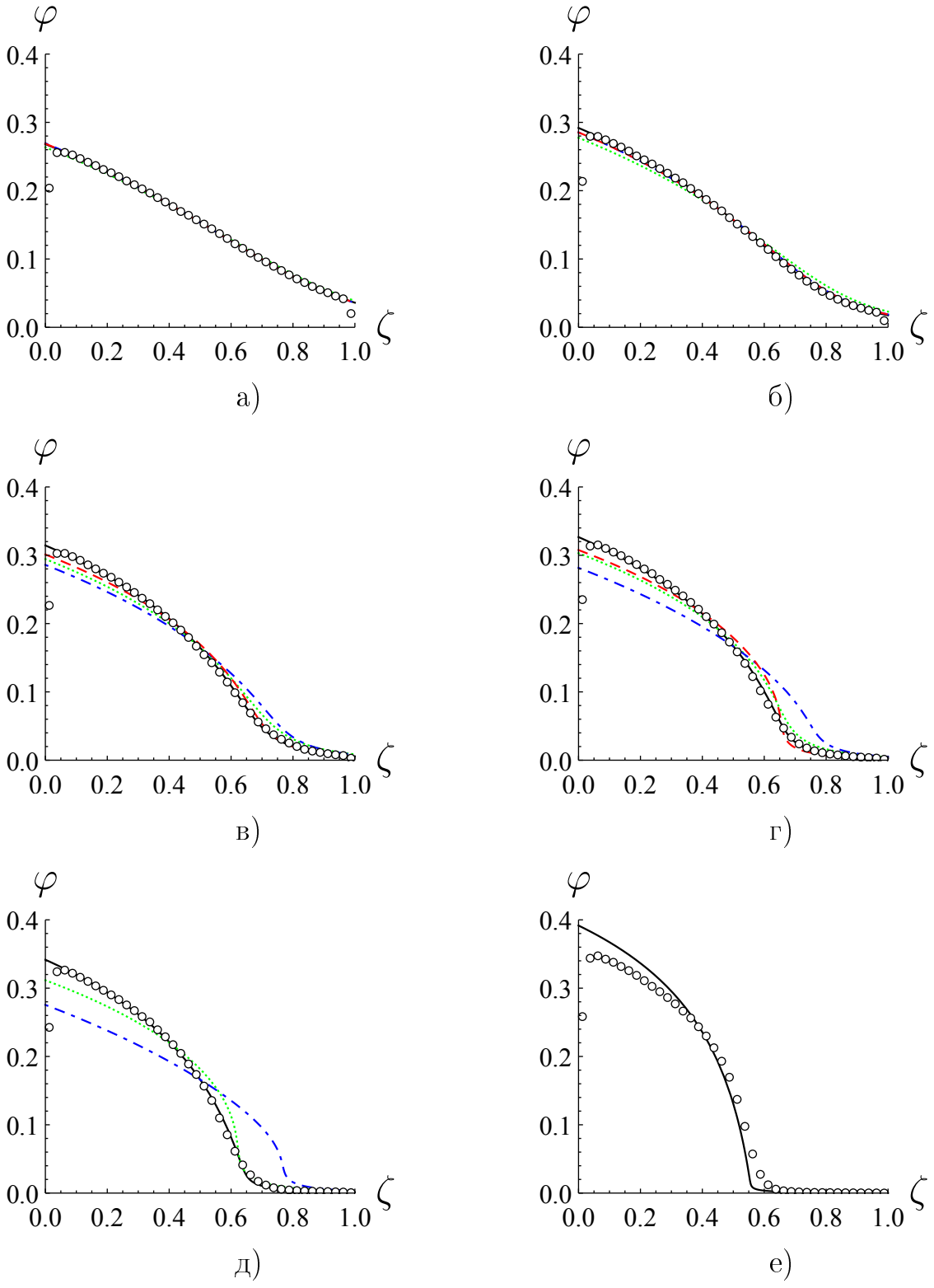


Рисунок 3.3 — Стационарные распределения твёрдых дипольных сфер по высоте при $\lambda = 1$ (а), 2 (б), 3 (в), 3.5 (г), 4 (д) и 5 (е). $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$. Символы – результат моделирования, кривые – результат численного решения уравнения (3.5), дополненного условием нормировки (3.7). Пунктирные линии – эвристическая модель (3.9), штрихпунктирные линии – приближение (3.10), штриховые линии – теория «логарифмической свободной энергии» (3.12), сплошные линии – аппроксимация (3.18).

зависимости приведен на рис. 3.4. Затем нелинейный метод наименьших квадра-

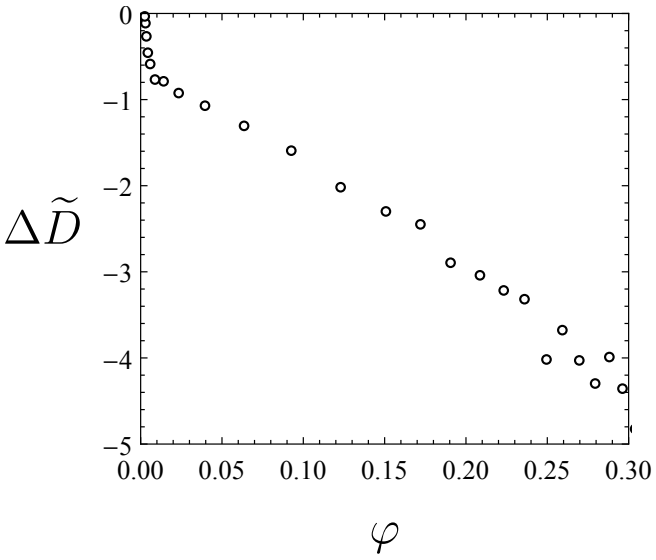


Рисунок 3.4 — Зависимость магнитодипольной поправки к коэффициенту градиентной диффузии твёрдых дипольных сфер от объёмной доли φ. $\lambda = 4$. Зависимость получена на основе обработки данных моделирования.

тов применялся для аппроксимации каждой такой зависимости функцией вида

$$\Delta\widetilde{D}(\varphi) = -\Big(1 - e^{-A\varphi}\Big)e^{B\varphi}. \tag{3.17}$$

Для каждого значения λ была получена своя пара чисел A и B. Затем, снова с помощью метода наименьших квадратов, были найдены зависимости $A = A(\lambda)$ и $B = B(\lambda)$. Все перечисленные процедуры проводились с применением стандартных методов библиотеки `scipy` для языка программирования `Python` [185]. Результатом стала следующая аппроксимационная формула для коэффициента диффузии твёрдых дипольных сфер:

$$\widetilde{D}(\lambda, \varphi) = 1 + 2\varphi\frac{4 - \varphi}{(1 - \varphi)^4} - \Big(1 - e^{-A(\lambda)\varphi}\Big)e^{B(\lambda)\varphi}, \tag{3.18}$$

$$A(\lambda) = 3\lambda^2 - 0.1\lambda^4 + 0.018\lambda^6, \tag{3.19}$$

$$B(\lambda) = 1.3\lambda. \tag{3.20}$$

Концентрационные профили, соответствующие формуле (3.18), представлены на рис. 3.3 сплошными кривыми. Видно, что аппроксимация точно описывает данные моделирования вплоть до $\lambda = 4$.

Для дополнительной проверки аппроксимации (3.18) мы получили на её основе выражения для некоторых термодинамических характеристик системы твёрдых дипольных сфер и сопоставили результаты с известными из литературы численными данными. Осмотическое давление дипольных сфер Π может быть найдено с помощью термодинамического соотношения [73]:

$$\widetilde{D} = \frac{\nu}{k_B T}\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi}\right)_T. \tag{3.21}$$

Подставив (3.18) в (3.21), проинтегрировав по φ и учтя, что $\Pi = 0$ при $\varphi = 0$, получим:

$$\frac{\nu \Pi}{k_B T} = \frac{\varphi + \varphi^2 + \varphi^3 - \varphi^4}{(1-\varphi)^3} + \frac{1 - e^{B(\lambda)\varphi}}{B(\lambda)} - \frac{1 - e^{C(\lambda)\varphi}}{C(\lambda)}, \tag{3.22}$$

$$C(\lambda) = B(\lambda) - A(\lambda). \tag{3.23}$$

Соотношение (3.22) можно рассматривать как уравнение состояния твёрдых дипольных сфер.

Осмотическое давление и магнитодипольная аддитивная добавка к свободной энергии магнитной жидкости связаны соотношением [38]

$$\frac{\Delta F}{N k_B T} = \int_0^{\varphi} \frac{1}{\varphi}\left(\frac{\nu \Pi}{\varphi k_B T} - 1\right) d\varphi - \frac{\varphi(4 - 3\varphi)}{(1-\varphi)^2}. \tag{3.24}$$

Подставив (3.22) в (3.24), получим:

$$\frac{\Delta F}{N k_B T} = \frac{1 - e^{C(\lambda)\varphi}}{C(\lambda)\varphi} - \frac{1 - e^{B(\lambda)\varphi}}{B(\lambda)\varphi} + \\ + \mathrm{Ei}\left[C(\lambda)\varphi\right] - \mathrm{Ei}\left[B(\lambda)\varphi\right] - \ln\frac{|C(\lambda)|}{B(\lambda)}, \tag{3.25}$$

где $\mathrm{Ei}\,[x] = -\int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$ – интегральная показательная функция. Уравнение (3.25) необходимо доопределить в точке $\varphi = 0$: $\Delta F / N k_B T|_{\varphi=0} = \lim_{\varphi \to 0} \Delta F / N k_B T = 0$.

На рис. 3.5 представлены зависимости осмотического давления твёрдых дипольных сфер от их концентрации при различных значениях параметра λ.

Штриховые линии отвечают теории «логарифмической свободной энергии» [38]:

$$\frac{\nu\Pi}{\varphi k_B T} = \frac{1+\varphi+\varphi^2-\varphi^3}{(1-\varphi)^3} - \frac{I_1(\lambda)\varphi + I_2(\lambda)\varphi^2 + I_3(\lambda)\varphi^3}{1 + I_1(\lambda)\varphi + \frac{1}{2}I_2(\lambda)\varphi^2 + \frac{1}{3}I_3(\lambda)\varphi^3}, \tag{3.26}$$

На рис. 3.6 приведены аналогичные зависимости для свободной энергии. Графики иллюстрируют прекрасное согласие предлагаемой аппроксимации с результатами Монте-Карло моделирования, также взятыми из работы [38], при $\lambda \leq 3$ и вполне удовлетворительное – при $\lambda = 4$.

3.3 О возможности фазового расслоения в системе твёрдых дипольных сфер

Согласно теоретическим предсказаниям работы [55] в области умеренных объемных концентраций $\overline{\varphi} < 30\%$ магнитодипольные взаимодействия могут вести к существенному увеличению коэффициента сегрегации частиц $\kappa = \varphi_{max}/\varphi_{min} - 1$ в поле тяжести. Результаты наших расчётов для плоского слоя это наглядно подтверждают: из рис. 3.7 видно, что при $G = 5$ и $\overline{\varphi} = 15\%$ увеличение λ с 0 до 7 ведёт к увеличению κ более чем на три порядка (для расчётных профилей коэффициент определялся как $\kappa = \varphi(0.9)/\varphi(0.1) - 1$). Кроме того, при повышении λ на расчётных профилях образуется область с высоким градиентом плотности, напоминающая межфазный слой Гиббса (см. рис. 3.3). Вопрос о том, происходит ли в моделируемом плоском слое истинное фазовое расслоение, требует более детального рассмотрения.

Роль магнитодипольных взаимодействий в фазовом расслоении магнитных жидкостей – давний дискуссионный вопрос. Расслоение реальных магнитных жидкостей на слабо- и сильно концентрированные фазы при увеличении магнитного поля или понижении температуры хорошо известный экспериментальный факт и не вызывает сомнений [75; 76; 78; 186—188]. Однако на основе лабораторных исследований до сих пор не удавалось установить, достаточно ли для расслоения только магнитодипольных взаимодействий, так как малые Ван-дер-Ваальсовы притяжения всегда присутствуют между коллоидными частицами в реальных ферроколлоидах. Теоретические работы предсказывают

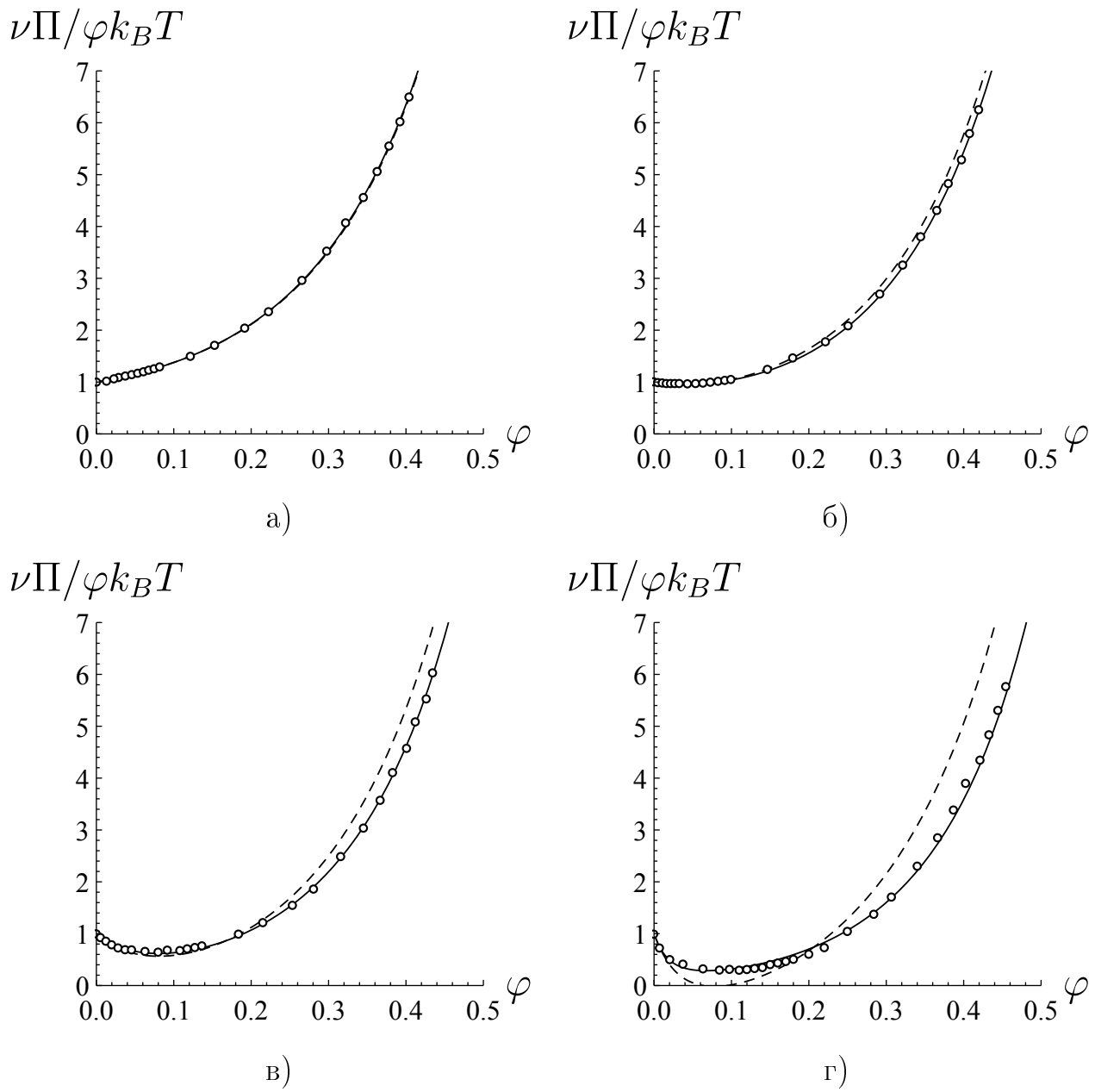


Рисунок 3.5 — Уравнение состояния твёрдых дипольных сфер. $\lambda = 1$ (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г). Символы – результаты Монте-Карло моделирования [38], сплошные линии – аппроксимация (3.22), штриховые линии – теория «логарифмической свободной энергии» (3.26).

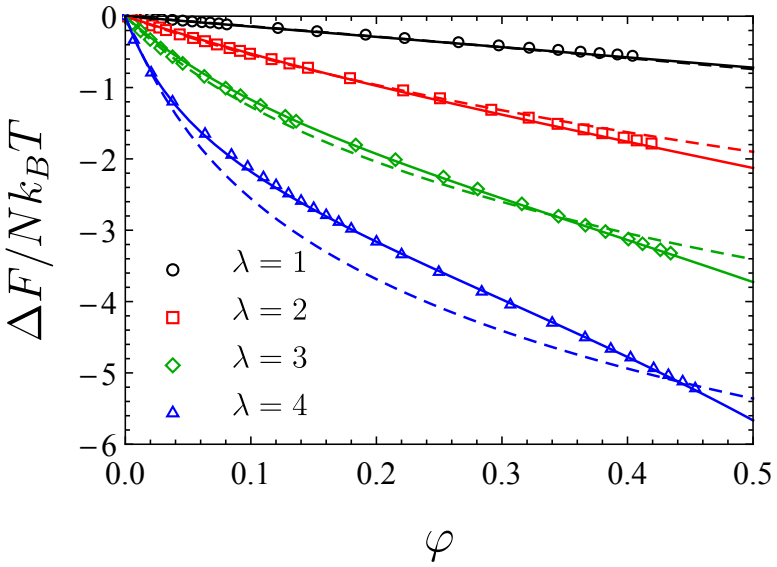


Рисунок 3.6 — Магнитодипольная поправка к свободной энергии твёрдых дипольных сфер как функция объёмной доли φ при различных значениях λ. Символы – результаты Монте-Карло моделирования [38], сплошные линии – аппроксимация (3.25), штриховые линии – теория «логарифмической свободной энергии» (3.13).

фазовый переход в системе твёрдых дипольных сфер, но предсказываемые критические точки лежат в диапазоне $3 \leq \lambda_c \leq 6$, что находится за пределами применимости соответствующих моделей [39; 40; 83]. В то же время многочисленные результаты численного моделирования говорят об отсутствии фазового перехода [84; 85; 87; 120]. На этом фоне выделяются результаты работы [99], где фазовый переход всё же был обнаружен в системе твёрдых дипольных сфер с помощью метода Монте-Карло. При этом использованная авторами [99] численная схема отличалась от общепринятой. Во-первых, в системе отсутствовали стандартные периодические граничные условия, во-вторых, максимальное случайное смещение частицы на каждом Монте-Карло шаге не было фиксированной величиной, а зависело от локальной концентрации дипольных сфер в окрестности смещаемой частицы. По мнению авторов, именно периодические граничные условия, которые по сути накладывают запрет на возникновение макроскопических неоднородностей плотности в эффективно бесконечной моделируемой системе, могут подавлять возникновение фазового перехода первого рода. При действии на систему сильного гравитационного поля естественно ожидать, что расслоение, если оно возможно, будет происходить в направлении поля. В моделируемом нами плоском слое периодические граничные условия в

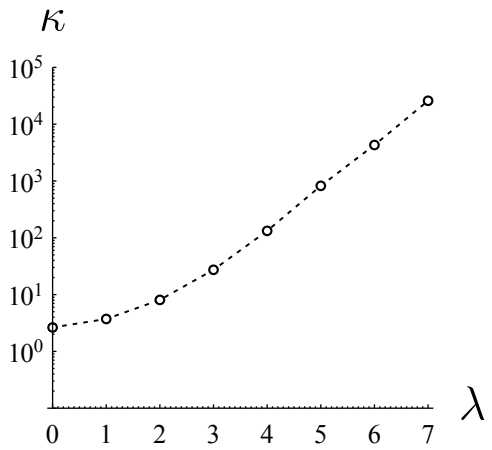


Рисунок 3.7 — Зависимость коэффициента сегрегации частиц в плоском слое от параметра взаимодействий λ. Результаты моделирования при $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

этом направлении (вдоль оси Z) не накладываются. Соответственно, отсутствуют факторы, потенциально препятствующие фазовому расслоению.

Для лучшего понимания того, как именно должны выглядеть концентрационные профили при наличии фазового расслоения, был смоделирован процесс седиментации в жидкости Леннард-Джонса. Возможность фазового перехода в этой системе подтверждалась многократно. Условия моделирования в точности совпадали с условиями для дипольных сфер, описанных в параграфе 3.1, динамика частиц подчинялась уравнению (2.6), в качестве потенциала парного взаимодействия u^*_{ij} использовался стандартный потенциал Леннард-Джонса (2.28) с радиусом обрезания $r^*_{cutoff} = 2.5$. Согласно [170], критическое значение параметра притяжения для такого радиуса обрезания составляет $\epsilon^*_c = 0.92$. Пространственное распределение частиц по высоте для системы Леннард-Джонса в приведены на рис. 3.8. Глубина потенциальной ямы ϵ^* варьировалась вблизи критического значения ϵ^*_c. Средняя часть рис. 3.8, таким образом, иллюстрирует распределение частиц в переходном слое Гиббса между двумя фазами («жидкой» и «газообразной»). Этот переходный слой не имеет четких границ, поэтому для оценки его относительной толщины Ψ мы использовали производную $\partial\varphi/\partial\zeta$ в точке перегиба профиля, где наблюдается максимальный градиент плотности, положив

$$\Psi = \left[\max_{0.1 \le \zeta \le 0.9} \left(|\partial\varphi/\partial\zeta| \right) \right]^{-1}. \qquad (3.27)$$

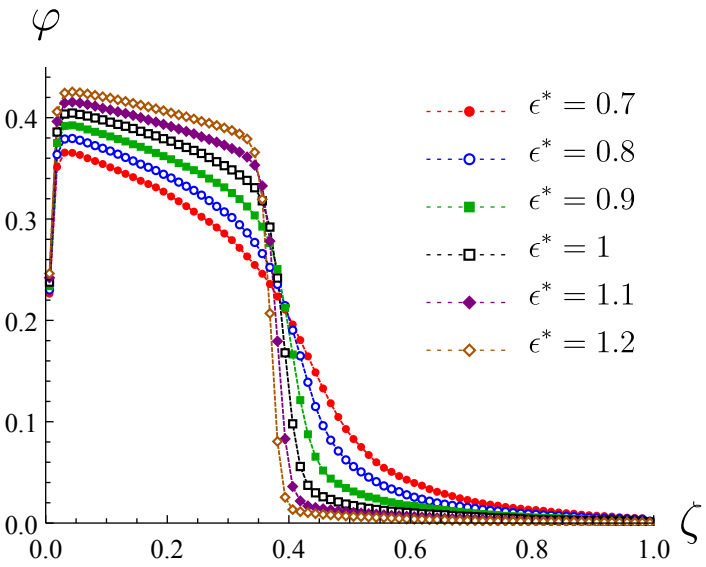


Рисунок 3.8 — Стационарные концентрационные профили сфер Леннард-Джонса при различных значениях приведенной глубины потенциальной ямы ϵ^*. Результаты моделирования при $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

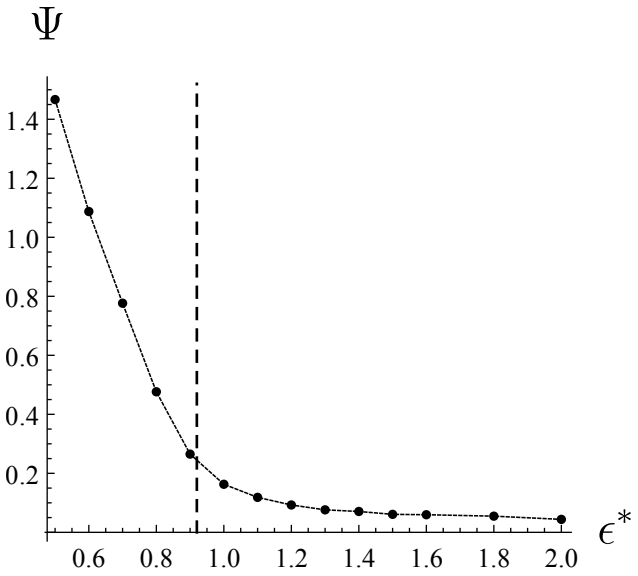


Рисунок 3.9 — Относительная толщина переходного слоя концентрационного профиля сфер Леннард-Джонса как функция глубины потенциальной ямы ϵ^*. Вертикальный пунктир – критическая точка $\epsilon^*_c = 0.92$. $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

Зависимость толщины переходного слоя, определенной таким способом, от приведенного потенциала ϵ^* для сфер Леннард-Джонса изображена на рис. 3.9. Хорошо известно, что при фазовом переходе первого рода толщина межфазного слоя уменьшается по мере уменьшения температуры по закону, близкому к степенному, а вблизи критической температуры толщина обращается в бесконечность [182]. Но согласно работам [189; 190], в которых структура переходного межфазного слоя «газ – жидкость» теоретически исследовалась в общей постановке (без привязки к конкретному потенциалу взаимодействия), гравитация существенно влияет на свойства жидкости в окрестности критической точки. Воздействие гравитации на систему должно привести к тому, что Ψ в точке фазового перехода в действительности будет иметь вполне определенное конечное значение, а при температурах выше критической точки (т.е. в области, где межфазной границы уже нет) можно ожидать быстрого роста параметра Ψ с ростом температуры. Результаты моделирования жидкости Леннард-Джонса, приведенные на рис. 3.9. На графике $\Psi = \Psi(\epsilon^*)$ отчётливо выделяются пологий участок и участок быстрого роста, которые разделены значением $\epsilon^* \simeq \epsilon^*_{crit}$.

Концентрационные профили для системы дипольных сфер приведены на рис. 3.10. Эти профили, к сожалению, не позволяют сделать однозначный вывод о существовании фазового перехода первого рода в системе дипольных сфер. Сжимаемость «жидкой» фазы оказалась слишком высокой, и переходная зона с большими градиентами плотности занимает половину высоты слоя даже при больших значениях λ. Хотя неоднородность распределения дипольных сфер высока, спад концентрации происходит достаточно плавно и локализовать подобие границы раздела фаз становится сложнее. Тем не менее, зависимости параметра Ψ от приведенной энергии межчастичных взаимодействий для системы Леннарда-Джонса и для системы дипольных сфер имеют качественно одинаковый вид (рис. 3.9 и рис.3.11, соответственно). Основываясь только лишь на подобии двух кривых можно предположить, что фазовое расслоение в системе твёрдых дипольных сфер происходит в диапазоне $4 < \lambda < 6$, что согласуется с имеющимися в литературе оценками. Но возможность фазового перехода в дипольной жидкости ставит под сомнение качественное отличие в поведении двух рассматриваемых систем при исчезновении поля тяжести. В отсутствие гравитации изначально неоднородная система дипольных сфер становится однородной даже при больших параметрах магнитодипольных взаимодействий (рис. 3.12),

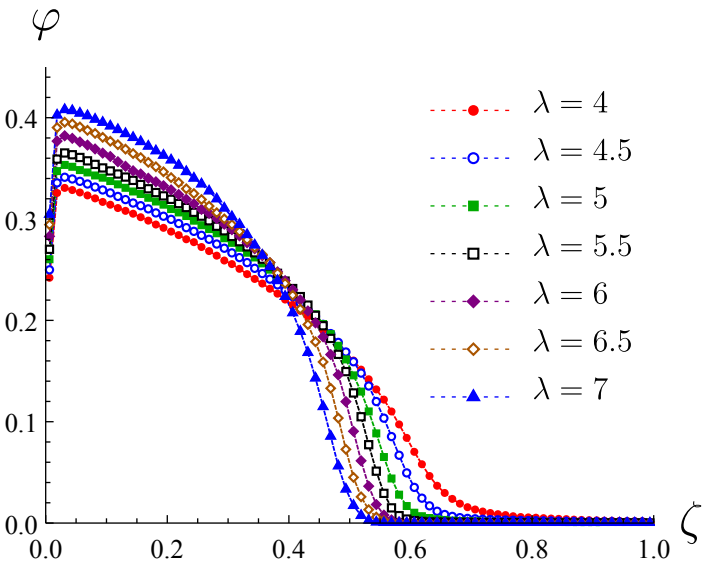


Рисунок 3.10 — Стационарные концентрационные профили твёрдых дипольных сфер при различных значениях параметра магнитодипольных взаимодействий λ. Результаты моделирования при $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

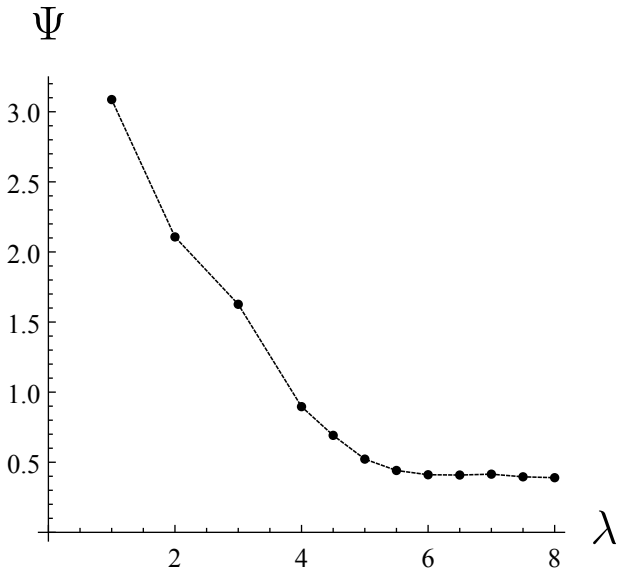


Рисунок 3.11 — Относительная толщина переходного слоя концентрационного профиля твёрдых дипольных сфер как функция параметра магнитодипольных взаимодействий λ. $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

а фазовое расслоение в системе Леннарда-Джонса сохраняется (рис. 3.13). Это обстоятельство означает, что в системе дипольных сфер в отсутствие гравитации фазовый переход типа «газ – жидкость» не реализуется по крайней мере вплоть до очень больших параметров взаимодействий $\lambda = 7$.

3.4 Образование плотной упаковки частиц вблизи дна горизонтального слоя

На рис. 3.14 приведено распределение плотности высоко концентрированной системы дипольных сфер в сильном гравитационном поле ($\overline{\varphi} = 0.4, G = 20$). Вблизи дна моделируемого слоя хорошо просматривается резкое увеличение концентрации. Как видно из рис. 3.15, такое поведение соответствует формированию плотной упаковки частиц по типу гексагональной решётки. Переход к плотной упаковке наблюдается независимо от интенсивности магнитодипольных взаимодействий, что указывает на то, что обусловлен он в первую очередь стерическим отталкиванием между частицами. Увеличение λ приводит только к увеличению объема, в котором наблюдается упорядоченное расположение частиц. При $\lambda = 0$ переход к плотной упаковке происходит при $\varphi \gtrsim 0.5$, что согласуется с имеющимися в литературе оценками для концентрации кристаллизации твёрдых сфер $\varphi_{cryst} = 0.49$ [44; 191]. На рис. 3.14 видно, что упорядоченная фаза обладает крупномасштабной периодической структурой с расстоянием между пиками плотности $10d$. В моделировании такие пики появлялись последовательно, каждый новый пик начинал образовываться после того, как нижележащий пик почти сформировался. Формирование каждого нового пика плотности при $L_Z^* = 80$ занимает время $\sim 5 \times 10^4 \Delta t^*$. При снятии внешней нагрузки плотная упаковка исчезает очень быстро – однородное распределение плотности восстанавливается в концентрированной системе за время $\sim 10^4 \Delta t^*$ даже при высоком значении параметра взаимодействия $\lambda = 4$.

Проблема кристаллизации равных твёрдых сфер под действием гравитации известна в литературе и в последние годы много изучалась экспериментально, методами молекулярного моделирования и с помощью теории функционала плотности [173; 192—194]. Но естественно ожидать, что пространственному упо-

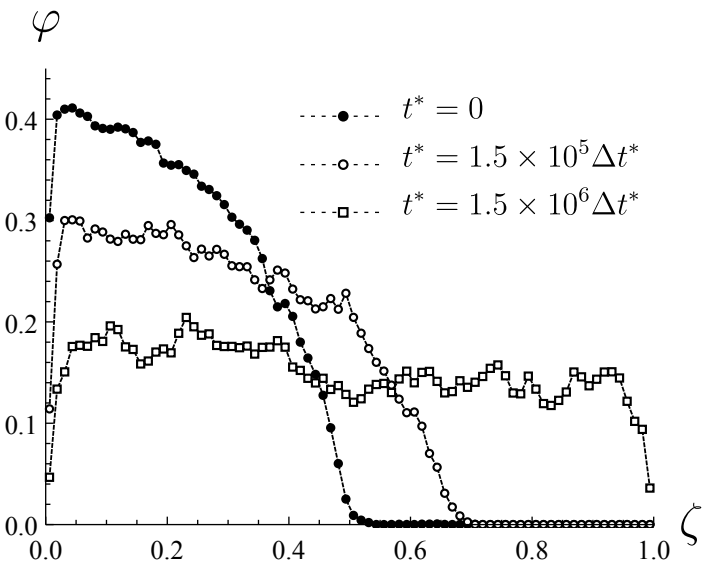


Рисунок 3.12 — Мгновенные распределения твёрдых дипольных сфер в плоском слое в различные моменты времени после снятия гравитационного поля. Снятие поля происходило в момент $t^* = 0$. Результаты моделирования при $\lambda = 7$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

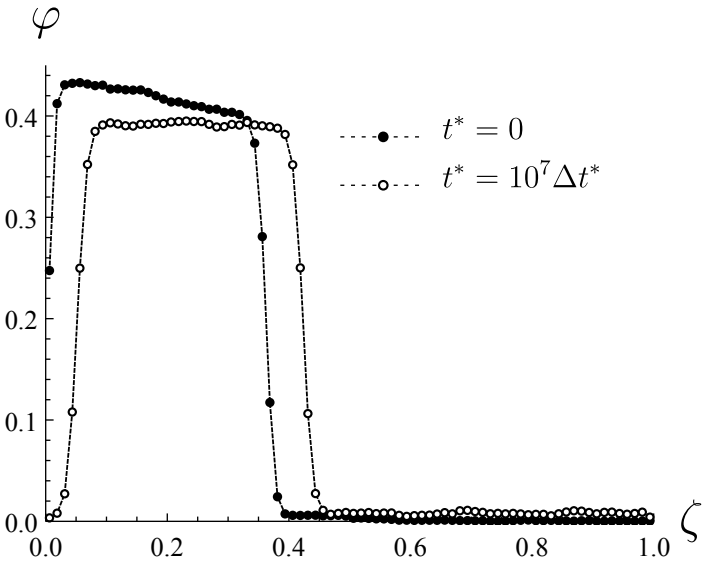


Рисунок 3.13 — Мгновенные распределения сфер Леннард-Джонса в плоском слое в различные моменты времени после снятия гравитационного поля. Снятие поля происходило в момент $t^* = 0$. Результаты моделирования при $\epsilon^* = 1.3$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

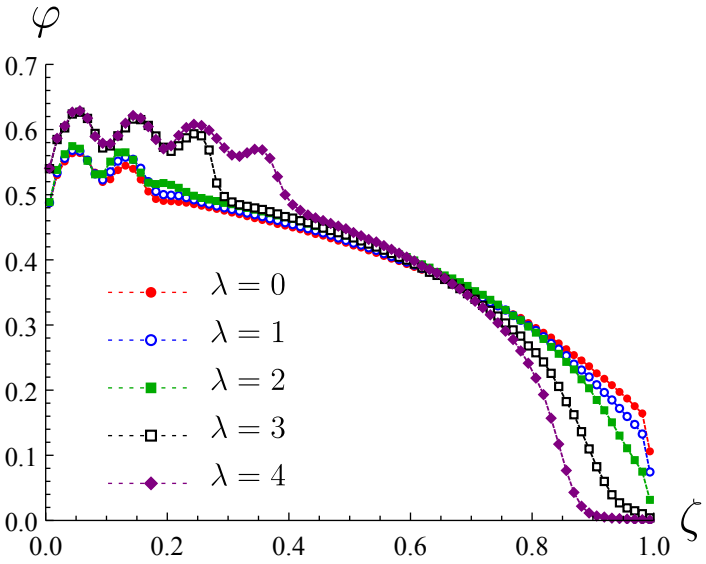


Рисунок 3.14 — Стационарные концентрационные профили твёрдых дипольных сфер при различных значениях параметра магнитодипольных взаимодействий λ. Результаты моделирования при $G = 20$, $\overline{\varphi} = 0.4$.

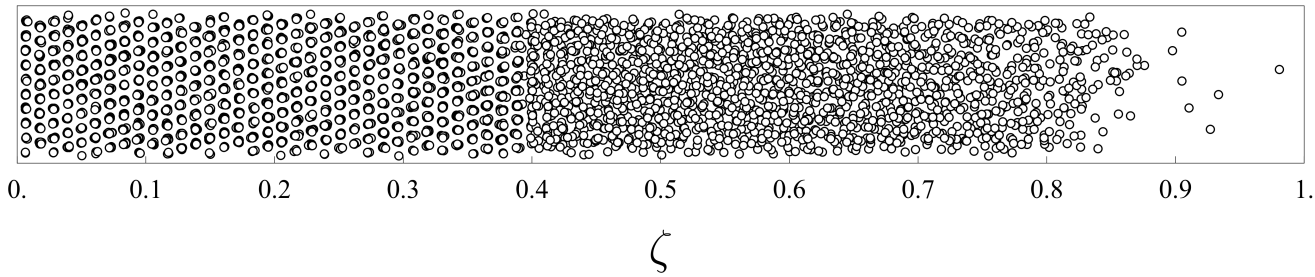


Рисунок 3.15 — Мгновенный снимок моделируемой ячейки с твёрдыми дипольными сферами. Проекция на плоскость, параллельную вектору поля тяжести. Отображаемый диаметр частиц – $0.5d$. $G = 20$, $\overline{\varphi} = 0.15$, $\lambda = 4$, $N = 4096$, $L_z = 80d$.

рядочению коллоидных частиц будет существенно препятствовать их полидисперсность, а также микронеоднородности поверхности контейнера с суспензией. По этой причине в реальных магнитных жидкостях наиболее вероятным представляется сохранение случайной упаковки с ростом концентрации частиц.

3.5 Упорядочение магнитных моментов частиц

Кроме пространственного упорядочения частиц в слое также наблюдается упорядочение ориентационное. Возможность такого упорядочения при высоких значениях λ и появление спонтанной намагниченности неоднократно демонстрировалась при моделировании систем с трёхмерными [151; 155] и двумерными периодическими граничными условиями (т.е. для геометрии плоского слоя) [174]. В последнем случае упорядочение происходило строго в плоскости слоя. В перечисленных работах отсутствовали внешние силовые поля и система оставалась пространственно однородной. В данной главе намагниченность жидкости рассматривается как функция вертикальной координаты. Тангенциальная и нормальная компоненты намагниченности, соответствующие некоторой высоте ζ, вычислялись по следующим формулам:

$$M_{xy}(\zeta) = \left\langle \sqrt{\left(\sum_{i,\,\zeta} \mu_{ix}\right)^2 + \left(\sum_{i,\,\zeta} \mu_{iy}\right)^2} \right\rangle \frac{d^2}{L^2 \mu}, \tag{3.28}$$

$$M_z(\zeta) = \left\langle \left| \sum_{i,\,\zeta} \mu_{iz} \right| \right\rangle \frac{d^2}{L^2 \mu}, \tag{3.29}$$

где суммирование проводится по частицам, центры которых попадают в диапазон $z - 0.5d \le z_i \le z + 0.5d$ ($z = \zeta L_z$). На рис. 3.16 изображены профили продольной и поперечной компоненты локальной намагниченности дипольной системы в плоском слое при $\lambda = 7$. Из рисунка видно, что, как и в работе [174], упорядочение происходит строго в плоскости xy. Этот результат является закономерным, так как появление нормальной компоненты намагниченности энергетически невыгодно из-за больших размагничивающих полей. Размагничивающий фактор поперек плоского слоя равен единице, и это максимально возможное значение размагничивающего фактора среди всех геометрических конфигураций системы. Напротив, размагничивающий фактор вдоль плоского слоя равен нулю, и появление тангенциальной намагниченности не приводит к росту магнитостатической энергии всей системы. Наличие гравитации ведёт к тому, что слой жидкости намагничивается неоднородно по вертикальной координа-

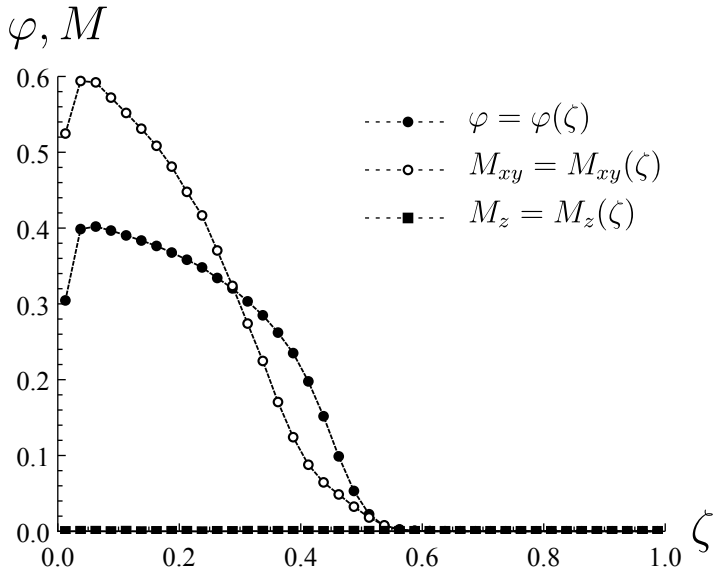


Рисунок 3.16 — Профили концентрации и компонент намагниченности для системы твёрдых дипольных сфер в плоском слое. Результаты моделирования при $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

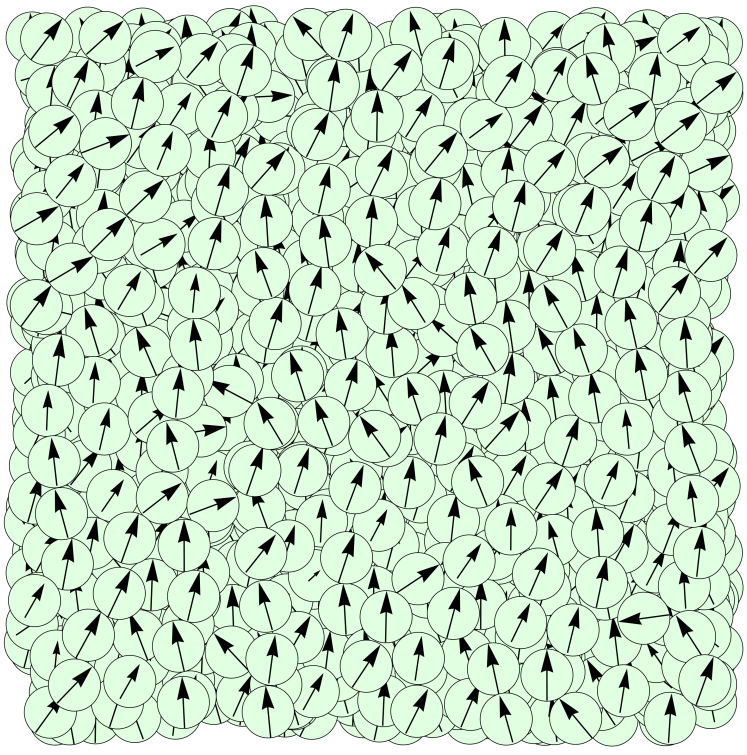


Рисунок 3.17 — Мгновенный снимок моделируемой ячейки с твёрдыми дипольными сферами. Проекция на плоскость $\zeta = 0$. Стрелки указывают направления перпендикулярных полю компонент магнитных моментов частиц ($\boldsymbol{\mu}_{xy}$). Размер стрелок пропорционален величине μ_{xy}/μ: если $\mu_{xy}/\mu = 1$, размер стрелки совпадает с диаметром частицы. $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$, $\lambda = 7$, $N = 4096$, $L_z = 80d$.

те. На рис. 3.18 дана зависимость среднего приведенного дипольного момента системы

$$\langle P \rangle = \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\mu}_i \right| \right\rangle \frac{1}{\mu N} \tag{3.30}$$

от параметра взаимодействий λ. Видно, что критическое значение параметра взаимодействия, при котором наступает ориентационное упорядочение, находится в интервале $5 < \lambda < 6$.

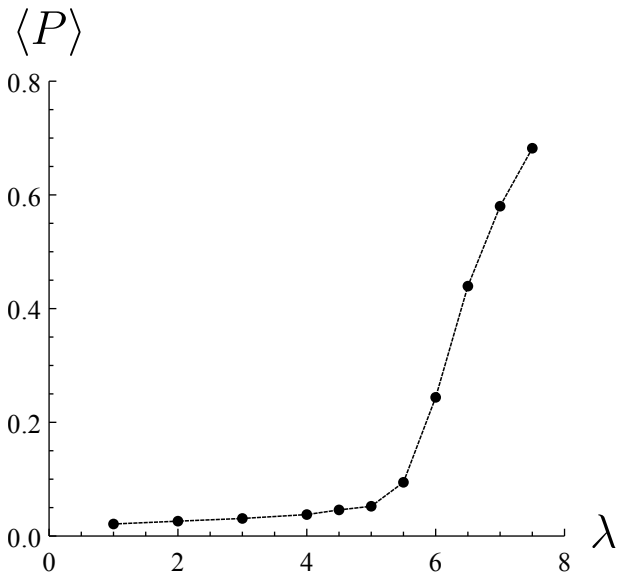


Рисунок 3.18 — Расчётная зависимость среднего приведенного дипольного момента плоского слоя от параметра λ. $G = 5$, $\overline{\varphi} = 0.15$.

3.6 Заключение к главе

Методом ланжевеновской динамики была численно исследована седиментация магнитных наночастиц (твёрдых дипольных сфер) в плоском горизонтальном слое магнитной жидкости. Для широкого диапазона значений параметра взаимодействий λ были рассчитаны стационарные концентрационные профили частиц. С помощью профилей было показано, что применимость основных имеющихся в литературе выражений для коэффициента градиентной броуновской диффузии магнитных частиц ограничена областью $\lambda \leq 2$. Было предложено новое аппроксимационное выражение для коэффициента диффузии, справедливое при $\lambda \lesssim 4$. На основе этой аппроксимации были получены

новые формулы для осмотического давления и свободной энергии суспензии твёрдых дипольных сфер.

Продемонстрировано, что интенсивные магнитодипольные взаимодействия способны на несколько порядков увеличить коэффициент сегрегации дисперсной фазы магнитной суспензии в поле тяжести. При высоких значениях параметра магнитодипольных взаимодействий в системе также формируется область с высоким градиентом плотности. Во многом вид профилей напоминает профили стратифицированной жидкости Леннард-Джонса, но аргументов в пользу того, что магнитодипольные взаимодействия могут привести к истинному фазовому расслоению суспензии получено не было: при снятии внешнего поля однородное распределение дипольных сфер быстро восстанавливалось. Этот результат расходится с результатами [99], где искусственно созданный неоднородный профиль системы твёрдых дипольных сфер сохранялся в течение продолжительного времени. Причина расхождения, по всей видимости, заключается в использованной авторами [99] модифицированной схемы Монте-Карло, при которой максимальное случайное смещение частицы на каждом Монте-Карло шаге не было фиксированной величиной, а зависело от локальной концентрации дипольных сфер в окрестности смещаемой частицы. С помощью этой схемы авторы пытались учесть тот известный экспериментальный факт, что подвижность коллоидной частицы зависит от её окружения. В нашей работе, как и в подавляющем большинстве других работ по численному моделированию магнитных коллоидов, это явление не учитывалось. Роль этого фактора в наблюдаемом расслоении реальных магнитных жидкостей требует дальнейшего изучения.

При $\lambda > 5$ мы наблюдали появление в системе спонтанной намагниченности. Распределение намагниченности неоднородно по высоте, максимальная степень упорядоченности моментов частиц наблюдается вблизи дна слоя. Всюду в системе вектор намагниченности ориентирован строго в плоскости слоя, т.к. в такой конфигурации в системе отсутствуют размагничивающие поля, и её энергия минимальна.

Глава 4. Магнитная структура микроскопических объёмов концентрированной магнитной жидкости

Если спонтанное ориентационное упорядочение действительно возможно в суспензии дипольных сфер, то её магнитная структура должна существенным образом зависеть от формы контейнера, в котором суспензия содержится. Это связано с необходимостью минимизации энергии размагничивающих полей, которые возникают, если вектор намагниченности системы имеет нормальную к поверхности контейнера компоненту [159]. Большое внимание влиянию геометрии сосуда на магнитную структуру дипольной жидкости было уделено в известной серии работ Гро и Дитриха [134—138], однако способ учёта магнитодипольных взаимодействий в рамках применяемой авторами теории функционала плотности неоднократно подвергался серьезной критике [139; 140]. Методы Монте-Карло и молекулярной динамики, в которых учёт магнитодипольных взаимодействий производится максимально точно, обычно используются для изучения систем с трёхмерными или двумерными периодическими граничными условиями, что не позволяет детально исследовать роль границ. Кроме того, в литературе высказывались опасения, что само по себе наложение периодических граничных условий может привести к некорректным результатам при расчёте крупномасштабной ориентационной структуры [161]. В этой главе с помощью метода ланжевеновской динамики исследуются особенности магнитного упорядочения в суспензии интенсивно взаимодействующих дипольных сфер внутри контейнера с жёсткими стенками. Производятся расчёты магнитной структуры внутри сосудов различной формы. Основным недостатком подхода является сильная зависимость характеристик системы от её размера, т.к. доля приповерхностных частиц, свойства которых отличаются от частиц в объёме, оказывается велика. Линейные размеры моделируемых систем не превышают $100d$, т.е. это микроскопические системы.

4.1 Постановка задачи и детали численного моделирования

Моделируемая система представляет собой контейнер конечных размеров с жёсткими стенками, заполненный фиксированным числом твёрдых дипольных сфер. Внешние силовые поля отсутствуют. Периодические граничные условия не накладываются. Рассматриваются сосуды сферической (параграф 4.4) и цилиндрической формы (параграф 4.2) формы.

Входными параметрами моделирования являются:

- параметр магнитодипольных взаимодействий λ,
- число частиц N,
- объёмная доля частиц φ (из-за отсутствия внешних полей частицы будут распределены в системе однородно и нет смысла различать локальную (φ) и среднюю ($\overline{\varphi}$) объёмные доли, как это делалось в главе 3),
- (для цилиндра) аспектное отношение Λ, равное отношению длины контейнера к его диаметру.

Движение i-й частицы подчиняется уравнениям ланжевеновской динамики (2.6) и (2.7). Выражение для полной энергии (2.10) необходимо дополнить потенциалом отталкивания частицы от жёстких стенок сосуда, который моделируется потенциалом стерического взаимодействия u_{SR}. Для цилиндра:

$$U^*_{i+} = u^*_{SR}\left(z^*_i + 0.5\right) + u^*_{SR}\left(L^*_{cyl} + 0.5 - z^*_i\right) + u^*_{SR}\left(R^*_{cyl} - \rho^*_i + 0.5\right), \qquad (4.1)$$

где z_i – расстояние от центра частицы до нижней границы цилиндра, ρ_i – расстояние от центра частицы до оси цилиндра, L_{cyl} – длина цилиндра, R_{cyl} – радиус цилиндра. Для сферы:

$$U^*_{i+} = u^*_{SR}\left(R^*_{sph} - r^*_i + 0.5\right), \qquad (4.2)$$

где r_i – расстояние между центром сферы и центром частицы, R_{sph} – радиус сферы.

В начальный момент времени частицы размещаются в объеме системы случайным образом. Начальные ориентации их моментов также случайны. После этапа установления равновесия ($\sim 10^6 \Delta t^*$), дипольные моменты частиц упорядочиваются (при условии, что λ и φ достаточно высоки) и в системе формиру-

ется устойчивая долгоживущая магнитная структура. В качестве количественной характеристики этой крупномасштабной структуры мы используем средний приведенный дипольный момент (3.30) и средний приведенный тороидный момент, вычисляемый по формуле

$$\langle Q \rangle = \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{r}_i^C \times \boldsymbol{\mu}_i}{r_i^C} \right| \right\rangle \frac{1}{\mu N}, \tag{4.3}$$

где $\boldsymbol{r}_i^C$ – положение частицы относительно центра масс системы:

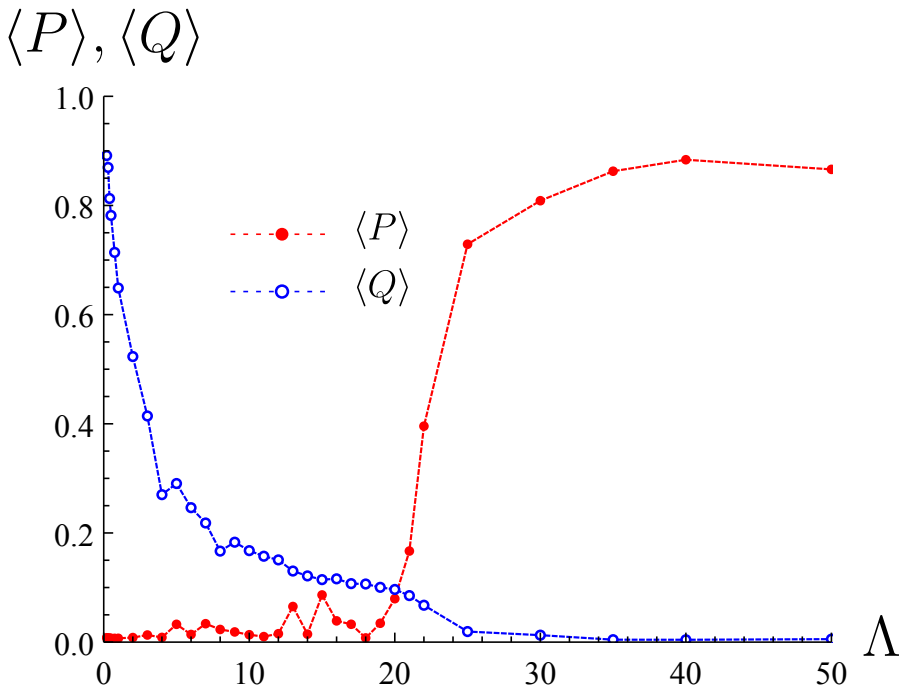
$$\boldsymbol{r}_i^C = \boldsymbol{r}_i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{r}_j. \tag{4.4}$$

Тороидный момент характеризует наличие в системе неоднородного вихреобразного упорядочения дипольных моментов. Период сбора статистики для расчёта параметров ориентационного порядка составлял от $5 \times 10^6 \Delta t^*$ до $10^7 \Delta t^*$.

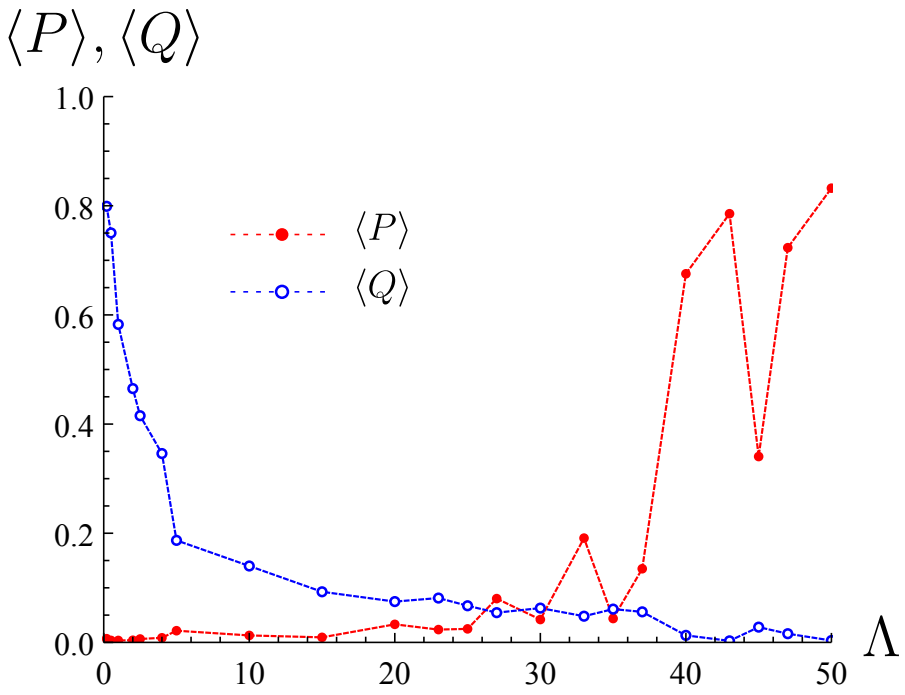
4.2 Магнитная жидкость в цилиндрическом контейнере

Влияние анизотропии формы контейнера на магнитную структуру жидкости рассмотрим на примере цилиндрической системы. Используются параметры суспензии $\lambda = 8$ и $\varphi = 0.4$. Согласно предыдущим результатам при этих параметрах упорядочение в системе дипольных твёрдых сфер становится возможным. Исследовались системы с $N = 2048$ и $N = 8192$. Основной переменной при расчётах было аспектное отношение цилиндра Λ. Известно, что в особом случае бесконечно вытянутого цилиндра (при $\Lambda \to \infty$) размагничивающий фактор вдоль оси цилиндра равен нулю, и в системе потенциально возможно появление спонтанной намагниченности [158].

На рис. 4.1 приведены зависимости тороидного и дипольного момента цилиндров с разным числом частиц от аспектного отношения. Тороидный момент становится близким к единице при $\Lambda \leq 1$, что свидетельствует о наличии выраженной вихреобразной магнитной структуры. Представление о характере этой структуры можно получить по мгновенному снимку моделируемой



а)



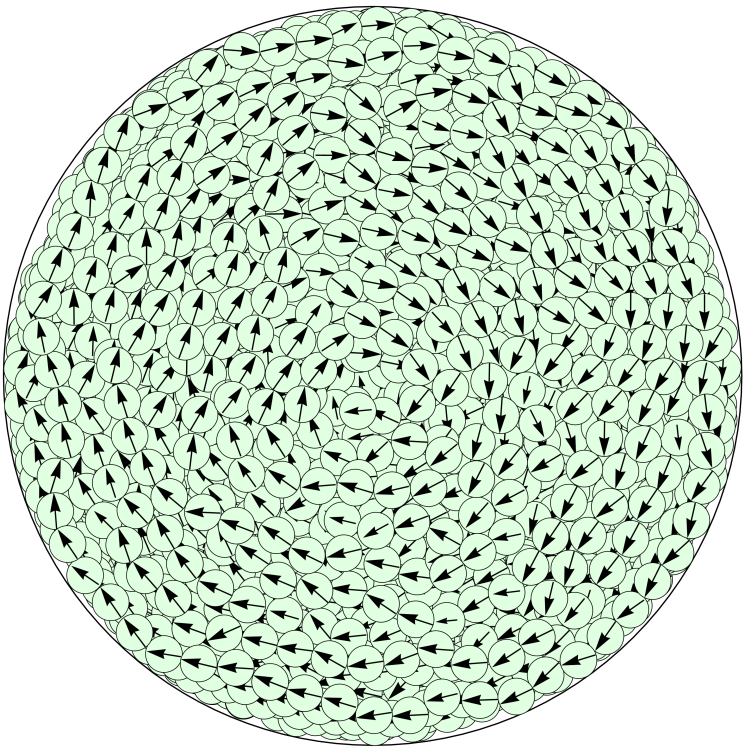
б)

Рисунок 4.1 — Зависимость средних параметров ориентационного порядка цилиндра (дипольного момента $\langle P \rangle$ и тороидного момента $\langle Q \rangle$) от его аспектного отношения Λ. $\lambda = 8$, $\varphi = 0.4$, $N = 2048$ (а) и 8192 (б).

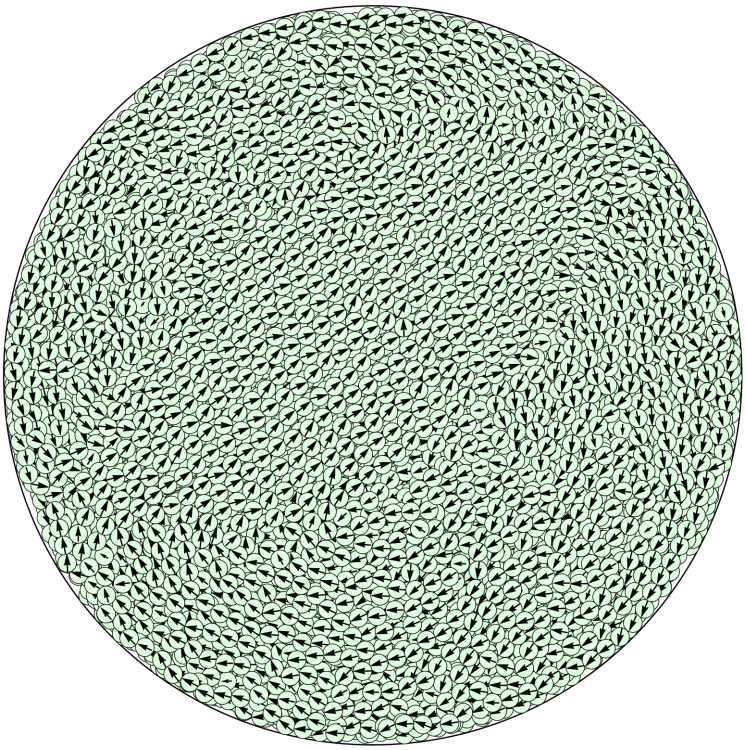
системы, представленному на рис. 4.2а. Видно, что магнитные моменты азимутально упорядочены в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра. При этом всюду вблизи стенок контейнера моменты направлены по касательной к этим стенкам, соответственно, отсутствуют эффективные поверхностные магнитные заряды и создаваемые ими размагничивающие поля. Поведение цилиндра с $N = 8192$ при $\Lambda \leq 1$ в большинстве случаев ничем не отличалось от системы с $N = 2048$. Однако в редких случаях удавалось наблюдать в более крупной системе переход в долгоживущее метастабильное состояние с двумя вихрями (они не брались в расчёт при построении графиков на рис. 4.1б). Пример такого состояния изображен на рис. 4.2б. При $\Lambda = 0.2$ и $N = 8192$ было проведено восемь независимых симуляций, отличающихся начальными условиями. В шести случаях система переходила в обычное одновихревое состояние с высоким тороидным моментом, в двух случаях появлялось два вихря. При этом отличие средней магнитодипольной энергии для двух состояний было порядка процента. Для системы с одним вихрем магнитная энергия на частицу составляла $\langle U^*_{DD} \rangle / N = \left\langle \sum_i^N \sum_j^N u^*_{DD}(i,j) \right\rangle / 2N = -18.0$, а для системы с двумя $\langle U^*_{DD} \rangle / N = -17.8$.

Из рис. 4.2а видно, что, начиная с $\Lambda = 20$ (что соответствует радиусу $R_{cyl} = 2.8d$), цилиндр с $N = 2048$ приобретает постоянный нескомпенсированный суммарный дипольный момент: моменты отдельных частиц направлены вдоль оси цилиндра (или против оси – два состояния энергетически эквиваленты, и при случайных начальных ориентациях частиц каждое из них может реализоваться с равной вероятностью). Около торцов сохраняется неоднородность – моменты вблизи границ всегда оказываются направлены по касательной к этим границам. Для того, чтобы спонтанная намагниченность появилась в цилиндре с $N = 8192$, аспектное отношение должно превышать уже $\Lambda = 40$, что соответсвует радиусу $R_{cyl} = 3.5d$.

Таким образом, в системе, содержащей несколько тысяч магнитных наночастиц, удается наблюдать появление спонтанной намагниченности, при условии, что продольный размер контейнера имеет порядок сотни диаметров частиц, а поперечный размер не превышает десяти диаметров. Чем больше частиц в системе, тем более вытянутой должна быть форма контейнера. Вопрос об условиях возникновения спонтанной намагниченности в системе с макроскопическим числом частиц остаётся открытым и требует дальнейшего изучения.



а)



б)

Рисунок 4.2 — Мгновенные снимки моделируемого цилиндрического контейнера с твёрдыми дипольными сферами. Проекция на основание цилиндра. Стрелки указывают направление магнитных моментов частиц (их размер определяется также, как на рис. 3.17). $\lambda = 8$, $\varphi = 0.4$. а) $N = 2048$, $\Lambda = 0.4$, б) $N = 8192$, $\Lambda = 0.2$.

4.3 Квазиодномерная система магнитных частиц

В этом параграфе мы рассмотрим очевидный предельный случай вытянутого цилиндра: одномерную цепочку твёрдых дипольных сфер. Основываясь на предыдущих результатах, можно ожидать, что в такой системе возможен «ферромагнитный» ориентационный порядок, при котором моменты всех частиц направлены преимущественно в одном направлении вдоль цепочки.

При моделировании центры частиц закреплялись на одной оси (оси Z), соседние частицы плотно прилегали друг к другу (расстояние между их центрами было равно d). Трансляционные степени свободы полностью исключались, моменты частиц сохраняли полную ориентационную свободу. Начальные ориентации диполей были случайны.

Зависимость среднего магнитного момента одномерной системы от параметра λ приведён на рис. 4.3. Видно, что усиление магнитодипольных взаимо-

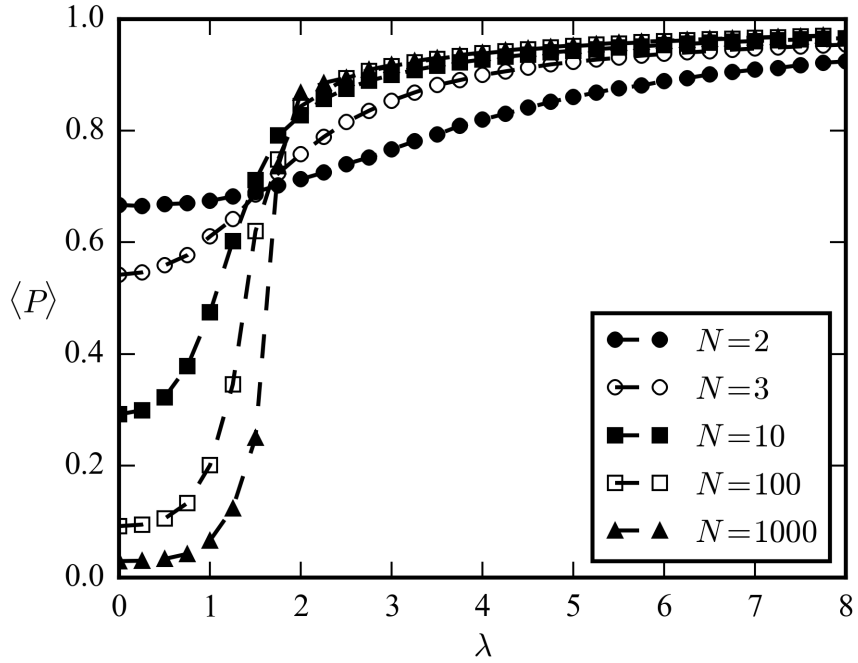


Рисунок 4.3 — Средний приведенный магнитный момент стержнеобразных цепочек различной длины как функция параметра магнитодипольных взаимодействий λ.

действий приводит к увеличению корреляций между магнитными моментами частиц, и при $\lambda \gg 1$ ориентация всех магнитных моментов становится одинаковой ($\langle P \rangle$ близок к единице). Переход от хаотичной ориентации моментов частиц

к спонтанному упорядочению происходит в некотором диапазоне параметров λ, который уменьшается по мере увеличения числа частиц. При $N > 100$ упорядочение происходит при $\lambda \gtrsim 1.5$.

Необходимо упомянуть, что в наиболее крупных системах с $N \gg 100$ и $\lambda > 3$ при расчётах неоднократно наблюдался переход в долгоживущее состояние с двумя или тремя соразмерными доменами. Внутри доменов моменты частиц сонаправлены, но средние моменты соседних доменов имеют противоположные знаки. Средняя внутренняя энергия системы в таком состоянии лишь незначительно выше, чем при однородной намагниченности. Переходная зона между доменами («доменной стенки») имеет размер порядка несколько диаметров частиц. Она непрерывно перемещается вдоль оси Z случайным образом. Время существования такого состояния как правило превосходит типичное время расчета параметров порядка $10^7 \Delta t^*$. Детальный анализ образования и поведения доменов не проводился.

При моделировании было обнаружено, что проекция полного магнитного момента системы $P_z = \sum_{i=1}^{N} \mu_{iz}/\mu N$ хаотически изменяет при этом свой знак, в то время, как модуль момента может оставаться почти неизменным. В качестве примера на рис. 4.4 приведена динамика перемагничивания системы на протяжении $6 \times 10^6 \Delta t^*$. Каждая точка на графиках является результатом усреднения по $10^4 \Delta t^*$. Хорошо видно, что частота перемагничивания очень сильно зависит от параметра взаимодействия, изменяясь на два – три порядка в диапазоне $1 < \lambda < 2$.

Для количественной характеристики динамики перемагничивания рассчитывалась величина n_{rev}, указывающая, сколько раз за фиксированный промежуток времени $(10^7 \Delta t^*)$ сменился знак P_z. Затем определялась относительная частота перебросов как функция параметра взаимодействия $\mathcal{V}(\lambda) = n_{rev}(\lambda)/n_{rev}(0)$. Коэффициент вращательного трения и шаг по времени в тестовых расчётах варьировались в достаточно широких интервалах значений $(0.1 \leq \gamma^{*R} \leq 10,\ 0.0005 \leq \Delta t^* \leq 0.004)$, но заметного влияния этих параметров на значения $\mathcal{V}$ не обнаружено. Зависимости $\mathcal{V} = \mathcal{V}(\lambda)$ для цепочек различной длины приведены на рис. 4.5. Видно, что число частиц существенно только при $N < 10$. При $N \geq 10$ расчетные данные укладываются на одну универсальную кривую. Этот результат можно объяснить тем, что динамика отдельной части-

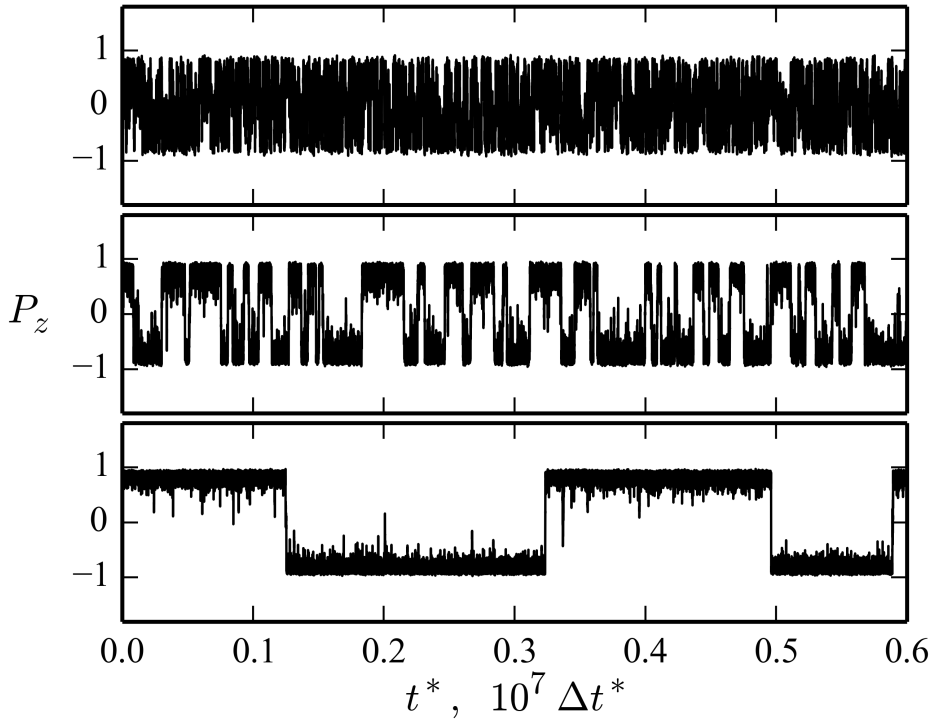


Рисунок 4.4 — Тепловые флуктуации z-компоненты полного магнитного момента стержнеобразной цепочки P_z при различных значениях параметра λ. $N = 10$.

цы в цепи определяется главным образом ограниченным числом её ближайших соседей.

Наблюдаемый процесс перемагничивания очень похож на перемагничивание одноосной однодоменной частицы, описанной Неелем [195]. Для неелевской частицы энергетически выгодными являются ориентации её дипольного момента вдоль или против оси легкого намагничивания. Эти состояния разделены энергетическим барьером $\mathcal{K}\nu$, где $\mathcal{K}$ – константа магнитной анизотропии, ν – объём частицы. Преодоление этого барьера возможно за счёт флуктуационных процессов внутри самой частицы, даже в отсутствие внешнего поля. Характерное время τ_N нахождения частицы в одном из двух энергетически выгодных состояний экспоненциально растет с понижением температуры: $\tau_N \propto \exp(\sigma)$, где $\sigma = \mathcal{K}\nu/k_BT$ – приведенная высота энергетического барьера. Если время наблюдения за частицей много меньше τ_N, то неелевской релаксацией можно пренебречь и считать магнитный момент «вмороженным» в частицу. Ситуация со стержнеобразной цепочкой аналогична. В одномерной системе взаимодействующих диполей ориентация среднего момента вдоль оси Z эквивалента ориентации против оси Z, а вероятность перехода между этими состояниями уменьшается с ростом параметра взаимодействия λ. Можно предположить, что

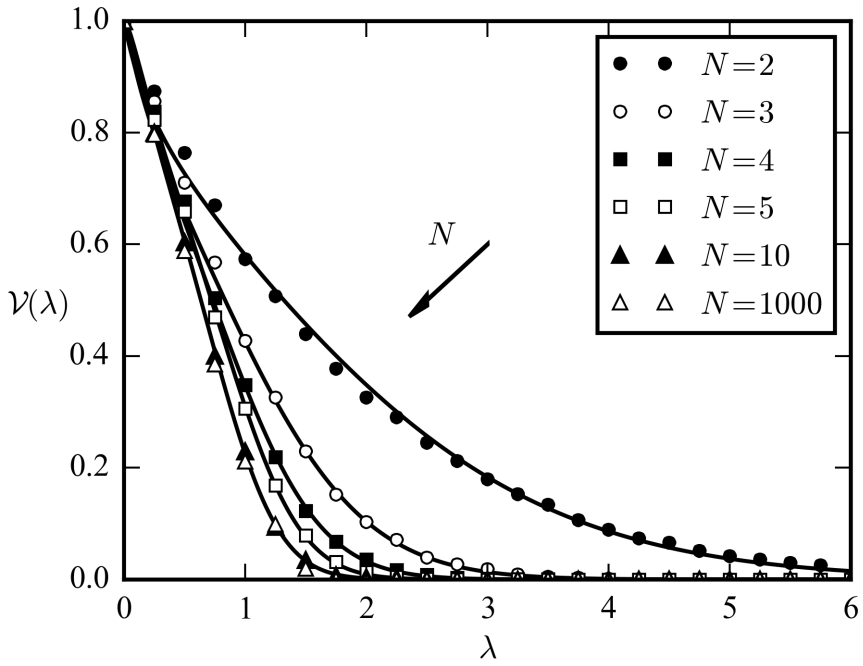


Рисунок 4.5 — Относительная частота перемагничиваний стержнеобразных цепочек различной длины как функция параметра λ. Символы – результат моделирования, кривые – аппроксимация (4.6).

параметр λ играет такую же роль в динамике перемагничивания цепочки, какую играет безразмерная высота барьера σ для суперпарамагнитной частице Нееля. Для количественной оценки степени соответствия этих двух процессов мы сравнили численные данные на рис. 4.5 с достаточно точной аппроксимацией для неелевского времени релаксации τ_N [196]:

$$\tau_N(\sigma) = \tau_D \frac{e^\sigma - 1}{2\sigma} \left(\frac{1}{1 + 1/\sigma} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} + 2^{-\sigma-1} \right)^{-1}, \tag{4.5}$$

где τ_D – время релаксации, которое не зависит от константы анизотропии. Мы попытались аппроксимировать расчётные частоты выражением

$$\mathcal{V}(\lambda) = \frac{\tau_D}{\tau_N\left(\widetilde{\sigma}(\lambda)\right)}, \tag{4.6}$$

где введен безразмерный комплекс $\widetilde{\sigma}(\lambda) = a\lambda^b$, который играет роль приведенной высоты энергетического барьера, a и b – подгоночные параметры, зависящие от числа частиц в системе. Их значения, найденные с помощью метода наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Как видно из рис. 4.5, сплошные кривые, соответствующие формуле (4.6), практически совпадают с результата-

ми численного моделирования при $\lambda > 1$. Таким образом, динамика перемагничивания стержнеобразной цепочки из конечного числа взаимодействующих диполей демонстрирует глубокую аналогию с динамикой перемагничивания одноосной неелевской частицы, а характерное время пребывания цепочки в «ферромагнитном» состоянии с хорошей точностью описывается формулой (4.5) после замены в ней параметра анизотропии σ на комплекс $\widetilde{\sigma}(\lambda)$.

Таблица 1 — Значения параметров аппроксимационной формулы (4.6) для различного количества частиц в системе

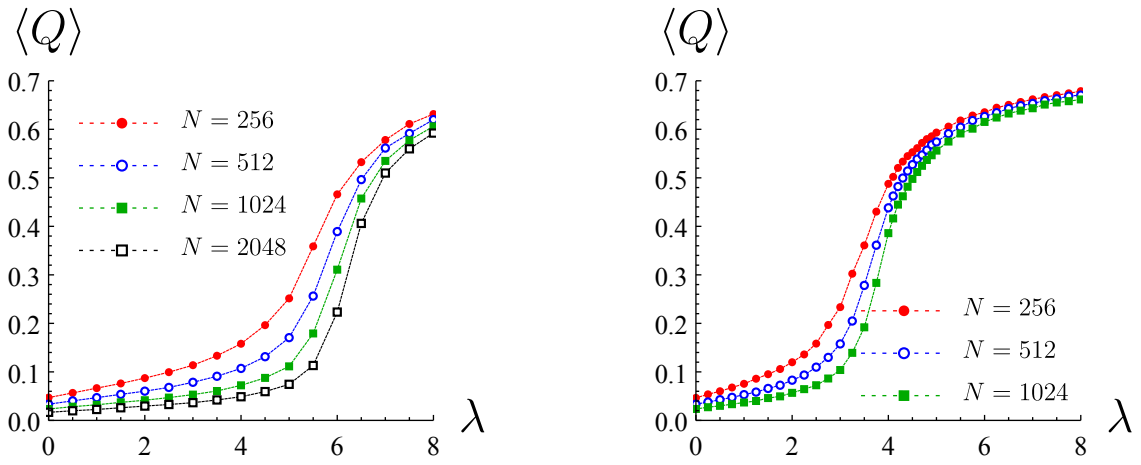
N	a	b
2	1.17	1.01
3	1.93	1.21
4	2.37	1.37
5	2.60	1.58
10	3.20	1.59

4.4 Магнитная жидкость в сферическом контейнере

На рис. 4.6 и 4.7 приведены зависимости среднего магнитного и тороидного момента сферы от параметра взаимодействия для различных значений N и φ. Видно, что магнитный момент сферы с усилением магнитодипольных взаимодействий остаётся пренебрежимо мал. Напротив, тороидный момент, начиная с некоторого порогового λ начинает быстро возрастать. Чем больше концентрация частиц и чем меньше их количество, тем меньшие значения λ нужны для упорядочения диполей. При $\lambda \gg 1$ тороидный момент стремится к универсальному предельному значению $\langle Q \rangle \simeq 0.67$.

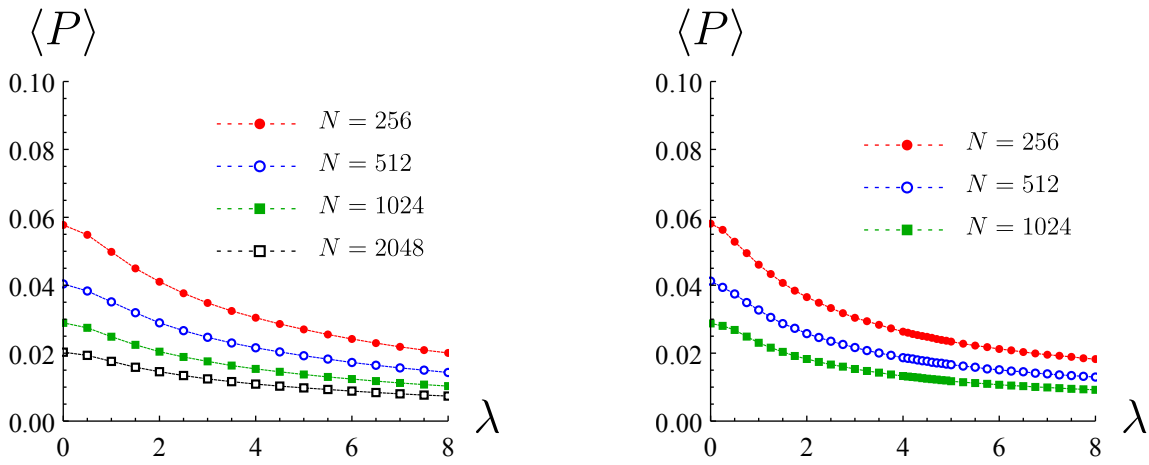
Типичный вид магнитной структуры сферической полости с интенсивно взаимодействующими дипольными сферами приведен на рис. 4.8.

Стрелки на рисунке указывают, как в конкретный момент времени направлен вектор локальной намагниченности в различных точках на поверхности и в объёме контейнера. Вид структуры не выявил зависимости от числа частиц в системе (рассматривались значения $256 \leq N \leq 32000$). В качестве вертикальной оси на рисунке принято направление мгновенного тороидного момента



а) б)

Рисунок 4.6 — Средний приведенный тороидный момент сферического контейнера как функция параметра λ для различного числа частиц в контейнере. а) $\varphi = 0.296$, б) $\varphi = 0.419$.



а) б)

Рисунок 4.7 — Средний приведенный дипольный момент сферического контейнера как функция параметра λ для различного числа частиц в контейнере. а) $\varphi = 0.296$, б) $\varphi = 0.419$.

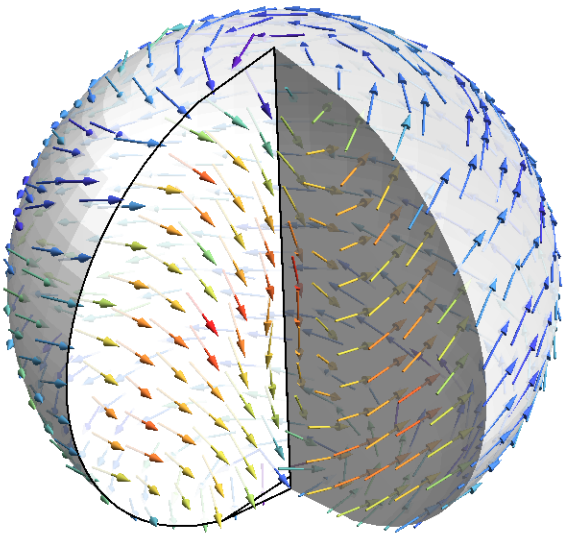


Рисунок 4.8 — Распределение локальной намагниченности в объеме и на поверхности сферического контейнера с магнитными частицами. $\lambda = 8$, $\varphi = 0.4$, $N = 8192$.

$\left(\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i^C \times \boldsymbol{\mu}_i / r_i^C\right)$. С течением времени вектор тороидного момента совершает температурные флуктуации, произвольным образом меняя свою ориентацию, но сохраняя длину. При этом значительных изменений магнитной структуры не происходит. Обозначим направление тороидного момента в произвольный момент времени как ось Z. Вблизи поверхности сферы диполи всегда упорядочены преимущественно азимутально, в плоскости, перпендикулярной оси Z. Можно предположить, что именно они вносят основной вклад в полный тороидный момент системы. По мере приближения к оси симметрии происходит плавный поворот вектора намагниченности и на самой оси z-компонента намагниченности максимальна. Полученная картина сильно напоминает магнитную структуру куба со штокмайеровской жидкостью, рассчитанную в работе [138] с помощью теории функционала плотности. В работе точно также наблюдалось преимущественно вихреобразное ориентационное упорядочение, но непосредственно вблизи оси вихря происходил поворот вектора локальной намагниченности, вектор становился сонаправлен с осью. Согласно авторам, «уход намагниченности в третье измерение» необходим для того, чтобы избежать возникновения топологического дефекта.

4.4.1 Фазовая диаграмма

Рис. 4.6 демонстрирует, что при заданной концентрации критический параметр взаимодействия λ_{cm}, при котором происходит упорядочение, сильно зависит от числа частиц. Прямое численное исследование макроскопических объёмов магнитной жидкости, для которых можно было бы положить $N \to \infty$ – трудновыполнимая задача. Тем не менее оценить критическое значение $\lambda_{cm,\infty}$, соответствующее пределу $N \to \infty$, можно с помощью метода конечно-размерного масштабирования. Метод был изначально предложен Куртом Биндером для определения критических параметров модели Изинга [197] и впоследствии использовался для изучения самых разнообразных систем [198]. В работах [155; 156] конечно-размерное масштабирование использовалось для исследования ориентационного упорядочения в трёхмерной системе твёрдых дипольных сфер с периодическими граничными условиями. В рамках метода производится расчёт так называемого кумулянта Биндера:

$$E_L = 1 - \frac{\langle Q^4 \rangle}{3\langle Q^2 \rangle^2}, \tag{4.7}$$

где Q – в общем случае подходящий параметр порядка, для сферы с магнитной жидкостью естественно использовать тороидный момент, индекс L – характерный линейный размер моделируемый системы. Идея метода заключается в том, что для различных конечных значений L (соответственно, для различных N) строятся зависимости E_L от параметра взаимодействия. Все кривые $E_L = E_L(\lambda)$ должны пересекаться в общей точке $(\lambda_{cm,\infty}, E_\infty)$. На рис. 4.9 приведены зависимости кумулянтов от λ для нескольких концентраций частиц. На основе анализа графиков были сделаны следующие оценки для критических параметров в термодинамическом пределе: $\lambda_{cm,\infty}(\varphi = 0.296) = 6.8 \pm 0.5$, $\lambda_{cm,\infty}(\varphi = 0.356) = 5.5 \pm 0.5$, $\lambda_{cm,\infty}(\varphi = 0.419) = 4.2 \pm 0.2$.

На рис. 4.10 изображена фазовая диаграмма магнитной жидкости: критический параметр взаимодействия λ_{cm} приведен как функция объёмной доли частиц φ. Представлены результаты, полученные нами для тороидного упорядочения в сферическом контейнере ($\lambda_{cm,\infty}$), а также данные других авторов, соответствующие переходу в «ферромагнитное» состояние с ненулевой спонтан-

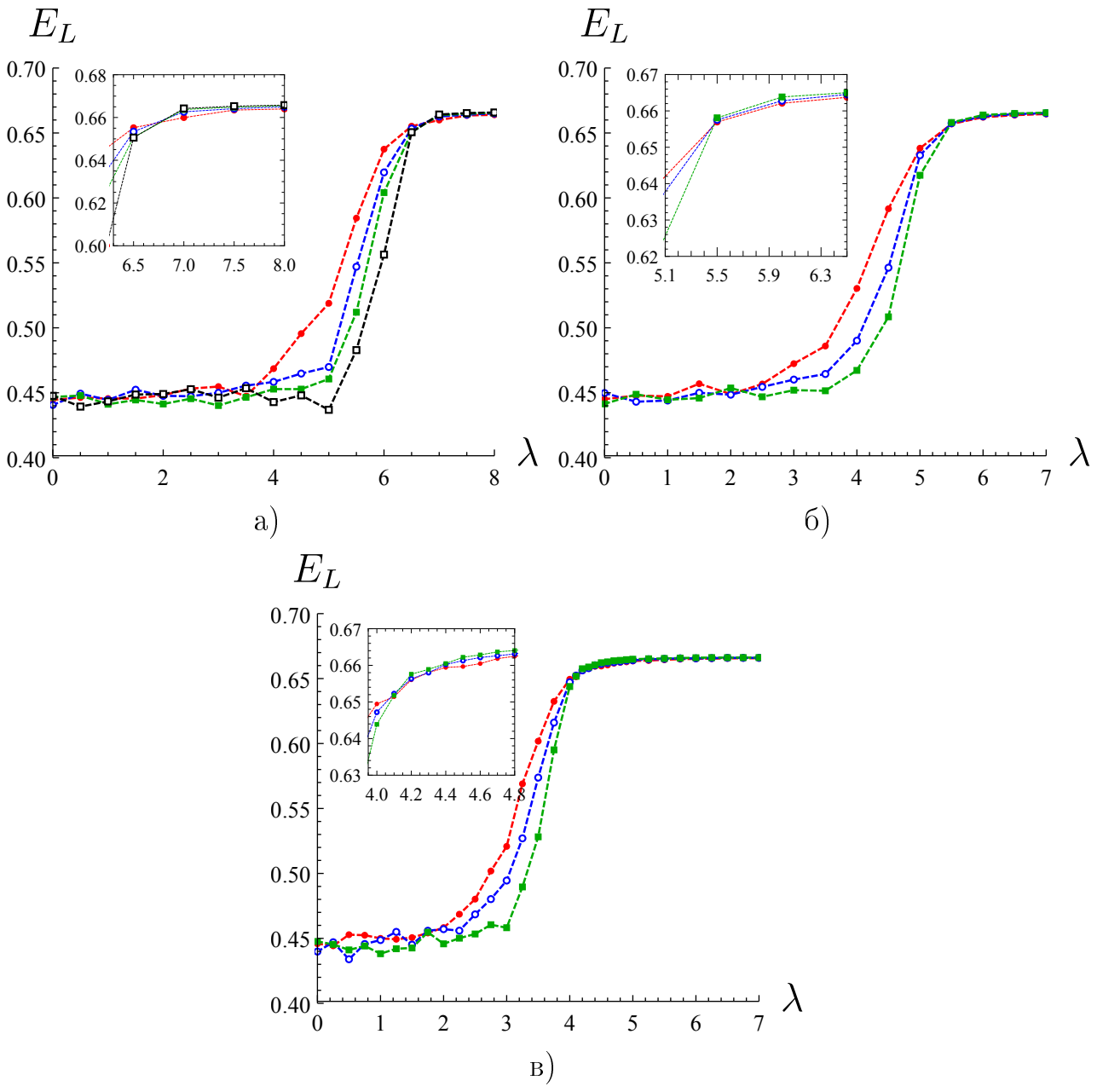


Рисунок 4.9 — Кумулянт Биндера сферы как функция параметра λ для различного числа частиц в системе. Закрашенные круги – $N = 256$, пустые круги – $N = 512$, закрашенные квадраты – $N = 1024$, пустые квадраты – $N = 2048$. На врезках изображена область пересечения кривых. а) $\varphi = 0.296$, б) $\varphi = 0.356$, в) $\varphi = 0.419$.

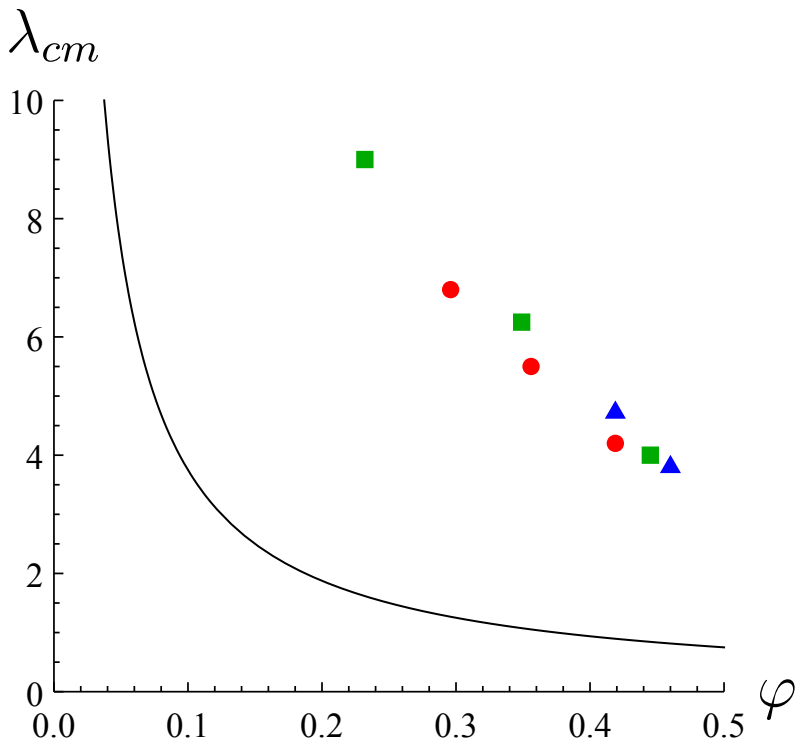


Рисунок 4.10 — Фазовая диаграмма суспензии дипольных сфер: критический параметр взаимодействия λ_{cm}, соответствующий спонтанному переходу в ориентационно упорядоченное состояние, как функция объёмной доли сфер φ. Круги – полученные в данной работе методом конечно-размерного масштабирования критические параметры для тороидального упорядочения в сферическом контейнере, треугольники и квадраты – критические параметры перехода в «ферромагнитное» состояние в системе с трёхмерными периодическими граничными условиями (данные работ [156] и [152], соответственно). Сплошная линия – теория среднего поля Вейса $\lambda_{cm} = 3/(8\varphi)$.

ной намагниченностью в системе с периодическими граничными условиями: результаты [156] для твёрдых дипольных сфер и результаты [152] для мягкий дипольных сфер. Значения λ_{cm} для различных систем близки, на основании чего можно сделать заключение, что тип граничных условий не оказывает влияния на критические параметры спонтанного упорядочения дипольных сфер, при условии, что их количество достаточно велико. Сплошная кривая на диаграмме соответствует теории среднего поля Вейса $\lambda_{cm} = 3/(8\varphi)$, что соответствует ланжевеновской восприимчивости $\chi_L = 3$. Видно, что предсказываемые теорией критические параметры существенно меньше расчётных, которым отвечают ланжевеновские восприимчивости не ниже $\chi_L = 14$.

4.4.2 Начальная магнитная восприимчивость

Флуктуационная формула, позволяющая рассчитать начальную магнитную восприимчивость дипольной жидкости внутри сферического контейнера, известна в литературе [199], однако полезно будет воспроизвести её вывод, убедившись, что она остаётся справедлива в случае спонтанного ориентационного упорядочения диполей. Предположим, что сфера помещена в однородное внешнее поле $\boldsymbol{H}_0$. Полное магнитное поле в произвольной точке $\boldsymbol{r}$ внутри сферы будет складываться из $\boldsymbol{H}_0$ и полей $\boldsymbol{h}_i$ создаваемых точечными диполями $\boldsymbol{\mu}_i$:

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{H}_0 + \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{h}_i(\boldsymbol{r}). \tag{4.8}$$

Усреднение поля $\boldsymbol{h}_i$ по объёму сферического контейнера даёт $\overline{\boldsymbol{h}}_i = -\boldsymbol{\mu}_i/4\pi R_{sph}^3$ [200]. Тогда полное поле, усредненное по объёму, имеет вид

$$\overline{\boldsymbol{H}} = \boldsymbol{H}_0 - \frac{\boldsymbol{M}}{3}, \tag{4.9}$$

где $\boldsymbol{M} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\mu}_i / V$ – намагниченность сферы. Усреднение намагниченности по каноническому ансамблю магнитных частиц производится следующим образом:

$$\langle \boldsymbol{M} \rangle = \frac{\int d(\mathbf{1}) \ldots \int d(\boldsymbol{N}) \boldsymbol{M} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} u_{ij}^{*} + \frac{\mu_0 V}{k_B T} \boldsymbol{M} \boldsymbol{H}_0 \right]}{\int d(\mathbf{1}) \ldots \int d(\boldsymbol{N}) \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} u_{ij}^{*} + \frac{\mu_0 V}{k_B T} \boldsymbol{M} \boldsymbol{H}_0 \right]}, \tag{4.10}$$

где $\int d(\boldsymbol{i})$ – интеграл по всем возможным ориентациям и положениям i-й частицы внутри сферы, u_{ij}^{*} – полная энергия взаимодействия двух частиц. Разложение (4.10) в ряд по степеням $\boldsymbol{H}_0$ имеет вид [199]

$$\langle \boldsymbol{M} \rangle = \langle \boldsymbol{M} \rangle_{\mathbf{0}} + \frac{\mu_0 V}{k_B T} \Big(\langle \boldsymbol{M} \otimes \boldsymbol{M} \rangle_{\mathbf{0}} - \langle \boldsymbol{M} \rangle_{\mathbf{0}} \otimes \langle \boldsymbol{M} \rangle_{\mathbf{0}} \Big) \boldsymbol{H}_0 + \mathcal{O}(\boldsymbol{H}_0^2), \tag{4.11}$$

где $\langle \ldots \rangle_{\mathbf{0}}$ обозначает, что усреднение производится в нулевом внешнем поле. Полный магнитный момент сферы в отсутствие внешнего поля стремится к нулю (см. рис. 4.7) и первым слагаемым в разложении можно пренебречь. Тестовые расчёты показали, что для сферы при любых значениях λ компоненты тензора $\langle \boldsymbol{M} \rangle_{\mathbf{0}} \otimes \langle \boldsymbol{M} \rangle_{\mathbf{0}}$ на несколько порядков меньше компонент тензора $\langle \boldsymbol{M} \otimes \boldsymbol{M} \rangle_{\mathbf{0}}$, который, в свою очередь, даже при наличии упорядочения с хорошей точностью может быть заменён на $\langle M^2 \rangle_{\mathbf{0}} \mathbf{I}/3$, где $\mathbf{I}$ – единичный тензор. Таким образом, для малых внешних полей можно записать:

$$\langle \boldsymbol{M} \rangle \simeq \frac{\mu_0 V}{3 k_B T} \langle M^2 \rangle_{\mathbf{0}} \boldsymbol{H}_0. \tag{4.12}$$

Усреднив (4.9) по ансамблю (по времени) и подставив (4.12), получим:

$$\langle \boldsymbol{M} \rangle = \frac{y}{1 - y/3} \langle \overline{\boldsymbol{H}} \rangle, \tag{4.13}$$

$$y = \frac{\mu_0 V}{3 k_B T} \langle M^2 \rangle_{\mathbf{0}} = \chi_L \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\mu}_i \right)^2 \right\rangle_{\mathbf{0}} \frac{1}{\mu^2 N}. \tag{4.14}$$

Коэффициент пропорциональности между средним магнитном полем в системе и её средней намагниченностью представляет собой начальную магнитную восприимчивость:

$$\chi = \frac{y}{1 - y/3}. \tag{4.15}$$

Зависимости восприимчивости от параметра λ для системы с $\varphi = 0.296$ приведены на рис. 4.11. Сплошная кривая соответствует модифицированной мо-

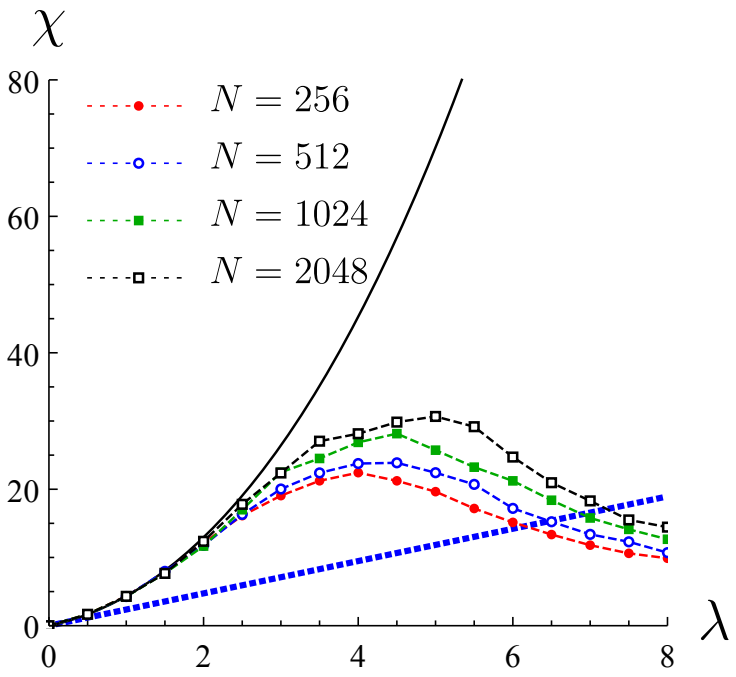


Рисунок 4.11 — Начальная магнитная восприимчивость суспензии твёрдых дипольных сфер при $\varphi = 0.296$ как функция параметра λ. Символы – результаты моделирования сферических контейнеров с различным числом частиц, пунктирная линия – ланжевеновская восприимчивость $\chi_L = 8\lambda\varphi$, сплошная линия – модифицированная модель среднего поля второго порядка (4.16).

дели среднего поля второго порядка, которая остаётся одной из наиболее точных теорий, описывающих магнитные свойства концентрированных магнитных жидкостей [132; 180]:

$$\chi = \chi_L \left(1 + \frac{\chi_L}{3} + \frac{\chi_L^2}{144}\right). \tag{4.16}$$

Штриховая линия соответствует ланжевеновской восприимчивости. Точки – данные моделирования, полученные с помощью формулы (4.15). Видно, что для $\lambda \leq 2$ численные результаты очень точно описываются теорией (4.16). При дальнейшем росте параметра взаимодействия на расчётных кривых обнаруживается максимум: для упорядоченных систем восприимчивость начинает падать с увеличением λ. Положение и величина максимума восприимчивости обнаруживают сильную зависимость от числа частиц в системе. Немонотонность кривых можно объяснить тем, что при превышении критического значения параметра взаимодействия стремление диполей сформировать в сферическом объёме за-

мкнутую вихреобразную структуру начинает преобладать над их стремлением выстроиться в направлении слабого внешнего поля. Отчасти ситуация аналогична поведению разреженной суспензии дипольных сфер, описанному в работе [121]: начиная с некоторого λ начальная восприимчивость суспензии также убывала из-за того, что цепочки частиц замыкались в кольца, обладающие малым магнитным моментом и слабо чувствительные к внешнему полю.

4.5 Заключение к главе

Спонтанное формирование крупномасштабной магнитной структуры в микрообъёмах магнитной суспензии было изучено численно. Свойства моделируемых систем сильно зависели от числа частиц, но экстраполяция результатов к $N \to \infty$ дала критические параметры перехода в упорядоченное состояние близкие к тем, что ранее были получены для систем с периодическими граничным условиям. Это, на наш взгляд, служит аргументом в пользу того, что спонтанное ориентационное упорядочение действительно возможно в суспензии дипольных сфер и не является артефактом конкретной численной схемы.

Геометрия контейнера оказывает решающее влияние на магнитную структуру системы. В большинстве случаев наблюдается неоднородное вихреобразное распределение локальной намагниченности, при котором частицы вблизи стенок контейнера всегда направлены по касательной к этим стенкам. Такое состояние характеризуется высоким тороидным моментом и близким к нулю дипольным моментом. В особом случае сильно вытянутой (иглообразной) формы контейнера в системе наблюдается однородная спонтанная намагниченность.

Вывод о возможности «ферромагнитного» порядка в сильно вытянутых системах остаётся справедлив и в частном случае жёсткой стержнеобразной цепочки дипольных сфер (по крайней мере, при $N \leq 10^3$). Было продемонстрировано, что уже при $\lambda \gtrsim 1.5$ моменты отдельных частиц оказываются выравнены преимущественно параллельно цепочке, при этом вектор полного магнитного момента непрерывно меняет знак со средней частотой, экспоненциально уменьшающейся с ростом λ. Такое поведение цепочки аналогично неелевской релаксации суперпарамагнитной частицы с конечной энергией магнитной анизотропии.

Глава 5. Структура гибкой дипольной цепочки, взвешенной в вязкой жидкости

В работах [124; 125] в рамках различных теоретических подходов обосновывается следующий механизм фазового расслоения в суспензии дипольных сфер: под действием сильных магнитодипольных взаимодействий частицы объединяются в цепочки, наиболее крупные из которых ($N \gtrsim 100$) схлопываются в плотные квазисферические образования, называемые «глобулами» (термин заимствуется из физики полимеров). Глобулы, в свою очередь, играют роль ядер нуклеации и инициируют в суспензии фазовый переход первого рода. Результаты Монте-Карло моделирования [105] указывают, что именно этот механизм расслоения реализуется в штокмайеровской жидкости, в которой магнитодипольные взаимодействия между частицами сочетаются с изотропным притяжением. Однако многочисленные результаты моделирования дипольных сфер такого поведения до сих пор не выявили (в том числе наши результаты, изложенные в главе 3). Возможная причина, согласно [124], заключается в том, что для формирования достаточно крупных цепочек полное число частиц в системе должно превышать некоторое критическое значение. Это значение составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч, что по порядку величины как раз совпадает с максимальным числом частиц, обычно используемым при моделировании. Очевидный способ прояснить ситуацию с переходом «клубок – глобула» в дипольной жидкости – детально исследовать микроструктуру разреженной системы, содержащей по крайней мере 10^5 – 10^6 частиц, но такая задача требует значительных затрат вычислительных ресурсов. В настоящей главе мы задействуем альтернативных подход и исследуем свойства одиночной гибкой дипольной цепочки фиксированной длины, целостность которой искусственно поддерживается путем наложения ограничений на движение составляющих её частиц. Длина цепочки может быть произвольно велика. Отметим, что такая система представляет интерес не только с точки зрения проблемы расслоения магнитных жидкостей, но и как упрощенная модель магнитного филамента – цепочки магнитных частиц, связанных с помощью полимерных молекул. В последние годы эти новые объекты всё больше привлекают внимание исследователей [201—207].

5.1 Постановка задачи и детали численного моделирования

В литературе можно найти несколько способов определения цепочки дипольных сфер. Принадлежность частицы агрегату определяется с помощью пространственного или энергетического критерия, а также их комбинации [85; 99; 104; 122; 125]. В данной работе используется простейший пространственный критерий, согласно которому две частицы считаются связанными, если расстояние между их центрами не превышает некоторой заданной величины r_{bond}. Определим цепочку как пронумерованный набор из N твёрдых дипольных сфер такой, что $r_{i,i+1} \leq r_{bond}$, $i = 1, 2, \ldots, N-1$. Ограничений на ориентацию магнитных моментов частиц не накладывается. Броуновское движение частиц даже при наличии сильных магнитодипольных взаимодействий способно привести к распаду длинной цепочки на более мелкие агрегаты. Чтобы размер системы оставался фиксированным, мы вводим вспомогательный потенциал u_{bond}, который удерживает соседние частицы в цепочке рядом друг с другом, не давая им разойтись сильнее, чем на расстояние r_{bond}. При этом до тех пор, пока расстояние между центрами частиц не превышает предельного значения, дополнительный потенциал никак не ограничивает их движения. Можно считать, что центры соседних частиц в цепочке связаны гибкими нерастяжимыми нитями длиной r_{bond}. Потенциал связи определяется следующим образом:

$$u^*_{bond}\left(i, i \pm 1\right) = u^*_{SR}\left(r^*_{bond} + 1 - r^*_{i,i\pm1}\right). \tag{5.1}$$

Движение i-й частицы подчиняется уравнениям ланжевеновской динамики (2.6) и (2.7). Выражение для полной энергии (2.10) необходимо дополнить потенциалом связи:

$$U^*_{i+} = \begin{cases} u^*_{bond}\left(i, i-1\right) + u^*_{bond}\left(i, i+1\right), & 1 < i < N \\ u^*_{bond}\left(1, 2\right), & i = 1 \\ u^*_{bond}\left(N-1, N\right), & i = N \end{cases}, \tag{5.2}$$

где учтено, что концы цепочки (частицы с номерами $i = 1$ и $i = N$) свободны.

Входными параметрами моделирования являются:

– параметр магнитодипольных взаимодействий λ,

– размер цепочки N,

– безразмерная длина связи r^*_{bond}.

Параметр взаимодействия и число частиц варьируются в широких диапазонах $0 \leq \lambda \leq 10$, $2 \leq N \leq 500$. Минимальным значением для длины связи является $r^*_{bond} = 1$, что соответствует цепочке из плотно прижатых друг к другу частиц. Очевидно, что предельный случай $r^*_{bond} \to \infty$ соответствует системе свободных дипольных сфер с бесконечно малой концентрацией. В параграфах 5.2 и 5.3 большая часть результатов получена при выполнении условия

$$r^*_{bond} = \max\left(1, \sqrt[3]{2\lambda}\right), \tag{5.3}$$

введенного в работе [125]. $r^* = \sqrt[3]{2\lambda}$ – максимальное расстояние между центрами двух частиц, при котором энергия их магнитодипольного взаимодействия в конфигурации «голова – хвост» ещё превышает энергию теплового движения $k_B T$. Область сильных взаимодействий $4 \leq \lambda \leq 10$, в которой обычно наблюдается активное агрегирование в системе свободных дипольных сфер, соответствует при этом длинам связи $2 \leq r^*_{bond} \leq 2.7$. Более детально роль параметра r^*_{bond} обсуждается в параграфе 5.4.

Начальная конфигурация цепочки задаётся следующим образом. Частица $i = 1$ помещается в начале координат, а каждая последующая i-я частица случайным образом размещается внутри сферического слоя $1 \leq r^*_{i,i-1} \leq r^*_{bond}$. Перекрытия с ранее установленными частицами не допускается. Ориентации магнитных моментов задаются случайно. На пространство, в котором движется цепочка, не накладываются периодические граничные условия, и оно не ограничивается жёсткими стенками, т.е. моделирование происходит в так называемых «открытых граничных условиях». Для повышения точности расчётов для каждого набора входных параметров проводится десять независимых симуляций (все с различным начальным расположением частиц). Средние значения параметров, характеризующих пространственную и магнитную структуру цепочки, вычисляются для каждой симуляции, а в качестве итогового результата используется среднее по этим десяти значениям. В каждой симуляции на установление равновесия отводилось время $10^6 \Delta t^*$, после этого сбор данных происходил на протяжении $10^7 \Delta t^*$.

5.2 Магнитная структура цепочки

Рассмотрим в первую очередь, как магнитная структура одиночной гибкой цепочки зависит от её длины и энергий магнитодипольных взаимодействий. На рис. 5.1 приведены зависимости среднего квадрата магнитного момента цепочек различной длины от параметра взаимодействия λ. Средний квадрат вы-

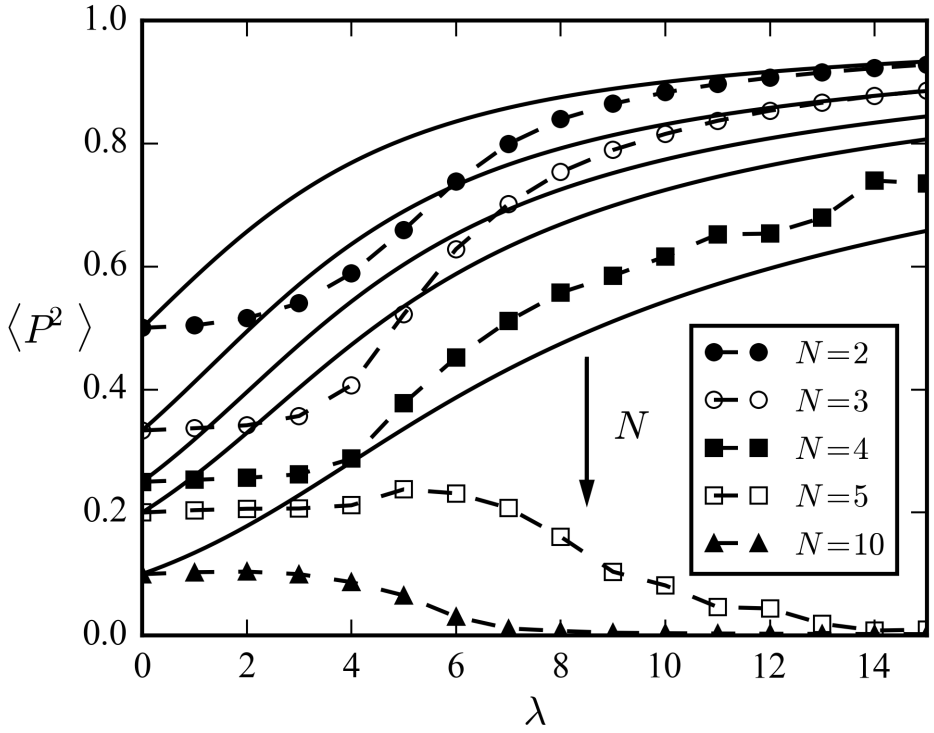


Рисунок 5.1 — Средний квадрат магнитного момента гибких цепочек различной длины как функция параметра взаимодействий λ. Символы – результат моделирования, сплошные линии – формула (5.5). Параметр r^*_{bond} определяется из условия (5.3).

числялся по формуле

$$\langle P^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\mu}_i \right)^2 \right\rangle \frac{1}{\mu^2 N^2}. \tag{5.4}$$

Сплошные кривые на рисунке соответствуют аналитическому выражению

$$\langle P^2 \rangle = \frac{1}{N} + 2\frac{l}{N^2(1-l)^2}\left(N - 1 + l^N - Nl\right), \tag{5.5}$$

где $l = L(\lambda/2)$, L – функция Ланжевена. Формула (5.5) была получена в работе [208] в предположениях, что только ближайшие соседи в цепочке взаимодействуют друг с другом, а отклонения системы от стержнеобразной конфигурации малы. Как и следовало ожидать, при малых параметрах агрегирования ($\lambda \ll 1$) магнитные моменты частиц флуктуируют независимо, и квадрат магнитного момент цепочки уменьшается с ростом N по закону $\langle P^2 \rangle = 1/N$. Для малых цепочек с $N = 2$ и $N = 3$ выражение (5.5) точно описывает результаты расчётов в пределе $\lambda \gg 1$, однако уже при $N = 4$ согласие нарушается. Причина расхождения, очевидно, в том, что формула (5.5) не учитывает взаимодействие между удаленными вдоль цепи частицами и возможности замыкания цепочки в кольцо. А так как при $N \geq 4$ конфигурация кольца энергетически более выгодна, чем конфигурация разомкнутой цепочки [209; 210], то расхождение (5.5) с результатами численного моделирования выглядит естественным. Важность учёта взаимодействий неближайших соседей для корректного теоретического описания гибких дипольных цепей была также подчеркнута в недавнем исследовании [205].

На рис. 5.2 приведены плотности распределения мгновенных значений магнитного момента цепочки P при $\lambda = 10$. При построении гистограмм значения магнитного момента измерялись через промежутки времени $100\Delta t^*$. Видно, что при $N = 3$ наиболее вероятна конфигурация разомкнутой цепочки со средним моментом $\langle P \rangle \simeq 0.9$. В гибкой цепочке с $N = 4$ имеют место хаотические переходы между двумя состояниями, в одном из которых магнитный момент мал (цепочка замкнута в кольцо), а в другом – близок к единице (цепочка разомкнута). При $N = 5$ конфигурация кольца становится наиболее вероятна.

При замыкании в кольцо дипольная цепочка должна обладать близким к единице средним тороидным моментом $\langle Q \rangle$. Зависимости $\langle Q \rangle$ от длины цепочки для различных λ приведены на рис. (5.3). Видно, что при умеренных значениях параметра взаимодействия ($\lambda \leq 4$) тороидный момент цепи монотонно уменьшается с ростом ее длины, что указывает на отсутствие какого-либо магнитного порядка. При более высоких значениях параметра общая картина качественно меняется: кривые демонстрируют наличие циркуляционного упорядочения и немонотонное изменение тороидного момента с длиной цепочки. Чтобы объяснить сложное поведение кривой, необходимо исследовать также вопрос о пространственной структуре системы.

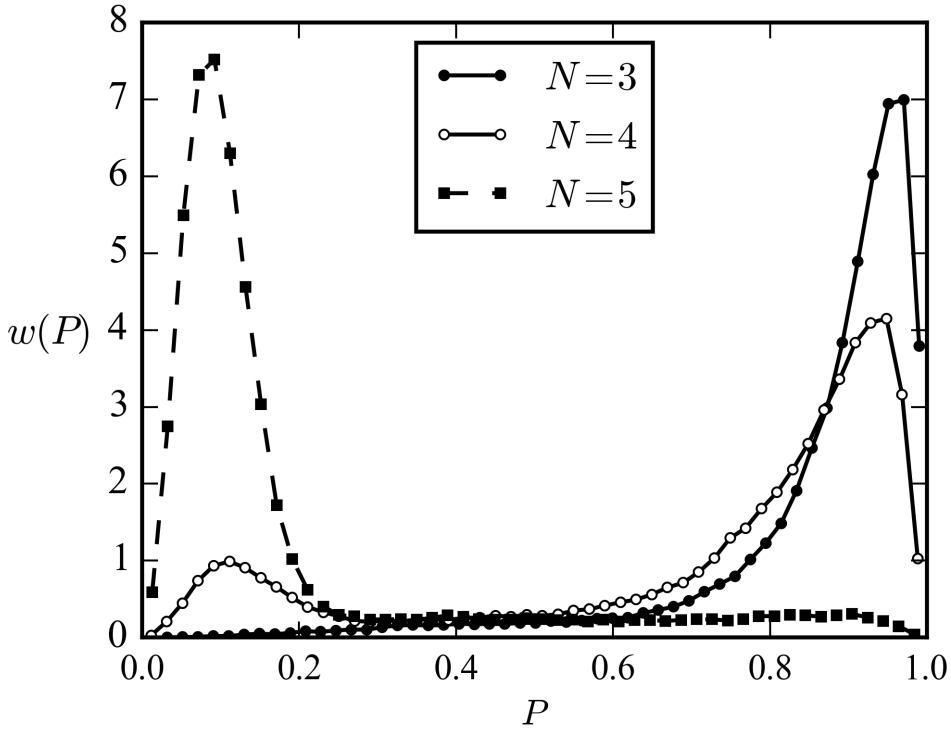


Рисунок 5.2 — Плотность распределения мгновенных значений магнитного момента цепочек различной длины при $\lambda = 10$. Параметр r^*_{bond} определяется из условия (5.3).

5.3 Пространственная структура цепочки

Для характеристики формы и размера кластеров частиц часто используют так называемый радиус гирации R_g, средний квадрат которого рассчитывается следующим образом [204; 211]:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \left(\boldsymbol{r}_i^C \right)^2 \right\rangle . \tag{5.6}$$

Для характеристики пространственной структуры кластера строится зависимость квадрата радиуса гирации от числа частиц и аппроксимируется степенным законом

$$\langle R_g^2 \rangle \propto N^{2\alpha}, \tag{5.7}$$

в котором показатель степени α (инвертированная размерность) несет информацию о форме кластера. Так, для идеального кольца $\alpha = 1$, для компактного трехмерного объекта $\alpha = 1/3$, а $\alpha = 3/5$ соответствует кластеру, получен-

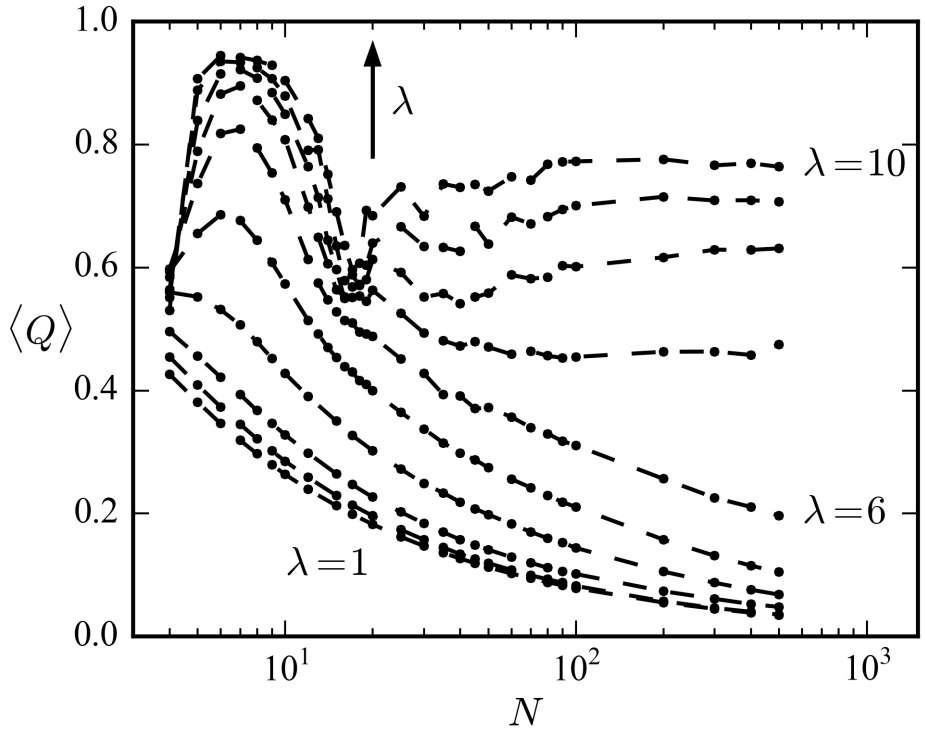


Рисунок 5.3 — Средний приведенный тороидный момент гибкой цепочки как функция числа частиц в цепочке при различных значениях λ. От нижнего графика к верхнему λ меняется, соответственно, от 1 до 10 с единичным шагом. Параметр r^*_{bond} определяется из условия (5.3).

ному в результате случайных блужданий без самопересечения («случайному клубку») [204; 211]. Применимость формулы (5.7) для описания гибких цепочек взаимодействующих диполей хорошо видна на рис. 5.4: в логарифмических координатах результаты наших расчетов укладываются на прямые линии. Радиусы гирации для цепочек различной длины рассчитаны для $\lambda = 10$, светлые символы на рисунке соответствуют цепочкам из плотно прилегающих друг к другу частиц ($r^*_{bond} = 1$), черные символы соответствуют цепочкам с длиной связи $r^*_{bond} = \sqrt[3]{2\lambda} \simeq 2.71$. В первом случае почти все результаты укладываются на кривую $R^{*2}_g = 0.05N^{1.7}$, что соответствует деформированному кольцу с $\alpha = 0.85$. Во втором случае на зависимости можно выделить два характерных участка. Для коротких цепей ($6 \lesssim N \lesssim 12$) $\alpha = 0.85$, для длинных ($100 \lesssim N \lesssim 500$) $\alpha \simeq 0.3$. Таким образом, равновесная конфигурация цепочек, длина связи в которых подчиняется правилу (5.3), может существенно зависеть от количества частиц в них. На рис. 5.5 зависимости $\alpha = \alpha(\lambda)$ построены отдельно для длинных и для коротких цепочек. При малых λ цепочки находятся в состоянии случайного клубка со значением α, близким к 0.6. Пример

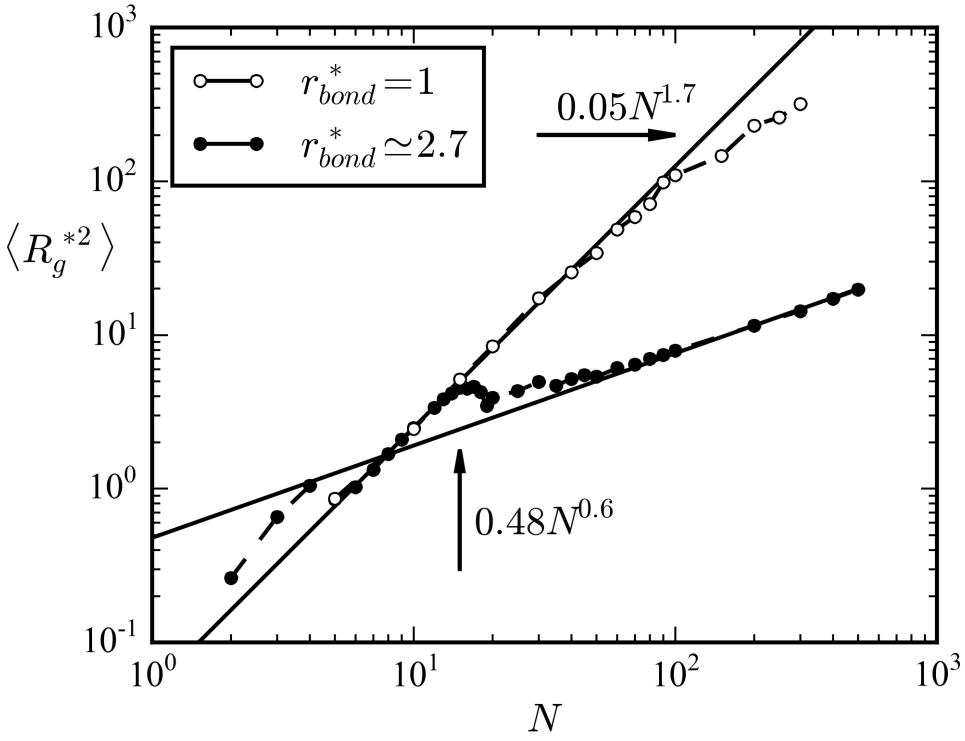


Рисунок 5.4 — Зависимость среднего квадрата радиуса гирации цепочки от числа частиц в ней при различных значениях параметра r^*_{bond}. $\lambda = 10$, сплошные линии – степенные аппроксимации (5.7).

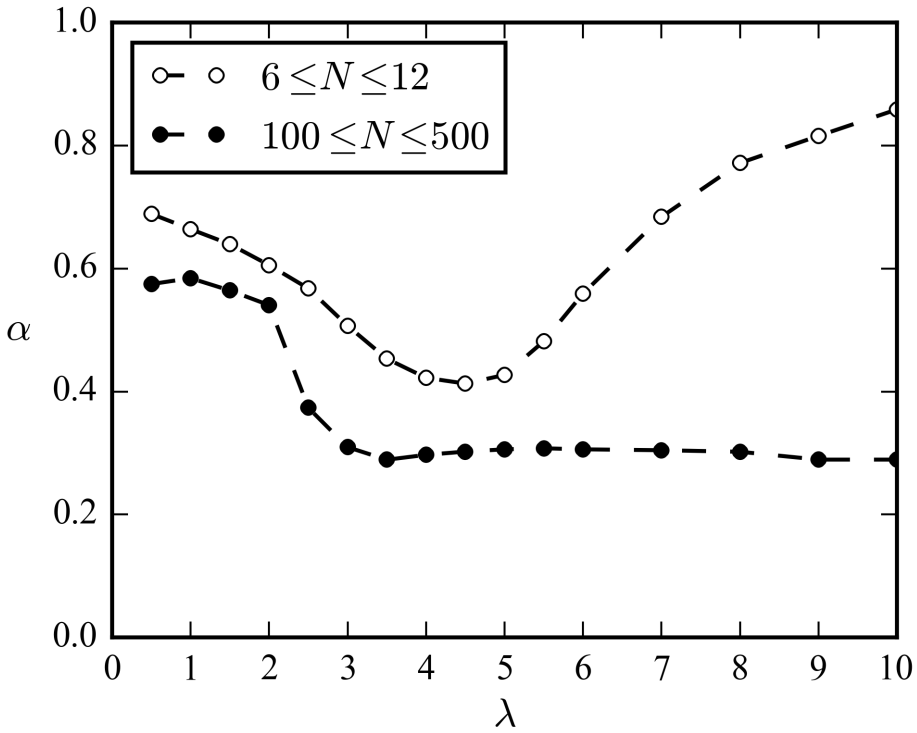
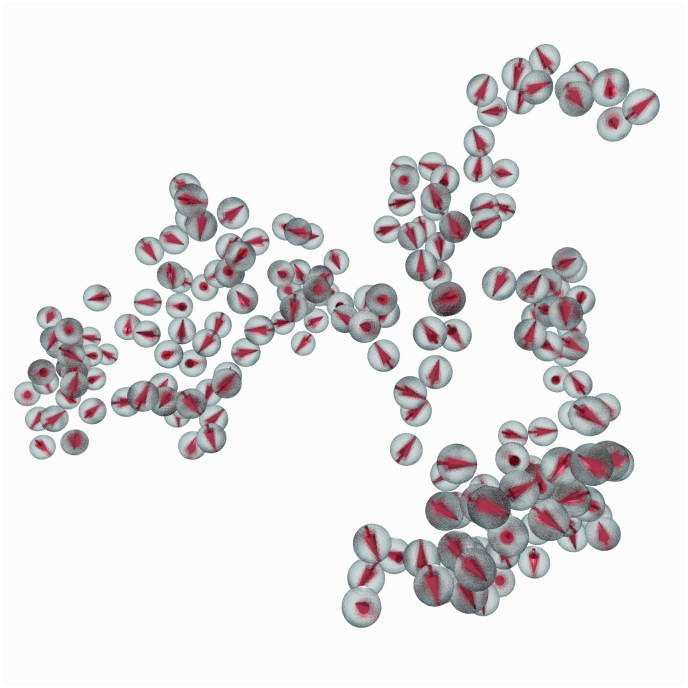


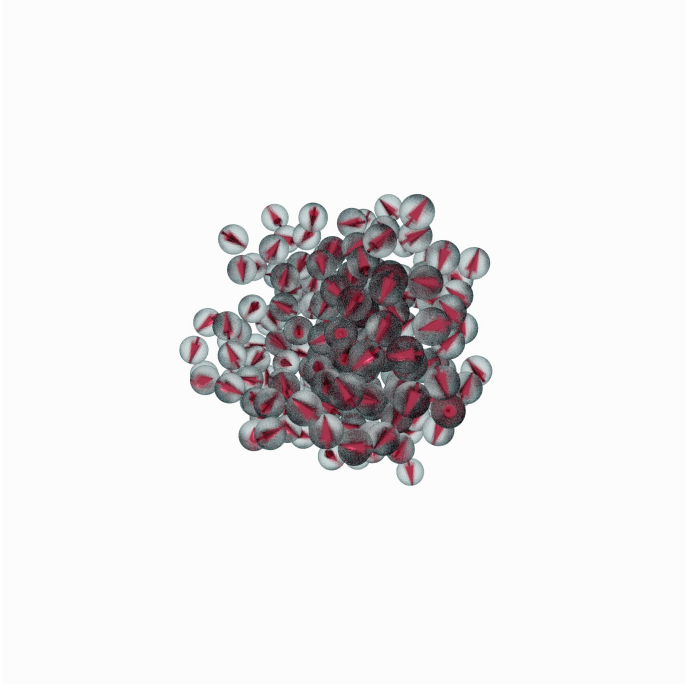
Рисунок 5.5 — Обратная размерность кластера частиц α (показатель степени в аппроксимации (5.7)) как функция параметра взаимодействий λ. α независимо определяется для коротких ($6 \le N \le 12$) и длинных цепочек ($100 \le N \le 500$). Параметр r^*_{bond} определяется из условия (5.3).

такой конфигурации приведен на рис. (5.6а). По мере увеличения параметра взамиодействий до $\lambda \simeq 3 \div 4$ параметр α уменьшается независимо от длины цепочки. При этом для длинных цепей $\alpha \simeq 0.3$, что указывает на формирование плотных трехмерных кластеров (квазисферических глобул). Пример глобулы приведен на рис. (5.6б). Наличие структурного перехода «случайный клубок – глобулы» при $\lambda \simeq 4$ в точности согласуется с результатами [125]. Как видно из рис. 5.1 и 5.3 на этом этапе цепочки ещё не обладают выраженным магнитным упорядочением. При дальнейшем увеличении λ конформация цепи и её магнитная структура уже существенно зависят от её размера. Короткие цепи с $N \sim 10$ при $\lambda \geq 6$ превращаются в практически идеальные кольца с кластерной размерностью и тороидным моментом, близкими к единице (см. рис. 5.7а). Системы с $10 < N \leq 20$ формируют деформированные кольца и «восьмерки», причем тороидные моменты двух петель «восьмерки» могут иметь разные знаки и частично компенсировать друг друга (рис. 5.7б). По этой причине средней тороидный момент цепочки в этом диапазоне длин снижается (см. рис. 5.3). При повышении N восьмерки сменяются двух- и трех- витковыми структурами с, как правило, совпадающими по направлению тороидными моментами отдельных витков (см. рис. 5.7в). Средний тороидальный момент системы снова начинает возрастать. Наиболее крупные цепочки ($N \geq 100$) при $\lambda \geq 8$ претерпевают переход из состояния квазисферической неупорядоченной глобулы в состояние тороидальной глобулы с циркуляционным упорядочением магнитных моментов (см. рис. 5.7г).

Отметим, что наши результаты по структуре крупных глобул отчасти совпадают с известными численными данными для штокмайеровской жидкости. Так, в работе [105] глобулы наблюдались при $\lambda \simeq 4.5$ и не обладали глобальным магнитным порядком. В [211] одиночные глобулы наблюдалась при $7 < \lambda < 9$, обладали циркуляционным магнитным порядком, но имели сферическую форму. Превращение ферромагнитной жидкой капли из сферической в тороидальную было теоретически предсказано в [212].

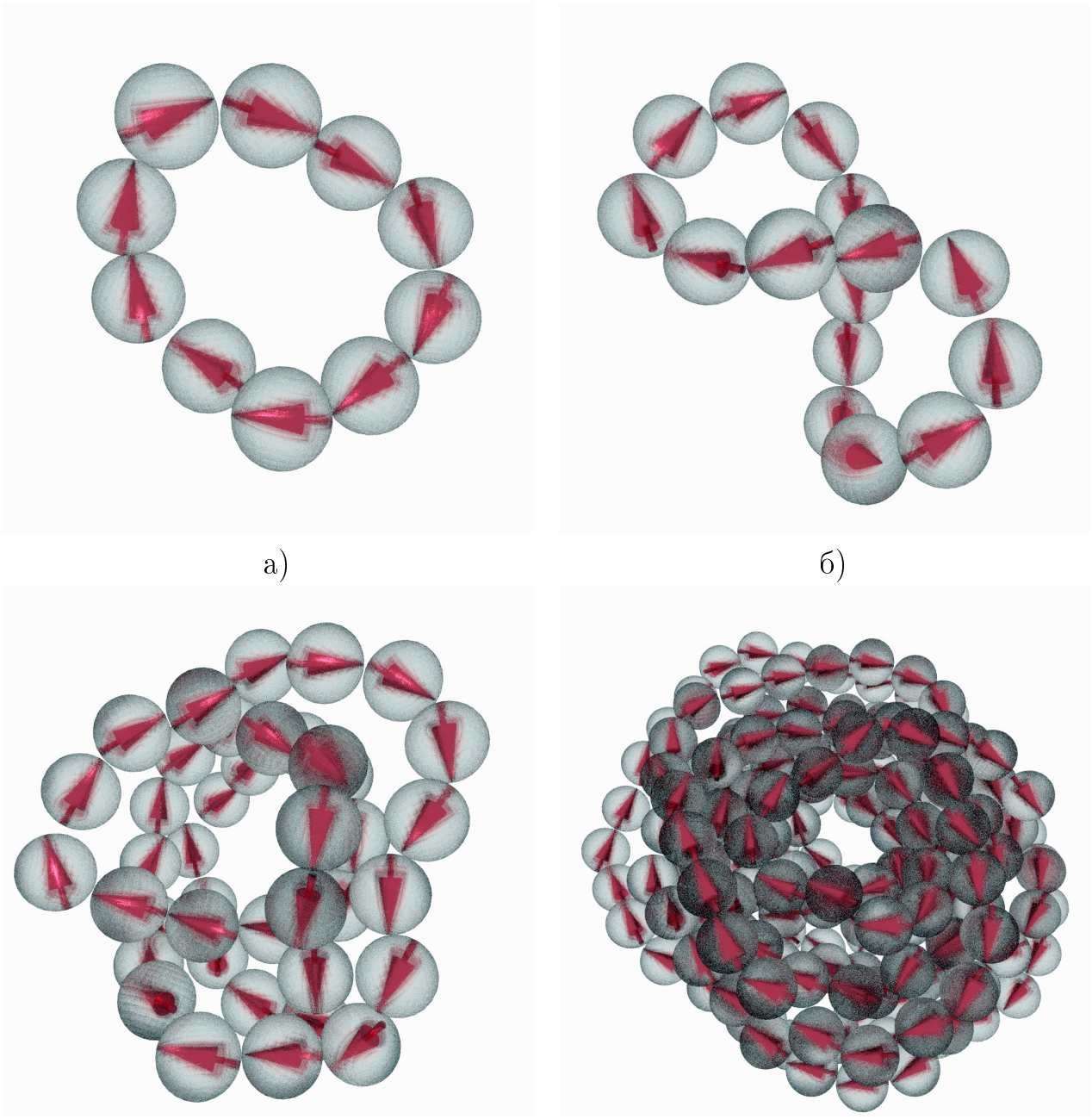


а)



б)

Рисунок 5.6 — Типичные мгновенные конфигурации длинной гибкой цепочки при различных параметрах параметра взаимодействий λ. $N = 200$. $\lambda = 2$ (а), 4 (б). Параметр r^*_{bond} определяется из условия (5.3).



а) б)

в) г)

Рисунок 5.7 — Типичные мгновенные конфигурации гибких цепочек различной длины при $\lambda = 10$. Параметр r^*_{bond} определяется из условия (5.3). $N = 10$ (а), 15 (б), 40 (в), 200 (г).

5.4 Влияние вспомогательных связей на организацию частиц

В исследуемой в данной главе системе удается наблюдать переход «клубок – глобула» при выполнении условия (5.3). Но как видно из рис. (5.4) при $r^*_{bond} = 1$ формирования плотных структур не происходит. Чтобы прояснить ситуацию с влиянием параметра r^*_{bond} на свойства длинных цепочек, мы провели серию расчетов с $N = 400$, параметром агрегирования, варьировавшимся в диапазоне $0 < \lambda \leq 10$, и длиной связи, варьировавшейся в широком диапазоне $1 \leq r^*_{bond} \leq 40$. Расчетные зависимости радиуса гирации цепочки от длины связи представлены на рис. 5.8. При малых λ цепочка находится в конфигурации

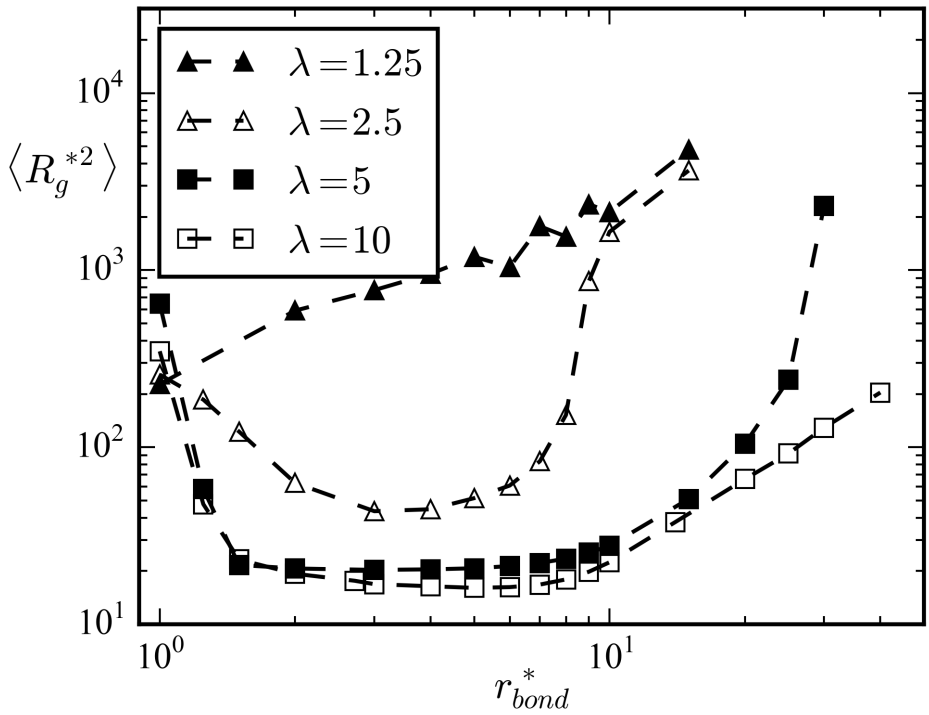


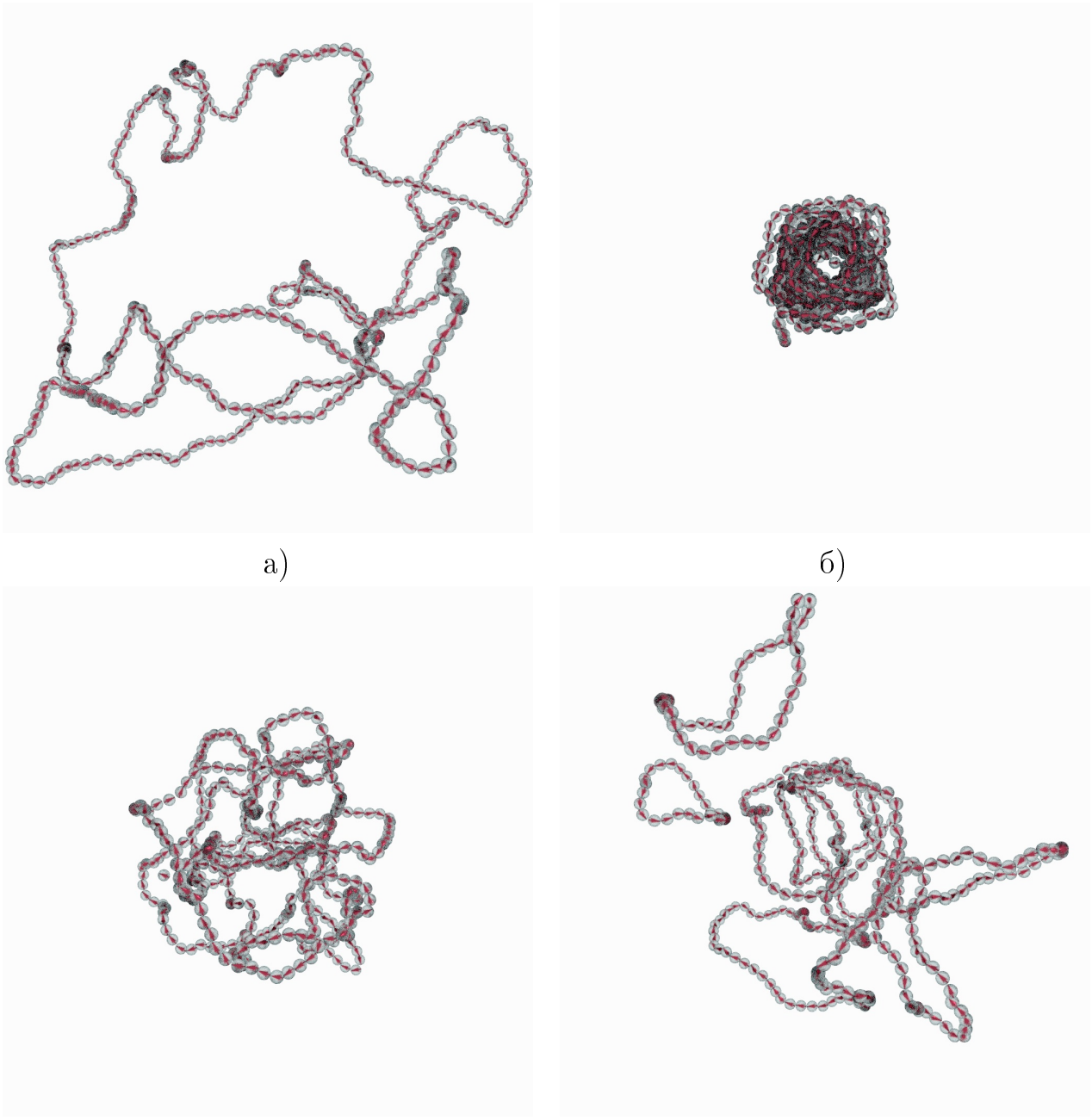
Рисунок 5.8 — Средний радиус гирации гибкой цепочки как функция параметра r^*_{bond} при различных значениях λ. $N = 400$.

случайного клубка, размер которого монотонно растет с ростом длины связи, но при повышении λ кривые обнаруживают существенно немонотонный характер. Типичные конфигурации цепочки для больших значений параметра магнитодипольных взаимодействий и при различных значениях r^*_{bond} представлены на рис. 5.9. Гибкая цепочка, в которой соседние частицы плотно прижаты друг к другу ($r^*_{bond} = 1$), замыкается в петлю и не проявляет никакой тенденции к формированию плотных трехмерных кластеров (см. рис. 5.9а). Этот результат пол-

ностью согласуется с выводами недавней работы [204], посвященной численному изучению магнитных филаментов. Конфигурация плотной глобулы с $R_g^* \simeq 5$ (рис. 5.9б) реализуется только в ограниченном диапазоне $2 \leq r_{bond}^* \leq 10$. При дальнейшем увеличении r_{bond}^* плотная структура сменяется разреженным клубком (рис. 5.9в) и в конечном итоге распадается на несколько колец (рис. 5.9г). Можно ожидать, что при $r_{bond}^* \gg 10$, система будет вести себя как сильно разреженная система несвязанных диполей. И действительно, наблюдаемое разделение на отдельные кольцеобразные агрегаты хорошо согласуется с результатами численных и аналитических исследований [120—123], указывающий на то, что именно кольца становятся доминирующим типом структур в слабо концентрированной суспензии твёрдых дипольных сфер при высокий значениях параметра магнитодипольных взаимодействий.

5.5 Заключение к главе

В данной главе были численно изучены свойства одиночной гибкой цепочки магнитных наночастиц в вязкой жидкости. Особенностью модели было введение вспомогательных связей, которые действуют между ближайшими соседями в цепочке и не дают им удалиться друг от друга дальше, чем на расстояние r_{bond}^*. Результаты исследования продемонстрировали, что малые изменения величины r_{bond}^* могут привести к качественным изменениям свойств цепочки. Если длина связи сравнима с диаметром частиц, и соседние частицы всегда плотно прилегают друг другу, то цепочки с $N > 4$ при $\lambda \gtrsim 6$ замыкаются в кольца. Однако при $r_{bond}^* \geq 2$ ситуация полностью меняется для длинных цепочек: при $\lambda \geq 4$ цепочки с $N \geq 100$ схлопываются в плотные квазисферические глобулы без магнитной структуры, а при $\lambda \simeq 8$ происходит переход к конфигурации тороидальной глобулы с сильным азимутальным упорядочением магнитных моментов частиц. Дальнейшее увеличение длины связи ($r_{bond}^* \geq 10$), соответствующее постепенному переходу к суспензии свободных частиц, ведёт к тому, что глобула становится нестабильной и распадается на отдельные кольца. Таким образом, наличие дополнительных связей, которые не имеют магнитодипольной природы и поддерживают целостность цепочки, является принципи-



а) б)

в) г)

Рисунок 5.9 — Типичные мгновенные конфигурации длинной гибкой цепочки ($N = 400$) при $\lambda = 10$ и различных значениях параметра r^*_{bond} $r^*_{bond} = 1$ (а), 10 (б), 20 (в), 30 (г).

альным условием для наблюдения перехода «клубок – глобула» в моделируемой системе. Подтверждений тому, что такой переход возможен в стандартной трёхмерной системе дипольных твёрдвых сфер, получено не было.

Заключение

Итоги выполненного исследования:

1. Разработан программный комплекс для численного моделирования коллективной динамики взаимодействующих магнитных наночастиц, взвешенных в вязкой жидкости. Созданное программное обеспечение может быть эффективно использовано на гибридных вычислительных системах на основе графических процессоров.

2. Решена задача о гравитационной седиментации магнитных частиц в плоском горизонтальном слое магнитной суспензии. Показано, что интенсивные магнитодипольные взаимодействия ведут к существенному увеличению коэффициента сегрегации частиц. Не получено подтверждений тому, что эти взаимодействия способны вызвать фазовое расслоение жидкости в отсутствие других механизмов межчастичного притяжения.

3. На основе анализа численных данных предложены аппроксимационные формулы для коэффициента градиентной диффузии, осмотического давления и свободной энергии магнитных частиц. Аппроксимации справедливы для объёмной доли частиц $\varphi \lesssim 50\%$ и для параметров магнитнодипольных взаимодействия $\lambda \lesssim 4$.

4. Показано, что в микрообъёме концентрированной магнитной жидкости, ограниченном жёсткими стенками, возможно спонтанное упорядочение дипольных моментов частиц при достаточно высоких значениях λ. Форма образца оказывает решающие влияние на его крупномасштабную магнитную структуру. В случае иглообразного контейнера наблюдается однородная спонтанная намагниченность. В прочих рассмотренных случаях имеет место неоднородное вихреобразное распределение намагниченности.

5. Исследованы свойства стержнеобразной жёсткой цепочки магнитных частиц. При $\lambda \gtrsim 1.5$ полный магнитный момент системы близок к насыщению. Температурные флуктуации ведут к тому, что проекция полного момента на ось цепочки непрерывно меняет знак со средней частотой, экспоненциально убывающей с ростом λ. Такое поведение аналогично неелевской релаксации суперпарамагнитной частицы с конечной энергией магнитной анизотропии.

6. Изучена структура гибкой цепочки магнитных частиц в вязкой жидкости. Показано, что введение в систему вспомогательных связей, поддерживающих целостность цепочки, является необходимым условием наблюдения в системе перехода «клубок – глобула». В отсутствие таких связей тенденция к образованию плотных кластеров отсутствует, и частицы формируют цепочечные агрегаты.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

Предложенная в работе аппроксимация для коэффициента градиентной броуновской диффузии коллоидных частиц в магнитной жидкости может быть использована при расчётах концентрационных и магнитных полей в устройствах и механизмах, использующих магнитную жидкость как рабочую.

Дальнейшим шагом в исследовании процессов массопереноса в суспензии интенсивно взаимодействующих магнитных наночастиц может стать моделирование седиментации в присутствии внешнего однородного магнитного поля или при наличии осложняющих факторов, таких как слабое изотропное притяжение частиц или крупные квазисферические агрегаты.

Результаты исследования ориентационного упорядочения в системе дипольных сфер указывают, что на характер упорядочения могут влиять не только форма, но и размер образца. Увеличение числа частиц при моделировании на порядок (до $10^5 - 10^6$) может существенно прояснить ситуацию с фазовым переходом типа «парамагнетик – ферромагнетик» в макроскопических дипольных системах.

Возможной модификацией модели гибкой дипольной цепочки является замена введённых ранее виртуальных «нитей», сохраняющих целостность системы, на полимерные связки, подобные тем, что удерживают частицы в магнитных филаментах [206]. Интересно изучить, как длина и гибкость такой связки влияют на возможность перехода «клубок – глобула».

Список литературы

1. *Pshenichnikov A. F.*, *Kuznetsov A. A.* Equilibrium susceptibility of concentrated ferrocolloids: Monte Carlo simulation // Magnetohydrodynamics. — 2013. — Vol. 49, no. 1/2. — Pp. 101–109.
2. *Pshenichnikov A. F.*, *Kuznetsov A. A.* Sedimentation of particles in concentrated magnetic fluids: numerical simulation // Magnetohydrodynamics. — 2015. — Vol. 51, no. 3. — Pp. 551–560.
3. *Pshenichnikov A. F.*, *Kuznetsov A. A.* Self-organization of magnetic moments in dipolar chains with restricted degrees of freedom // Physical Review E. — 2015. — Vol. 92, no. 4. — P. 042303.
4. *Пшеничников А. Ф.*, *Кузнецов А. А.* Влияние магнитодипольтных взаимодействий на равновесную намагниченность ферроколлоидов: численное моделирование // Вестник Пермского Университета. Серия: Физика. — 2012. — Т. 19, № 1. — С. 47—53.
5. *Пшеничников А. Ф.*, *Кузнецов А. А.* Самоорганизация в квазиодномерной системе твёрдых дипольных сфер // Вестник Пермского Университета. Серия: Физика. — 2014. — Т. 26, № 1. — С. 21—31.
6. *Пшеничников А. Ф.*, *Кузнецов А. А.* Магнитная жидкость в зазоре пермеаметра: численное моделирование // Сборник научных трудов 15-й Международной плесской научной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. — Плёс, 2012. — С. 135—140.
7. *Кузнецов А. А.*, *Пшеничников А. Ф.* Самоорганизация в квазиодномерных системах твёрдых дипольных сфер // Сборник научных трудов IV Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». — Ставрополь, 2013. — С. 151—156.
8. *Kuznetsov A. A.*, *Pshenichnikov A. F.* Segregation in the dipolar hard sphere system: numerical simulation // Proceedings of 9th International Pamir Conference on Fundamental and Applied MHD, Thermo Acoustics and Space Technologies. Vol. 2. — Riga, Latvia, 2014. — Pp. 283–287.

9. *Кузнецов А. А.*, *Пшеничников А. Ф.* О седиментации частиц в концентрированных магнитных жидкостях // Сборник научных трудов 15-й Международной плесской научной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. — Плёс, 2014. — С. 46—51.

10. *Кузнецов А. А.*, *Пшеничников А. Ф.* Численное моделирование ансамбля твердых дипольных сфер: начальная восприимчивость и ориентационное упорядочение диполей // Сборник научных трудов V Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». — Ставрополь, 2015. — С. 169—175.

11. *Кузнецов А. А.*, *Пшеничников А. Ф.* Исследование равновесных свойств концентрированных дипольных систем методом молекулярной динамики // XXIV Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках». Материалы конференции. — Пермь, 2015. — С. 235—239.

12. *Кузнецов А. А.*, *Пшеничников А. Ф.* Равновесная восприимчивость концентрированных ферроколоидов: численное моделирование // Тезисы докладов Российской конференции по магнитной гидродинамике. — Пермь, 2012. — С. 87.

13. *Кузнецов А. А.*, *Пшеничников А. Ф.* Самоорганизация магнитных моментов в квазиодномерных структурах // Тезисы докладов XVIII Зимней школы по механике сплошных сред. — Пермь, 2013. — С. 209.

14. *Kuznetsov A. A.*, *Pshenichnikov A. F.* Magnetic structure of dipolar chains: Numerical simulation // Moscow International Symposium on Magnetism. Book of abstracts. — Moscow, 2014. — P. 682.

15. *Кузнецов А. А.*, *Пшеничников А. Ф.* Упорядочение моментов в дипольных системах конечных размеров // Тезисы докладов XIX Зимней школы по механике сплошных сред. — Пермь, 2015. — С. 170.

16. *Kuznetsov A. A.*, *Pshenichnikov A. F.* Equilibrium structure of a flexible dipolar chain // Russian Conference on Magnetohydrodynamics. Book of abstracts. — Perm, 2015. — P. 58.

17. *Kuznetsov A. A.*, *Pshenichnikov A. F.* Effect of container shape on orientational ordering in dipolar hard sphere fluid // 14th International Conference on Magnetic Fluids. Book of abstracts. — Yekaterinburg, 2016. — P. 126.

18. *Bitter F.* On inhomogeneities in the magnetization of ferromagnetic materials // Physical review. — 1931. — Vol. 38, no. 10. — P. 1903.

19. *Elmore W.* Properties of the surface magnetization in ferromagnetic crystals // Physical Review. — 1937. — Vol. 51, no. 11. — P. 982.

20. *Kaya S.* Pulverfiguren des magnetisierten Eiseneinkristalls // Zeitschrift für Physik. — 1934. — Vol. 89, no. 11–12. — Pp. 796–805.

21. *Могилевский В. Г.* Электромагнитные порошковые муфты и тормоза. — М. : Энергия, 1964.

22. *Шлиомис М. И.* Магнитные жидкости // Успехи физических наук. — 1974. — Т. 112, № 3. — С. 427—458.

23. *Rosensweig R. E.* Ferrohydrodynamics. — New York : Cambridge University Press, 1985.

24. *Kciuk M.*, *Turczyn R.* Properties and application of magnetorheological fluids // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. — 2006. — Vol. 18, no. 1–2. — Pp. 127–130.

25. *Papell S. S.* Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. — Nov. 1965. — US Patent 3,215,572.

26. *Такетоми С.*, *Тикадзуми С.* Магнитные жидкости. — М.:Мир, 1993. — 272 с.

27. *Бибик Е. Е.* Реология дисперсных систем. — Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. — 172 с.

28. *Дерягин Б. В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. — М. : Наука, 1986.

29. *Neuringer J. L.*, *Rosensweig R. E.* Ferrohydrodynamics // Physics of Fluids (1958-1988). — 1964. — Vol. 7, no. 12. — Pp. 1927–1937.

30. *Rosensweig R. E.* Buoyancy and stable levitation of a magnetic body immersed in a magnetizable fluid // Nature. — 1966. — Vol. 210. — Pp. 613–614.

31. *Cowley M. D.*, *Rosensweig R. E.* The interfacial stability of a ferromagnetic fluid // Journal of Fluid mechanics. — 1967. — Vol. 30, no. 04. — Pp. 671–688.

32. *Moskowitz R.*, *Rosensweig R. E.* Nonmechanical torque-driven flow of a ferromagnetic fluid by an electromagnetic field // Applied Physics Letters. — 1967. — Vol. 11, no. 10. — Pp. 301–303.

33. *Rosensweig R. E.*, *Kaiser R.*, *Miskolczy G.* Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field // Journal of Colloid and Interface Science. — 1969. — Vol. 29, no. 4. — Pp. 680–686.

34. *Ivanov A. O.*, *Elfimova E. A.* Low-temperature magnetic susceptibility of concentrated ferrofluids: The influence of polydispersity // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2015. — Vol. 374. — Pp. 327–332.

35. Hydrodynamic Interactions in Colloidal Ferrofluids: A Lattice Boltzmann Study† / E. Kim [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. — 2008. — Vol. 113, no. 12. — Pp. 3681–3693.

36. *Lebedev A. V.* Dipole interparticle interaction in magnetic fluids // Colloid Journal. — 2014. — Vol. 76, no. 3. — Pp. 334–341.

37. Rheological investigations on the theoretical predicted “Poisoning” effect in bidisperse ferrofluids / E. Siebert [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2015. — Vol. 374. — Pp. 44–49.

38. *Elfimova E. A.*, *Ivanov A. O.*, *Camp P. J.* Thermodynamics of dipolar hard spheres with low-to-intermediate coupling constants // Physical Review E. — 2012. — Vol. 86, no. 2. — P. 021126.

39. *Cebers A. O.* Thermodynamic stability of magnetofluids // Magnetohydrodynamics. — 1982. — Vol. 18. — Pp. 137–142.

40. *Морозов К. И.* Термодинамика магнитных жидкостей // Известия АН СССР, сер. физ. — 1987. — Т. 51, № 6. — С. 1073—1080.

41. *Allen M. P.*, *Tildesley D. J.* Computer simulation of liquids. — Oxford : Clarendon Press, 1987.

42. *Levesque D.*, *Weis J. J.* Orientational and structural order in strongly interacting dipolar hard spheres // Physical Review E. — 1994. — Vol. 49, no. 6. — P. 5131.

43. *Wang Z.*, *Holm C.*, *Müller H. W.* Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids // Physical Review E. — 2002. — Vol. 66, no. 2. — P. 021405.

44. *Frenkel D.*, *Smit B.* Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. — San Diego : Academic Press, 2002. — 638 pp.

45. *Pshenichnikov A. F.*, *Mekhonoshin V. V.*, *Lebedev A. V.* Magnetogranulometric analysis of concentrated ferrocolloids // Journal of magnetism and magnetic materials. — 1996. — Vol. 161. — Pp. 94–102.

46. Structural-acoustic analysis of a nanodispersed magnetic fluid / V. M. Polunin [et al.] // Russian Physics Journal. — 2011. — Vol. 54, no. 1. — Pp. 9–15.

47. Sedimentation equilibria in polydisperse ferrofluids: critical comparisons between experiment, theory, and computer simulation / E. A. Elfimova [et al.] // Soft matter. — 2016. — Vol. 12, no. 18. — Pp. 4103–4112.

48. *Taketomi S.* Motion of ferrite particles under a high gradient magnetic field in a magnetic fluid shaft seal // Japanese Journal of Applied Physics. — 1980. — Vol. 19, no. 10. — P. 1929.

49. *Krakov M. S.*, *Nikiforov I. V.* Influence of the shaft rotation on the stability of magnetic fluid shaft seal characteristics // Magnetohydrodynamics. — 2008. — Vol. 44, no. 4. — Pp. 401–408.

50. *Krakov M. S.*, *Nikiforov I. V.* Effect of diffusion of magnetic particles on the parameters of the magnetic fluid seal: A numerical simulation // Magnetohydrodynamics. — 2014. — Vol. 50, no. 1. — Pp. 35–43.

51. *Голосов В. В.*, *Смолкин Р. Д.*, *Крохмаль В. С.* Некоторые особенности поведения магнитной жидкости в магнитном поле // IV Всесоюз. конф. по магнит. жидкостям. Т. 1. — Иваново, 1985. — С. 96—97.

52. *Налетова В. А.*, *Цуриков С. Н.* Перераспределение концентрации дисперсной фазы магнитной жидкости в магнитожидкостном сепараторе // Магнитная гидродинамика. — 1990. — Т. 26, № 1. — С. 43—49.

53. *Blums E. Y.*, *Cebers A. O.*, *Maiorov M. M.* Magnetic fluids. — Berlin : Walter de Gruyter, 1997. — 416 pp.

54. Influence of Brownian diffusion on statics of magnetic fluid / V. G. Bashtovoi [et al.] // Magnetohydrodynamics. — 2007. — Vol. 43. — Pp. 17–26.

55. *Pshenichnikov A. F.*, *Elfimova E. A.*, *Ivanov A. O.* Magnetophoresis, sedimentation, and diffusion of particles in concentrated magnetic fluids // The Journal of Chemical Physics. — 2011. — Vol. 134, no. 18. — P. 184508.

56. *Pshenichnikov A. F.*, *Ivanov A. S.* Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids // Physical Review E. — 2012. — Vol. 86, no. 5. — P. 051401.

57. The effect of magnetophoresis and Brownian diffusion on the levitation of bodies in a magnetic fluid / V. Bashtovoi [et al.] // Magnetohydrodynamics. — 2008. — Vol. 44. — Pp. 121–126.

58. *Ivanov A. S.*, *Pshenichnikov A. F.* Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2010. — Vol. 322, no. 17. — Pp. 2575–2580.

59. *Ivanov A. S.*, *Pshenichnikov A. F.* Dynamics of magnetophoresis in delute magnetic fluids // Magnetohydrodynamics. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 125—136.

60. *Batchelor G. K.* Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction // Journal of Fluid Mechanics. — 1976. — Vol. 74, no. 01. — Pp. 1–29.

61. *Einstein A.* On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat // Ann. Phys. — 1905. — Vol. 17. — Pp. 549–560.

62. *Batchelor G. K.* Sedimentation in a dilute dispersion of spheres // Journal of fluid mechanics. — 1972. — Vol. 52, no. 02. — Pp. 245–268.

63. *Batchelor G. K.* Sedimentation in a dilute polydisperse system of interacting spheres. Part 1. General theory // Journal of Fluid Mechanics. — 1982. — Vol. 119. — Pp. 379–408.

64. Sedimentation of interacting nanoparticles / A. MeŽulis [et al.] // Magnetohydrodynamics. — 2013. — Vol. 49, no. 3/4. — Pp. 416–420.

65. *Biben T.*, *Hansen J.-P.* Sedimentation equilibrium in concentrated charge-stabilized colloidal suspensions // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1994. — Vol. 6, 23A. — A345.

66. *Biesheuvel P. M.*, *Lyklema J.* Sedimentation–diffusion equilibrium of binary mixtures of charged colloids including volume effects // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2005. — Vol. 17, no. 41. — P. 6337.

67. *Buevich Y. A.*, *Zubarev A. Y.*, *Ivanov A. O.* Brownian diffusion in concentrated ferrocolloids // Magnetohydrodynamics. — 1989. — Vol. 25, no. 2. — Pp. 172–176.

68. *Иванов А. О.* Фазовое расслоение магнитных жидкостей: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. — Екатеринбург, 1998. — 295 с.

69. *Carnahan N. F.*, *Starling K. E.* Equation of state for nonattracting rigid spheres // The Journal of Chemical Physics. — 1969. — Vol. 51, no. 2. — Pp. 635–636.

70. Forced Rayleigh experiment in a magnetic fluid / J.-C. Bacri [et al.] // Physical review letters. — 1995. — Vol. 74, no. 25. — P. 5032.

71. Transient grating in a ferrofluid under magnetic field: Effect of magnetic interactions on the diffusion coefficient of translation / J.-C. Bacri [et al.] // Physical Review E. — 1995. — Vol. 52, no. 4. — P. 3936.

72. *Morozov K. I.* The translational and rotational diffusion of colloidal ferroparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1993. — Vol. 122, no. 1–3. — Pp. 98–101.

73. *Morozov K. I.* Gradient diffusion in concentrated ferrocolloids under the influence of a magnetic field // Physical Review E. — 1996. — Vol. 53, no. 4. — P. 3841.

74. *Zubarev A. Y.* Diffusion and magnetotransport in ferrofluids containing chain-shaped aggregates // Colloid Journal. — 2013. — Vol. 75, no. 1. — Pp. 59–65.

75. *Hayes C. F.* Observation of association in a ferromagnetic colloid // Journal of Colloid and Interface Science. — 1975. — Vol. 52, no. 2. — Pp. 239–243.

76. *Bacri J. C.*, *Salin D.* Instability of ferrofluid magnetic drops under magnetic field // Journal de Physique Lettres. — 1982. — Vol. 43, no. 17. — Pp. 649–654.

77. *Пшеничников А. Ф.*, *Шурубор И. Ю.* Расслоение магнитных жидкостей: Условия образования и магнитные свойства капельных агрегатов // Изв. АН СССР, сер. физическая. — 1987. — Т. 51, № 6. — С. 1081—1087.

78. *Mamiya H.*, *Nakatani I.*, *Furubayashi T.* Phase transitions of iron-nitride magnetic fluids // Physical Review Letters. — 2000. — Vol. 84, no. 26. — P. 6106.

79. *Ivanov A. S.*, *Pshenichnikov A. F.* Vortex flows induced by drop-like aggregate drift in magnetic fluids // Physics of Fluids. — 2014. — Т. 26, № 1. — С. 012002.

80. *De Gennes P. G.*, *Pincus P. A.* Pair correlations in a ferromagnetic colloid // Physik der kondensierten Materie. — 1970. — Vol. 11, no. 3. — Pp. 189–198.

81. *Sutherland J. W. H.*, *Nienhuis G.*, *Deutch J. M.* Thermodynamics of pure and multicomponent dipolar hard-sphere fluids // Molecular Physics. — 1974. — Vol. 27, no. 3. — Pp. 721–739.

82. *Sano K.*, *Doi M.* Theory of agglomeration of ferromagnetic particles in magnetic fluids // Journal of the Physical Society of Japan. — 1983. — Vol. 52, no. 8. — Pp. 2810–2815.

83. *Buyevich Y. A.*, *Ivanov A. O.* Equilibrium properties of ferrocolloids // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. — 1992. — Vol. 190, no. 3. — Pp. 276–294.

84. *Caillol J.-M.* Search of the gas–liquid transition of dipolar hard spheres // The Journal of Chemical Physics. — 1993. — Vol. 98, no. 12. — Pp. 9835–9849.

85. *Weis J.-J.*, *Levesque D.* Chain formation in low density dipolar hard spheres: a Monte Carlo study // Physical Review Letters. — 1993. — Vol. 71, no. 17. — P. 2729.

86. *Stevens M. J.*, *Grest G. S.* Coexistence in dipolar fluids in a field // Physical review letters. — 1994. — Vol. 72, no. 23. — P. 3686.

87. *Van Leeuwen M. E.*, *Smit B.* What makes a polar liquid a liquid? // Physical review letters. — 1993. — Vol. 71, no. 24. — P. 3991.

88. Thermodynamics and structural properties of the dipolar Yukawa fluid / I. Szalai [et al.] // The Journal of chemical physics. — 1999. — Vol. 111, no. 1. — Pp. 337–344.

89. *Hentschke R.*, *Bartke J.*, *Pesth F.* Equilibrium polymerization and gas-liquid critical behavior in the Stockmayer fluid // Physical Review E. — 2007. — Vol. 75, no. 1. — P. 011506.

90. Liquid-vapour coexistence in the dipolar Yukawa hard-sphere fluid / Y. V. Kalyuzhnyi [et al.] // EPL (Europhysics Letters). — 2008. — Vol. 84, no. 2. — P. 26001.

91. *Ganzenmüller G.*, *Patey G. N.*, *Camp P. J.* Vapour–liquid phase transition of dipolar particles // Molecular Physics. — 2009. — Vol. 107, no. 4–6. — Pp. 403–413.

92. *McGrother S. C.*, *Jackson G.* Island of vapor-liquid coexistence in dipolar hard-core systems // Physical review letters. — 1996. — Vol. 76, no. 22. — P. 4183.

93. Liquid-vapor coexistence in fluids of dipolar hard dumbbells and spherocylinders / J. C. Shelley [et al.] // Physical Review E. — 1999. — Vol. 59, no. 3. — P. 3065.

94. *Ganzenmuller G.*, *Camp P. J.* Vapor-liquid coexistence in fluids of charged hard dumbbells // Journal of Chemical Physics. — 2007. — Vol. 126, no. 19. — P. 191104.

95. Liquid-vapour co-existence of dipolar hard spheres / K.-C. Ng [et al.] // Molecular Physics. — 1979. — Vol. 38, no. 3. — Pp. 781–788.

96. *Camp P. J.*, *Shelley J. C.*, *Patey G. N.* Isotropic Fluid Phases of Dipolar Hard Spheres. — 2000.

97. *Pshenichnikov A. F.*, *Mekhonoshin V. V.* Equilibrium magnetization and microstructure of the system of superparamagnetic interacting particles: numerical simulation // Journal of magnetism and magnetic materials. — 2000. — Vol. 213, no. 3. — Pp. 357–369.

98. *Pshenichnikov A. F.*, *Mekhonoshin V. V.* Phase separation in dipolar systems: Numerical simulation // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. — 2000. — Vol. 72, no. 4. — Pp. 182–185.

99. *Pshenichnikov A. F.*, *Mekhonoshin V. V.* Cluster structure and the first-order phase transition in dipolar systems // The European Physical Journal E. — 2001. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 399–407.

100. *Rosman R.*, *Janssen J. J. M.*, *Rekveldt M. T.* Interparticle correlations in Fe3O4 ferrofluids, studied by the small-angle neutron scattering technique // Journal of Applied Physics. — 1990. — Vol. 67, no. 6. — Pp. 3072–3080.

101. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy / K. Butter [et al.] // Nature materials. — 2003. — Vol. 2, no. 2. — Pp. 88–91.

102. *Pshenichnikov A. F.*, *Fedorenko A. A.* Chain-like aggregates in magnetic fluids // Journal of magnetism and magnetic materials. — 2005. — Vol. 292. — Pp. 332–344.

103. In situ imaging of field-induced hexagonal columns in magnetite ferrofluids / M. Klokkenburg [et al.] // Physical review letters. — 2006. — Vol. 97, no. 18. — P. 185702.

104. *Tavares J. M.*, *Weis J. J.*, *Gama M. M. T. da* Strongly dipolar fluids at low densities compared to living polymers // Physical Review E. — 1999. — Vol. 59, no. 4. — P. 4388.

105. *Wolde P. R. ten*, *Oxtoby D. W.*, *Frenkel D.* Chain formation in homogeneous gas–liquid nucleation of polar fluids // The Journal of chemical physics. — 1999. — Vol. 111, no. 10. — Pp. 4762–4773.

106. *Van Workum K.*, *Douglas J. F.* Equilibrium polymerization in the Stockmayer fluid as a model of supermolecular self-organization // Physical Review E. — 2005. — Vol. 71, no. 3. — P. 031502.

107. *Skibin Y. N.*, *Chekanov V.*, *Raikher Y. L.* Birefringence in a ferromagnetic liquid // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 1977. — Vol. 45. — P. 496.

108. *Scholten P. C.* The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids // IEEE Transactions on magnetics. — 1980. — Vol. 16, no. 2. — Pp. 221–225.

109. *Taketomi S.* Magnetic fluid's anomalous pseudo-cotton mouton effects about 107 times larger than that of nitrobenzene // Japanese Journal of Applied Physics. — 1983. — Vol. 22, 7R. — P. 1137.

110. *Kamiyama S.*, *Satoh A.* Rheological properties of magnetic fluids with the formation of clusters: analysis of simple shear flow in a strong magnetic field // Journal of colloid and interface science. — 1989. — Vol. 127, no. 1. — Pp. 173–188.

111. *Odenbach S.*, *Thurm S.* Magnetoviscous Effects in Ferrofluids // Ferrofluids. Vol. 594 / ed. by S. Odenbach. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, Nov. 2002. — Pp. 185–201. — (Lecture Notes in Physics). — ISBN 978-3-540-43978-3.

112. *Zubarev A. Y.*, *Iskakova L. Y.* Effect of chainlike aggregates on dynamical properties of magnetic liquids // Physical Review E. — 2000. — Vol. 61, no. 5. — P. 5415.

113. *Zubarev A. Y.*, *Iskakova L. Y.* Rheological properties of ferrofluids with microstructures // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2006. — Vol. 18, no. 38. — S2771.

114. *Zubarev A. Y.*, *Chirikov D. N.* On the theory of the magnetoviscous effect in ferrofluids // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2010. — Vol. 110, no. 6. — Pp. 995–1004.

115. Viscoelastic properties of ferrofluids / D. N. Chirikov [et al.] // Physical Review E. — 2010. — Vol. 82, no. 5. — P. 051405.

116. *Roij R. van* Theory of Chain Association versus Liquid Condensation // Physical Review Letters. — 1996. — Т. 76, № 18. — С. 3348—3351.

117. *Sear R. P.* Low-Density Fluid Phase of Dipolar Hard Spheres // Physical review letters. — 1996. — Vol. 76, no. 13. — Pp. 2310–2313.

118. *Tlusty T.*, *Safran S. A.* Defect-induced phase separation in dipolar fluids // Science. — 2000. — Vol. 290, no. 5495. — Pp. 1328–1331.

119. *Zubarev A. Y.*, *Iskakova L. Y.* Structurization of ferrofluids in the absence of an external magnetic field // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2013. — Vol. 116, no. 2. — Pp. 286–292.

120. *Rovigatti L.*, *Russo J.*, *Sciortino F.* No evidence of gas-liquid coexistence in dipolar hard spheres // Physical Review Letters. — 2011. — Vol. 107, no. 23. — P. 237801.

121. Nonmonotonic magnetic susceptibility of dipolar hard-spheres at low temperature and density / S. Kantorovich [et al.] // Physical review letters. — 2013. — Vol. 110, no. 14. — P. 148306.

122. *Rovigatti L.*, *Russo J.*, *Sciortino F.* Structural properties of the dipolar hard-sphere fluid at low temperatures and densities // Soft Matter. — 2012. — Vol. 8, no. 23. — Pp. 6310–6319.

123. Branching points in the low-temperature dipolar hard sphere fluid / L. Rovigatti [et al.] // The Journal of chemical physics. — 2013. — Vol. 139, no. 13. — P. 134901.

124. *Zubarev A. Y.*, *Iskakova L. Y.* Structural transformations in ferrofluids // Physical Review E. — 2003. — Vol. 68, no. 6. — P. 061203.

125. *Morozov K. I.*, *Shliomis M. I.* Ferrofluids: flexibility of magnetic particle chains // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2004. — Vol. 16, no. 23. — P. 3807.

126. *Debye P.* Einige resultate einer kinetischen theorie der isolatoren // Phisik. Zeits. — 1912. — Vol. 13. — Pp. 97–100.

127. *Onsager L.* Electric moments of molecules in liquids // Journal of the American Chemical Society. — 1936. — Vol. 58, no. 8. — Pp. 1486–1493.

128. *Kirkwood J. G.* The dielectric polarization of polar liquids // The Journal of Chemical Physics. — 1939. — Vol. 7, no. 10. — Pp. 911–919.

129. *Wertheim M. S.* Exact solution of the mean spherical model for fluids of hard spheres with permanent electric dipole moments // The Journal of Chemical Physics. — 1971. — Vol. 55, no. 9. — Pp. 4291–4298.

130. *Pshenichnikov A. F.* Equilibrium magnetization of concentrated ferrocolloids // Journal of magnetism and magnetic materials. — 1995. — Vol. 145, no. 3. — Pp. 319–326.

131. *Pshenichnikov A. F.*, *Lebedev A. V.* Magnetic susceptibility of concentrated ferrocolloids // Colloid Journal. — 2005. — Vol. 67, no. 2. — Pp. 189–200.

132. *Ivanov A. O.*, *Kuznetsova O. B.* Magnetic properties of dense ferrofluids: an influence of interparticle correlations // Physical Review E. — 2001. — Vol. 64, no. 4. — P. 041405.

133. *Morozov K.*, *Lebedev A.* The effect of magneto-dipole interactions on the magnetization curves of ferrocolloids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1990. — Т. 85, № 1. — С. 51—53.

134. *Groh B.*, *Dietrich S.* Ferroelectric phase in Stockmayer fluids // Physical Review E. — 1994. — Vol. 50, no. 5. — P. 3814.

135. *Groh B.*, *Dietrich S.* Long-ranged orientational order in dipolar fluids // Physical Review Letters. — 1994. — Vol. 72, no. 15. — P. 2422.

136. *Groh B.*, *Dietrich S.* Structural and thermal properties of orientationally ordered dipolar fluids // Physical Review E. — 1996. — Vol. 53, no. 3. — P. 2509.

137. *Groh B.*, *Dietrich S.* Spatial structures of dipolar ferromagnetic liquids // Physical Review Letters. — 1997. — Vol. 79, no. 4. — P. 749.

138. *Groh B.*, *Dietrich S.* Inhomogeneous magnetization in dipolar ferromagnetic liquids // Physical Review E. — 1998. — Vol. 57, no. 4. — P. 4535.

139. *Ivanov A. O.* Spontaneous ferromagnetic ordering in magnetic fluids // Physical Review E. — 2003. — Vol. 68, no. 1. — P. 011503.

140. *Morozov K. I.* Long-range order of dipolar fluids // The Journal of chemical physics. — 2003. — Vol. 119, no. 24. — Pp. 13024–13032.

141. *Luttinger J. M.*, *Tisza L.* Theory of dipole interaction in crystals // Physical Review. — 1946. — Vol. 70, no. 11–12. — P. 954.

142. *Белобров П. И.*, *Воеводин В. А.*, *Игнатченко В. А.* Основное состояние дипольной системы в плоской ромбической решетке // ЖЭТФ. — 1985. — Т. 88, № 3—4. — С. 889.

143. *Розенбаум В. М.*, *Огенко В. М.*, *Чуйко А. А.* Колебательные и ориентационные состояния поверхностных групп атомов // Успехи физических наук. — 1991. — Т. 161, № 10. — С. 79—119.

144. Evidence for the existence of long-range magnetic ordering in a liquid undercooled metal / J. Reske [et al.] // Physical review letters. — 1995. — Vol. 75, no. 4. — P. 737.

145. First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal / T. Albrecht [et al.] // Applied Physics A. — 1997. — Vol. 65, no. 2. — Pp. 215–220.

146. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the λ-point transition in liquid water / P. O. Fedichev [et al.] // JETP letters. — 2011. — Vol. 94, no. 5. — Pp. 401–405.

147. Ferromagnetism in suspensions of magnetic platelets in liquid crystal / A. Mertelj [et al.] // Nature. — 2013. — Vol. 504, no. 7479. — Pp. 237–241.

148. Spontaneous liquid crystal and ferromagnetic ordering of colloidal magnetic nanoplates / M. Shuai [et al.] // Nature communications. — 2016. — Vol. 7.

149. Магнитное упорядочение в магнитной жидкости с квазитвердыми агрегатами / Ю. И. Диканский [и др.] // Магнитная гидродинамика. — 1997. — Т. 33, № 2. — С. 243.

150. О возможности магнитного упорядочения в коллоидных системах однодоменных частиц / Ю. И. Диканский [и др.] // Журнал технической физики. — 2012. — Т. 82, № 5. — С. 135—139.

151. *Wei D.*, *Patey G. N.* Orientational order in simple dipolar liquids: computer simulation of a ferroelectric nematic phase // Physical Review Letters. — 1992. — Vol. 68, no. 13. — P. 2043.

152. *Wei D.*, *Patey G. N.* Ferroelectric liquid-crystal and solid phases formed by strongly interacting dipolar soft spheres // Physical Review A. — 1992. — Vol. 46, no. 12. — P. 7783.

153. *Weis J.-J.*, *Levesque D.*, *Zarragoicoechea G. J.* Orientational order in simple dipolar liquid-crystal models // Physical review letters. — 1992. — Vol. 69, no. 6. — P. 913.

154. *Weis J.-J.*, *Levesque D.* Ferroelectric phases of dipolar hard spheres // Physical Review E. — 1993. — Vol. 48, no. 5. — P. 3728.

155. *Weis J.-J.* The ferroelectric transition of dipolar hard spheres. // The Journal of Chemical Physics. — 2005. — Vol. 123, no. 4. — Pp. 044503–044503.

156. *Weis J.-J.*, *Levesque D.* Orientational order in high density dipolar hard sphere fluids // The Journal of chemical physics. — 2006. — Vol. 125, no. 3. — P. 034504.

157. *Levesque D.*, *Weis J.-J.* Size effect and stability of polarized fluid phases // The Journal of chemical physics. — 2014. — Vol. 140, no. 9. — P. 094507.

158. *Киттель Ч.* Введение в физику твёрдого тела. — М. : Наука, 1978.

159. *Banerjee S.*, *Griffiths R. B.*, *Widom M.* Thermodynamic Limit for Dipolar Media // Journal of Statistical Physics. — 1998. — Vol. 93, no. 1–2. — Pp. 109–141.

160. *Wang Z.*, *Holm C.*, *Müller H. W.* Boundary condition effects in the simulation study of equilibrium properties of magnetic dipolar fluids // The Journal of chemical physics. — 2003. — Vol. 119, no. 1. — Pp. 379–387.

161. *Karlström G.*, *Stenhammar J.*, *Linse P.* Effects of different boundary conditions on the long-range structure of polar liquids // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — Vol. 20, no. 49. — P. 494204.

162. *Pshenichnikov A. F.*, *Burkova E. N.* Effect of demagnetizing fields on particle spatial distribution in magnetic fluids // Magnetohydrodynamics. — 2012. — Vol. 48, no. 3. — Pp. 503–514.

163. *Пшеничников А. Ф.*, *Буркова Е. Н.* О силах, действующих на постоянный магнит, помещенный в прямоугольную полость с магнитной жидкостью // Вычислительная Механика Сплошных Сред. — 2014. — Т. 7, № 1. — С. 5—14.

164. *Parisi G.* Statistical field theory. — Reading, MA : Addison-Wesley, 1988.

165. Particle dynamics modeling methods for colloid suspensions / D. S. Bolintineanu [et al.] // Computational Particle Mechanics. — 2014. — Vol. 1, no. 3. — Pp. 321–356.

166. *Brady J. F.*, *Bossis G.* Stokesian dynamics // Annual review of fluid mechanics. — 1988. — Vol. 20. — Pp. 111–157.

167. *Grønbech-Jensen N.*, *Farago O.* A simple and effective Verlet-type algorithm for simulating Langevin dynamics // Mol. Phys. — 2013. — T. 111, № 8. — C. 983—991.

168. *Grønbech-Jensen N.*, *Hayre N. R.*, *Farago O.* Application of the G-JF discrete-time thermostat for fast and accurate molecular simulations // Comput. Phys. Commun. — 2014. — T. 185, № 2. — C. 524—527.

169. *Nyland L.*, *Harris M.*, *Prins J.* Fast n-body simulation with cuda // GPU gems. — 2007. — T. 3, № 1. — C. 677—696.

170. *Smit B.* Phase diagrams of Lennard-Jones fluids // The Journal of Chemical Physics. — 1992. — Vol. 96, no. 11. — Pp. 8639–8640.

171. *Weeks J. D.*, *Chandler D.*, *Andersen H. C.* Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids // The Journal of chemical physics. — 1971. — Vol. 54, no. 12. — Pp. 5237–5247.

172. *Barker J. A.*, *Henderson D.* Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids // The Journal of Chemical Physics. — 1967. — Vol. 47, no. 11. — Pp. 4714–4721.

173. *Biben T.*, *Ohnesorge R.*, *Löwen H.* Crystallization in sedimentation profiles of hard spheres // EPL (Europhysics Letters). — 1994. — Vol. 28, no. 9. — P. 665.

174. *Klapp S. H. L.*, *Schoen M.* Spontaneous orientational order in confined dipolar fluid films // The Journal of Chemical Physics. — 2002. — Vol. 117, no. 17. — Pp. 8050–8062.

175. *Holm C.*, *Weis J.-J.* The structure of ferrofluids: A status report // Current Opinion in Colloid & Interface Science. — 2005. — Vol. 10, no. 3. — Pp. 133–140.

176. *Snook I. K.*, *Henderson D.* Monte Carlo study of a hard-sphere fluid near a hard wall // The Journal of Chemical Physics. — 1978. — Vol. 68, no. 5. — Pp. 2134–2139.

177. *Russel W. B.* The dynamics of colloidal systems. — Madison : University of Wisconsin Press, 1987. — 119 pp.

178. *Reed C. C.*, *Anderson J. L.* Hindered settling of a suspension at low Reynolds number // AIChE Journal. — 1980. — Vol. 26, no. 5. — Pp. 816–827.

179. *Ladd A. J. C.* Hydrodynamic transport coefficients of random dispersions of hard spheres // The Journal of Chemical Physics. — 1990. — Vol. 93, no. 5. — Pp. 3484–3494.

180. Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A critical comparison between experiment, theory, and computer simulation / A. O. Ivanov [et al.] // Physical Review E. — 2007. — Vol. 75, no. 6. — P. 061405.

181. *Elfimova E. A.*, *Ivanov A. O.*, *Camp P. J.* Thermodynamics of ferrofluids in applied magnetic fields // Physical Review E. — 2013. — Vol. 88, no. 4. — P. 042310.

182. *Cahn J. W.*, *Hilliard J. E.* Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // The Journal of Chemical Physics. — 1958. — Vol. 28, no. 2. — Pp. 258–267.

183. *Anderson D. M.*, *McFadden G. B.*, *Wheeler A. A.* Diffuse-interface methods in fluid mechanics // Annual review of fluid mechanics. — 1998. — Vol. 30, no. 1. — Pp. 139–165.

184. *Буркова Е. Н.* Пространственная сегрегация частиц в концентрированной магнитной жидкости: численное моделирование: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05. — Пермь, 2014. — 110 с.

185. SciPy: Open source scientific tools for Python [Электронный ресурс] / E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson, [et al.]. — 2001. — URL: http://www.scipy.org (visited on 09/11/2016).

186. *Peterson E. A.*, *Krueger D. A.* Reversible, field induced agglomeration in magnetic colloids // Journal of Colloid and Interface Science. — 1977. — Vol. 62, no. 1. — Pp. 24–34.

187. Phase diagram of an ionic magnetic colloid: experimental study of the effect of ionic strength / J.-C. Bacri [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. — 1989. — Vol. 132, no. 1. — Pp. 43–53.

188. Experimental and theoretical investigations on agglomeration of magnetic colloidal particles in magnetic fluids / S. Taketomi [et al.] // Journal of the Physical Society of Japan. — 1991. — Vol. 60, no. 5. — Pp. 1689–1707.

189. *Sengers J. V.*, *Van Leeuwen J. M. J.* Nonlocal gravity-induced density profiles in gases near the critical point // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. — 1982. — Vol. 116, no. 3. — Pp. 345–367.

190. *Sengers J. V.*, *Van Leeuwen J. M. J.* Critical phenomena in gases in the presence of gravity // International Journal of Thermophysics. — 1985. — Vol. 6, no. 6. — Pp. 545–559.

191. *Fortini A.*, *Dijkstra M.* Phase behaviour of hard spheres confined between parallel hard plates: manipulation of colloidal crystal structures by confinement // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2006. — Т. 18, № 28. — С. L371.

192. *Marechal M.*, *Dijkstra M.* Crystallization of colloidal hard spheres under gravity // Physical Review E. — 2007. — Vol. 75, no. 6. — P. 061404.

193. Non-equilibrium sedimentation of colloids: confocal microscopy and Brownian dynamics simulations / M. Schmidt [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — Vol. 20, no. 49. — P. 494222.

194. *Marechal M.*, *Hermes M.*, *Dijkstra M.* Stacking in sediments of colloidal hard spheres // The Journal of chemical physics. — 2011. — Vol. 135, no. 3. — P. 034510.

195. *Néel L.* Influence des fluctuations thermiques sur laimantation de grains ferromagnetiques tres fins // Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences. — 1949. — Vol. 228, no. 8. — Pp. 664–666.

196. Simple approximate formulae for the magnetic relaxation time of single domain ferromagnetic particles with uniaxial anisotropy / W. T. Coffey [et al.] // Journal of magnetism and magnetic materials. — 1994. — Vol. 131, no. 3. — Pp. L301–L303.

197. *Binder K.* Finite size scaling analysis of Ising model block distribution functions // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. — 1981. — Vol. 43, no. 2. — Pp. 119–140.

198. *Камилов И. К.*, *Муртазаев А. К.*, *Алиев Х. К.* Исследование фазовых переходов и критических явлений методами Монте-Карло. // Успехи физических наук. — 1999. — Т. 169, № 7. — С. 773—795.

199. *De Leeuw S. W.*, *Perram J. W.*, *Smith E. R.* Computer simulation of the static dielectric constant of systems with permanent electric dipoles // Annual review of physical chemistry. — 1986. — Vol. 37, no. 1. — Pp. 245–270.

200. *Jackson J. D.* Classical electrodynamics. — New York : Wiley, 1999.

201. Flexible magnetic filaments as micromechanical sensors / C. Goubault [et al.] // Physical Review Letters. — 2003. — Vol. 91, no. 26. — P. 260802.

202. *Cebers A.* Dynamics of a chain of magnetic particles connected with elastic linkers // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2003. — Vol. 15, no. 15. — S1335.

203. Microscopic artificial swimmers / R. Dreyfus [et al.] // Nature. — 2005. — Vol. 437, no. 7060. — Pp. 862–865.

204. Effects of the dipolar interaction on the equilibrium morphologies of a single supramolecular magnetic filament in bulk / P. A. Sánchez [et al.] // The Journal of chemical physics. — 2013. — Vol. 139, no. 4. — P. 044904.

205. The effect of links on the interparticle dipolar correlations in supramolecular magnetic filaments / P. A. Sánchez [et al.] // Soft matter. — 2015. — Vol. 11, no. 15. — Pp. 2963–2972.

206. *Cebers A.*, *Erglis K.* Flexible Magnetic Filaments and their Applications // Advanced Functional Materials. — 2016. — Vol. 26, no. 22. — Pp. 3783–3795.

207. Magnetic filament brushes: tuning the properties of a magnetoresponsive supracolloidal coating / P. A. Sánchez [et al.] // Faraday discussions. — 2016. — Vol. 186. — Pp. 241–263.

208. *Mendelev V. S.*, *Ivanov A. O.* Ferrofluid aggregation in chains under the influence of a magnetic field // Physical Review E. — 2004. — Vol. 70, no. 5. — P. 051502.

209. Ground state structures in ferrofluid monolayers / T. A. Prokopieva [et al.] // Physical Review E. — 2009. — Vol. 80, no. 3. — P. 031404.

210. *Jacobs I. S.*, *Bean C. P.* An approach to elongated fine-particle magnets // Physical Review. — 1955. — Vol. 100, no. 4. — P. 1060.

211. *Bartke J.* Computer Simulation of the Stockmayer Fluid: PhD thesis / Bartke Jörg. — Wuppertal : Bergische Universität Wuppertal, 2008.

212. *Banerjee S.*, *Widom M.* Shapes and textures of ferromagnetic liquid droplets // Brazilian journal of physics. — 2001. — Vol. 31, no. 3. — Pp. 360–365.