

ПАРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В МАГНИТНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЖИДКОСТЯХ

*Е. А. Елфимова**, *А. О. Иванов***

*Уральский государственный университет им. А. М. Горького
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 9 декабря 2009 г.

Вычисляется парная функция распределения монодисперсной магнитной жидкости, моделируемой системой твердых сферических частиц с постоянными магнитными моментами. Изучается анизотропия парной функции распределения и связанного с ней структурного фактора рассеивания во внешнем постоянном однородном магнитном поле. Расчет проводится методом диаграммного разложения в рамках термодинамической теории возмущений по объемной концентрации частиц и интенсивности межчастичного магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Используемое ограничение трехчастичными диаграммами позволяет применять результаты к магнитным жидкостям с умеренной концентрацией. Наличие анизотропных межчастичных магнитно-дипольных корреляций в магнитном поле даже для слабоконцентрированных и слабонеидеальных магнитных жидкостей приводит к отталкиванию частиц в перпендикулярном полю направлению и к формированию димеров частиц вдоль направления поля.

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные нанодисперсные жидкости (феррожидкости, ферроколлоиды) представляют собой устойчивые взвеси наноразмерных частиц ферро- и ферримагнитных материалов (окислы железа, кобальт) в жидких носителях [1]. Характерный диаметр магнитных ядер частиц имеет порядок 10 нм, а форма их близка к сферической. Поскольку размер феррочастиц оказывается меньше границы однодоменности, частицы традиционно рассматриваются как однородно намагниченные сферы [2], магнитный момент m которых пропорционален произведению намагниченности насыщения кристаллического магнитного материала и объема магнитного ядра феррочастицы. Частицы столь малых размеров вовлечены в интенсивное броуновское движение, что приводит к седиментационной устойчивости феррожидкостей. Для обеспечения агрегативной устойчивости и предотвращения необратимой коагуляции частицы покрывают стерическими оболочками из молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), выступающими в роли упругих амортизаторов, нейтрализующих необратимое действие ван-дер-ваальсова притяже-

ния. Таким образом внешний диаметр d частиц с учетом стабилизирующей оболочки ПАВ на 4–6 нм больше, чем диаметр их магнитных ядер. Внешнее магнитное поле оказывает ориентирующее воздействие на магнитные моменты частиц, придавая феррожидкости способность ощутимо взаимодействовать с магнитным полем, сохраняя физические свойства жидкого состояния. Такая уникальная комбинация свойств приводит, с одной стороны, к многим неожиданным физико-химическим, гидродинамическим, теплофизическим эффектам. С другой стороны, это позволяет отнести магнитные жидкости к классу наноструктурированных веществ с управляемыми свойствами, что обосновывает их активное использование в современных технологиях и медицине.

С фундаментальной точки зрения физики жидкостей, принципиальной особенностью магнитных нанодисперсных коллоидов является определяющая роль межчастичных взаимодействий магнитной природы. Для частиц, рассматриваемых как однородно намагниченные сферы, это взаимодействие описывается парным (ij) диполь-дипольным потенциалом

$$U_d(ij) = - \left[3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} \right], \quad (1)$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j,$$

*E-mail: Ekaterina.Elifimova@usu.ru

**E-mail: Alexey.Ivanov@usu.ru

без каких-либо мультипольных поправок [3]. Взаимодействие имеет нецентральный характер, т.е. зависит не только от расстояния r_{ij} между i -й и j -й феррочастицами, но и от взаимной ориентации их магнитных моментов \mathbf{m}_i и \mathbf{m}_j , причем его характер может меняться с притяжения на отталкивание. Наиболее известным электростатическим аналогом магнитных жидкостей является вода, наличие в которой межмолекулярных электрических диполь-дипольных взаимодействий высокой интенсивности в совокупности с водородными связями обуславливает большие значения диэлектрической восприимчивости. Соответственно в феррожидкостях магнитно-дипольные силы приводят к весьма большому, в сравнении с другими жидкостями, значению магнитной восприимчивости, которая для промышленных феррожидкостей составляет 1–10, а для высококонцентрированных лабораторных образцов достигает рекордных значений 60–80 при комнатных температурах [4].

Наиболее выгодной энергетической позицией пары магнитных наночастиц является димер с ориентацией их магнитных моментов типа «голова–хвост». Это является основанием для широко распространенной трактовки феррожидкостей как структурированной коллоидной взвеси, содержащей агрегаты в форме гибких цепочек, колец или разветвленной сетки частиц. Естественно, что такие микроструктурные образования могут существовать только в ферроколлоидах с достаточно крупными частицами, интенсивно взаимодействующими друг с другом посредством магнитных диполь-дипольных сил. В качестве меры такой интенсивности традиционно используется параметр магнитно-дипольного взаимодействия $\lambda = m^2/d^3 k_B T$, имеющий смысл отношения характерной энергии m^2/d^3 взаимодействия магнитных моментов двух частиц при их контакте к тепловой энергии $k_B T$. При $\lambda > 4$ наличие таких агрегатов подтверждено данными компьютерного моделирования [5–12]; известны также косвенные признаки их присутствия в экспериментах [2, 13–15].

Прямое экспериментальное изучение микроструктуры феррожидкостей возможно только с помощью техники малоуглового нейтронного рассеивания [16–21], позволяющего определить структурный фактор. Последний демонстрирует особенности межчастичных корреляций в фурье-пространстве. Анизотропия этих корреляций в феррожидкостях, содержащих цепочечные агрегаты, и вызванные этим аномалии структурного фактора достаточно полно изучены как экспе-

риментально [15, 16, 19, 21], так и методами компьютерного моделирования [6, 8, 22] и теоретически [22].

Однако для реальных, широко используемых магнитных жидкостей типа «магнетит в керосине», стабилизированных олеиновой кислотой, среднее значение параметра λ магнитно-дипольного взаимодействия имеет порядок единицы. Устойчивые цепочечные агрегаты в таких феррожидкостях фактически невозможны, поэтому анизотропия свойств таких систем не может быть объяснена в рамках «цепочечной» трактовки. Тем не менее даже в таких системах с невысокой интенсивностью магнитно-дипольных взаимодействий ($\lambda < 2$) роль межчастичных корреляций весьма важна. Теоретические модели, использующие различные методы статистической механики (среднесферическое приближение [23–26], приближение среднего поля [27, 28], термодинамическая теория возмущений [29, 30]) доказали, что магнитостатические свойства феррожидкостей существенно отличаются от закона намагничивания идеального парамагнитного газа Ланжевена. Экспериментальные измерения [4, 27, 31] подтвердили эти выводы. Влияние межчастичных корреляций может быть также оценено прямым образом при изучении структурного фактора рассеивания. Однако обработка экспериментальных данных, полученных в фурье-пространстве волновых векторов рассеивания, требует вычисления парной корреляционной функции системы феррочастиц, в том числе в магнитном поле. Анализ межчастичных корреляций в феррожидкостях с умеренными концентрациями и невысокой интенсивностью магнитно-дипольных взаимодействий ($\lambda < 2$), анизотропии парной корреляционной функции в магнитном поле и вызванной этим анизотропии структурного фактора рассеивания и посвящена настоящая работа.

В разд. 2 представлено теоретическое определение структурного фактора, связанного с фурье-образом парной корреляционной функции системы. Для последней в разд. 3 проведено групповое разложение, основанное на термодинамической теории возмущений по концентрации и параметру магнитно-дипольного взаимодействия. Впервые получены точные (с точностью порядка λ^4) аналитические зависимости парной функции распределения от расстояния между центрами двух случайно выбранных феррочастиц при учете трехчастичных корреляций. Показано, что нецентральное магнитное диполь-дипольное взаимодействие в коллективе феррочастиц проявляется неоднозначным образом: вклады четных степеней (λ^2, λ^4) свидетельствуют о кол-

лективном межчастичном притяжении, в то время как вклады нечетных (λ^3) — об эффективном межчастичном отталкивании. В разд. 4 в низшем порядке теории возмущений по λ рассчитывается анизотропная часть парной функции распределения в магнитном поле при ограничении вторым полиномом Лежандра по углу относительно направления магнитного поля. Показано, что наличие анизотропных межчастичных магнитно-дипольных корреляций в магнитном поле даже для слабоконцентрированных и слабонеидеальных феррожидкостей приводит к отталкиванию феррочастиц в перпендикулярном полю направлению и к формированию димеров феррочастиц вдоль направления магнитного поля. Представленные теоретические результаты использованы в разд. 5 для расчета структурного фактора. Обнаружено, что в перпендикулярном к магнитному полю направлении в структурном факторе проявляется сильновыраженная тенденция к ослаблению влияния межчастичных корреляций, а структурный фактор характеризуется поведением, близким к поведению структурного фактора идеального газа невзаимодействующих частиц.

2. СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР И ПАРНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Структурный фактор $S(\mathbf{q})$ связан с фурье-образом парной корреляционной функции жидкости:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + n \int [g(\mathbf{r}) - 1] \exp[-i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{q})] d\mathbf{r}, \quad (2)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор, n — числовая концентрация частиц, $g(\mathbf{r})$ — парная функция распределения системы, а радиус-вектор $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ связывает центры двух случайно выбранных частиц с номерами 1 и 2. В магнитных жидкостях каждая феррочастица обладает пятью степенями свободы: три степени свободы приходятся на трансляционное движение, описываемое перемещением радиус-вектора $\mathbf{r}_j(r_j, \theta_j, \phi_j)$ j -й частицы в объеме системы, и две степени свободы связаны с вращениями ее магнитного момента $\mathbf{m}_j(m_j, \omega_j, \zeta_j)$. Соответственно, плотность вероятности того, что две феррочастицы занимают положения $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ в объеме системы и имеют направления магнитных моментов $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$, определяется функцией $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2)$, из которой получается парная функция распределения $g(\mathbf{r})$ путем усреднения по всем возможным ориентациям магнитных моментов:

$$g(\mathbf{r}) = \langle g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2) \rangle_{12}. \quad (3)$$

Здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle_j$ обозначают нормированное усреднение по ориентационным степеням свободы j -го магнитного момента, так что

$$\langle 1 \rangle_j \equiv \frac{1}{4\pi} \int 1 d\hat{\Omega}_j = 1, \quad d\hat{\Omega}_j = \sin \omega_j d\omega_j d\zeta_j.$$

Здесь углы ω_j, ζ_j определяют направление j -го магнитного момента относительно магнитного поля в выделенной лабораторной системе координат: ω_j — угол между векторами \mathbf{m}_j и \mathbf{H} (осью z), ζ_j — соответствующий полярный угол в плоскости xy .

В отсутствие внешнего магнитного поля магнитная жидкость является изотропной и парная функция распределения зависит только от расстояния $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между двумя феррочастицами: $g(\mathbf{r}) \equiv g(r)$. Поэтому структурный фактор зависит только от модуля q волнового вектора, и определение (2) трансформируется к виду

$$S(q) = 1 + \frac{24\varphi}{d^3 q} \int_0^\infty [g(r) - 1] \sin(qr) r dr, \quad (4)$$

где введено понятие объемной концентрации феррочастиц $\varphi = nv$, $v = \pi d^3/6$.

В постоянном однородном внешнем магнитном поле феррожидкость становится анизотропной и появляется выделенная лабораторная система координат, ось z которой направлена вдоль направления поля. Парная функция распределения начинает зависеть не только от модуля r радиус-вектора, но и от угла θ между радиус-вектором и вектором магнитного поля (осью z): $g(\mathbf{r}) \equiv g(r, \theta)$. Зависимость только от этих двух переменных обусловлена цилиндрической симметрией вращений вокруг оси, направленной вдоль магнитного поля. Соответственно, структурный фактор также становится функцией компонент волнового вектора $\mathbf{q} = (q_\perp, q_\parallel)$, перпендикулярной и параллельной направлению внешнего магнитного поля. Поэтому в магнитном поле выражение (2) преобразуется к виду

$$S(q_\perp, q_\parallel) = 1 + \frac{12\varphi}{d^3} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta [g(r, \theta) - 1] \times \\ \times J_0(q_\perp r \sin \theta) \exp(-iq_\parallel r \cos \theta), \quad (5)$$

где $J_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка.

Таким образом, для теоретического изучения анизотропии структурного фактора магнитных жидкостей во внешнем магнитном поле необходимо рассчитать парную функцию распределения системы дисперсных феррочастиц. Ниже магнитная

жидкость моделируется системой одинаковых, однородно намагниченных, твердых сферических частиц, имеющих диаметр d и магнитный момент m . Магнитное межчастичное взаимодействие однородно намагниченных шаров описывается потенциалом диполь-дипольного взаимодействия (1) без каких-либо мультипольных поправок [3]; стерическое отталкивание защитных оболочек моделируется потенциалом взаимодействия твердых сфер U_s . Поэтому данная система эквивалентна известной жидкости дипольных твердых сфер (dipolar hard spheres), широко используемой для моделирования свойств полярных жидкостей. Анизотропия микро-структуры магнитных жидкостей в магнитном поле вызвана именно наличием магнитно-дипольного взаимодействия.

3. ГРУППОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПАРНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ОТСУТСТВИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Классический результат группового (вириального) разложения [32, 33] представляет парную функцию распределения в виде ряда по степеням объемной концентрации φ :

$$g(r) = \sum_{k=2}^{\infty} \varphi^{k-2} B_k(r). \quad (6)$$

Здесь величины $B_k(r)$ аналогичны вириальным коэффициентам, удобно пользоваться их диаграммным представлением [34] (рис. 1 и 2). Приведенные скелетные диаграммы соответствуют второму и третьему вириальным коэффициентам, которые определяют парную функцию распределения с точностью порядка φ . Каждая заштрихованная полоса соответствует функции Майера

$$f(ij) = \exp[-\beta U_s(ij) - \beta U_d(ij)] - 1,$$

связывающей частицы с номерами i и j (вершинами диаграмм, число которых совпадает с индексом k), $\beta = 1/k_B T$, черная полоса обозначает комбинацию $f(ij)+1$. При этом происходит усреднение (интегрирование) по трансляционным степеням свободы всех частиц, кроме 1 и 2, а также усреднение по ориентационным степеням свободы всех частиц, включенных в диаграмму. Точные выражения для коэффициентов $B_k(r)$, соответствующие диаграммам на рис. 1 и 2, имеют вид

$$B_2(r) = \langle f(12) + 1 \rangle_{12}, \quad (7)$$

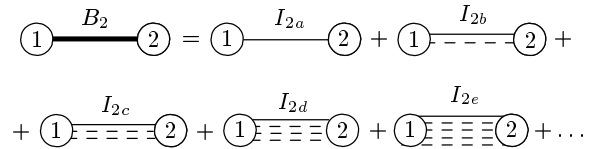


Рис. 1. Диаграммы, соответствующие второму вириальному коэффициенту в разложении (6) для парной функции распределения

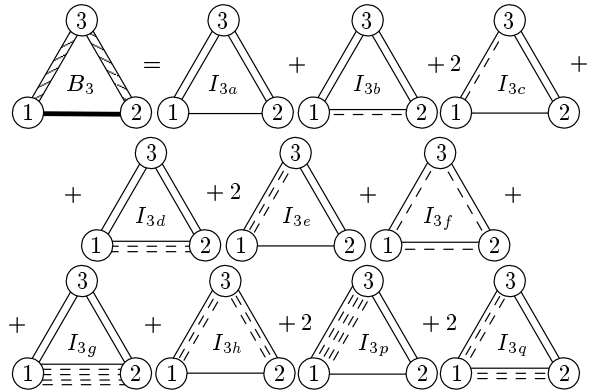


Рис. 2. Диаграммы, соответствующие третьему вириальному коэффициенту в разложении (6) и используемые для расчета парной функции распределения

$$B_3(r) = \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_3 \langle [f(12) + 1] f(23) f(31) \rangle_{123}.$$

Для рассматриваемой системы все коэффициенты $B_k(r)$ являются также функциями параметра магнитно-дипольного взаимодействия λ , который для реальных магнитных жидкостей редко превышает единицу. Поэтому далее рассматривается разложение коэффициентов $B_k(r)$ в ряд по λ . Каждая функция Майера представляется рядом

$$f(ij) = f_s(ij) + \exp[-\beta U_s(ij)] \sum_{l=1}^{\infty} \frac{[-\beta U_d(ij)]^l}{l!}. \quad (8)$$

В диаграммном виде это разложение приведено на рис. 1 и 2: двойная сплошная линия обозначает функцию Майера

$$f_s(ij) = \exp[-\beta U_s(ij)] - 1$$

для системы твердых сфер, сплошная линия соответствует комбинации

$$\exp[-\beta U_s(ij)] = f_s(ij) + 1,$$

одна штриховая линия обозначает $[-\beta U_d(ij)]$, две штриховые линии — $[-\beta U_d(ij)]^2/2$ и т.д. Каждая

диаграмма для коэффициента B_k заменяется суммой диаграмм, получаемых аналогично рис. 1, причем многие из этих диаграмм совпадают друг с другом в силу топологической симметрии перестановок номеров вершин. Более того, усреднение по ориентациям магнитных моментов в отсутствие внешнего магнитного поля дает следующее важное, легко проверяемое правило: если на диаграмме в какую-либо вершину сходится нечетное число штриховых линий, то ее вклад равен нулю. Другими словами,

$$\langle [-\beta U_d(ij)]^{2l} [-\beta U_d(ik)]^{2m+1} \rangle_i = 0.$$

К таким, например, относятся диаграммы I_{2b}, I_{2d} с одной и тремя штриховыми линиями на рис. 1 и I_{3b}, I_{3c} на рис. 2. Ненулевой вклад дают только те диаграммы, в каждую вершину которых сходится четное число штриховых линий.

Комбинация разложений по концентрации (6) и по параметру магнитно-дипольного взаимодействия (8) позволяет представить парную функцию распределения в виде двойного ряда:

$$g(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \varphi^k \lambda^l \beta_{kl}(r),$$

$$g_s(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \varphi^k \beta_{k0}(r),$$
(9)

где β_{ij} — вириальные коэффициенты. Очевидно, что при $l = 0$ данное суммирование определяет парную функцию распределения для жидкости твердых сфер, $g_s(r)$.

Ограничение в исходном определении (6) только функцией $B_2(r)$ соответствует парному больцмановскому фактору и не учитывает влияния всех остальных частиц на плотность вероятности нахождения первых двух на расстоянии r друг от друга. Легко проверить, что в отсутствие внешнего магнитного поля

$$\left\langle \frac{[-\beta U_d(12)]^2}{2} \right\rangle_{12} = \frac{\lambda^2}{3} \left(\frac{d}{r} \right)^6,$$

$$\left\langle \frac{[-\beta U_d(12)]^4}{24} \right\rangle_{12} = \frac{\lambda^4}{25} \left(\frac{d}{r} \right)^{12},$$
(10)

и тогда парная функция распределения для магнитной жидкости с низкой концентрацией (порядка φ^0) определяется диаграммами I_{2a}, I_{2c}, I_{2e} :

$$g^{(0)}(r) = \beta_{00} \left(\frac{r}{d} \right) + \lambda^2 \beta_{02} \left(\frac{r}{d} \right) + \lambda^4 \beta_{04} \left(\frac{r}{d} \right),$$

$$\beta_{00}(x) = H(x - 1),$$
(11)

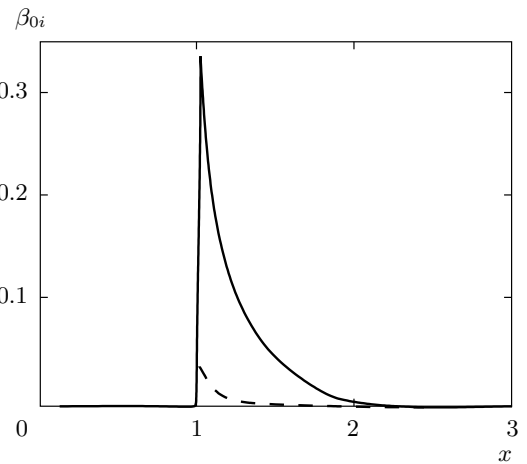


Рис. 3. Вклад магнитно-дипольного взаимодействия в парную функцию распределения (11) при ограничении вторым вириальным коэффициентом. Сплошная линия соответствует функции $\beta_{02}(x)$, штриховая — функции $\beta_{04}(x)$

$$\beta_{02}(x) = \begin{cases} 0 & , \quad 0 < x < 1, \\ 1/3x^6 & , \quad x \geq 1, \end{cases}$$

$$\beta_{04}(x) = \begin{cases} 0 & , \quad 0 < x < 1, \\ 1/25x^{12} & , \quad x \geq 1, \end{cases}$$

где использован тот факт, что $\exp[-\beta U_s(12)]$ представляет собой ступенчатую функцию Хэвисайда $H(r - d)$. Наличие диполь-дипольного взаимодействия приводит к тому, что в рамках ограничения по концентрации (порядка φ^0) в парной функции распределения возникает первый пик, соответствующий первой координационной сфере (рис. 3). Такое поведение характерно для жидкостей (газов) с притягивающим межчастичным взаимодействием, на основании чего в работах [30, 35] был сделан вывод, что нецентральное диполь-дипольное взаимодействие проявляется в коллективе феррочастиц как эффективное межчастичное притяжение, которое способно привести к фазовому расслоению. Для реальных феррожидкостей параметр магнитно-дипольного взаимодействия имеет порядок единицы, поэтому коэффициент β_{04} вносит весьма слабую короткодействующую поправку к β_{02} (см. рис. 3). Очевидно, что в силу быстрого нарастания факториального знаменателя в разложении (8) слагаемыми более высоких степеней (порядка $\lambda^l, l \geq 5$) можно пренебречь.

Для коэффициента $B_3(r)$ ненулевые диаграммы с точностью до λ^4 , используемые для расчета парной функции распределения, приведены выше на

рис. 2. Вклады порядка λ^2 определяются диаграммами I_{3d}, I_{3e} , содержащими по одной двойной штриховой связи. Вклад, пропорциональный λ^3 , дает диаграмма I_{3f} , имеющая один треугольник из однократных штриховых линий. Вклад, пропорциональный λ^4 , дают диаграммы $I_{3g}, I_{3h}, I_{3p}, I_{3q}$. Все графы без штриховых линий I_{2a}, I_{3a} , имеющие только двойные сплошные линии, относятся к системе твердых сфер и в сумме дают парную функцию распределения жидкости (газа) твердых сферических частиц, $g_s(r)$. Выделяя соответствующие степенные множители по параметру магнитно-дипольного взаимодействия, в рамках данного ограничения, линейного по концентрации φ , парную функцию распределения в отсутствие магнитного поля можно записать как

$$g^{(1)}(r) = g_s(r) + \lambda^2 \beta_{02}(r/d) + \lambda^4 \beta_{04}(r/d) + \varphi[\lambda^2 \beta_{12}(r) + \lambda^3 \beta_{13}(r) + \lambda^4 \beta_{14}(r)], \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_{12}(r) &= I_{3d}(r) + 2I_{3e}(r), & \beta_{13}(r) &= I_{3f}(r), \\ \beta_{14}(r) &= I_{3g}(r) + I_{3h}(r) + 2I_{3p}(r) + 2I_{3q}(r), \end{aligned}$$

$$I_{3d}(r) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda^2} \left\langle \frac{[-\beta U_d(12)]^2}{2} \right\rangle_{12} \times \int d\mathbf{r}_3 f_s(13) f_s(23),$$

$$I_{3e}(r) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda^2} \int d\mathbf{r}_3 f_s(23) \times \exp[-\beta U_s(13)] \left\langle \frac{[-\beta U_d(13)]^2}{2} \right\rangle_{13},$$

$$I_{3f}(r) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda^3} \int d\mathbf{r}_3 \exp[-\beta U_s(23)] \times \exp[-\beta U_s(31)] \langle [-\beta U_d(12)] [-\beta U_d(23)] \times [-\beta U_d(31)] \rangle_{123},$$

$$I_{3g}(r) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda^4} \left\langle \frac{[-\beta U_d(12)]^4}{24} \right\rangle_{12} \times \int d\mathbf{r}_3 f_s(13) f_s(23),$$

$$I_{3h}(r) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda^4} \int d\mathbf{r}_3 \exp[-\beta U_s(13)] \times \exp[-\beta U_s(23)] \left\langle \frac{[-\beta U_d(13)]^2}{2} \frac{[-\beta U_d(23)]^2}{2} \right\rangle_{123},$$

$$I_{3p}(r) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda^4} \int d\mathbf{r}_3 f_s(23) \times \exp[-\beta U_s(13)] \left\langle \frac{[-\beta U_d(13)]^4}{24} \right\rangle_{13},$$

$$I_{3q}(r) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda^4} \int d\mathbf{r}_3 f_s(23) \times \exp[-\beta U_s(13)] \left\langle \frac{[-\beta U_d(12)]^2}{2} \frac{[-\beta U_d(13)]^2}{2} \right\rangle_{123}.$$

При вычислении функции $I_{3d}(r)$ сначала необходимо проинтегрировать по координатам частицы 3 с учетом того, что $f_s(ij) = H(r_{ij} - d) - 1$:

$$\exp[-\beta U_s(12)] \int d\mathbf{r}_3 f_s(13) f_s(23) \equiv v h_1\left(\frac{r}{d}\right), \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} h_1(x) &= 0, & 0 < x < 1, \\ h_1(x) &= 8 - 6x + x^3/2, & 1 \leq x \leq 2, \\ h_1(x) &= 0, & x > 2. \end{aligned}$$

Тогда

$$I_{3d}(r) = \beta_{02} \left(\frac{r}{d}\right) h_1\left(\frac{r}{d}\right). \quad (14)$$

При интегрировании по возможным положениям частицы 3 в $I_{3e}(r)$ необходимо учитывать, во-первых, соотношение (10) и, во-вторых, тот факт, что частица 3 не должна удаляться от частицы 2 на расстояние, большее $2d$. В результате

$$I_{3e}(r) = h_2(r/d), \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} h_2(x) &= 0, & 0 < x < 1, \\ h_2(x) &= \frac{x(3x^3 + x^2 - 12x - 12)}{6(x+1)^3}, & 1 \leq x \leq 2, \\ h_2(x) &= -\frac{8}{3(x^2 - 1)^3}, & x > 2. \end{aligned}$$

Суммируя функции $I_{3d}(r)$ и $2I_{3e}(r)$, получаем

$$\beta_{12}(r) = h_3(r/d), \quad (16)$$

$$h_3(x) = 0, \quad 0 < x < 1,$$

$$\begin{aligned} h_3(x) &= \frac{(x-1)}{6x^6(x+1)^3} (6x^9 + 8x^8 - 16x^7 - 40x^6 - \\ &\quad - 39x^5 - 36x^4 - 45x^3 - 64x^2 - 52x - 16), \\ &1 \leq x \leq 2, \end{aligned}$$

$$h_3(x) = -\frac{16}{3(x^2 - 1)^3}, \quad x > 2.$$

При расчете функции $\beta_{13}(r)$ сначала необходимо провести усреднение по ориентациям магнитных моментов всех трех частиц:

$$\begin{aligned} & \langle [-\beta U_d(12)] [-\beta U_d(23)] [-\beta U_d(31)] \rangle_{123} = \\ & = \frac{\lambda^3 d^9}{27r_{12}^3 r_{13}^3 r_{23}^3} [27(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{13})(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{23})(\mathbf{e}_{13} \cdot \mathbf{e}_{23}) - \\ & - 9(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{13})^2 - 9(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{23})^2 - 9(\mathbf{e}_{13} \cdot \mathbf{e}_{23})^2 + 6] = \\ & = \frac{\lambda^3 d^9}{27r_{12}^3 r_{13}^3 r_{23}^3} \left[9(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{13})^2 - 3 + \right. \\ & \left. + 9\frac{r_{12}r_{13}}{r_{23}^2} [(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{13})^3 - (\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{13})] \right]. \quad (17) \end{aligned}$$

Здесь использованы обозначения \mathbf{e}_{ij} для единичных векторов: $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{e}_{ij}r_{ij}$.

Следующим шагом является вычисление интеграла по координатам частицы 3 с учетом условия непроницаемости всех трех частиц:

$$\beta_{13}(r) = h_4(r/d), \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} h_4(x) &= 0, \quad 0 < x < 1, \\ h_4(x) &= (x^2 - 6)/18x^2, \quad 1 \leq x \leq 2, \\ h_4(x) &= -16/9x^6, \quad x > 2. \end{aligned}$$

Расчет всех диаграмм, входящих в функцию $\beta_{14}(r)$, проводится аналогично приведенной выше процедуре. Функции $I_{3g}(r)$, $I_{3p}(r)$ вычисляются аналогично функциям $I_{3d}(r)$, $I_{3e}(r)$:

$$\begin{aligned} I_{3g}(r) &= \beta_{04} \left(\frac{r}{d} \right) h_1 \left(\frac{r}{d} \right), \quad I_{3p}(r) = h_5 \left(\frac{r}{d} \right), \quad (19) \\ h_5(x) &= 0, \quad 0 < x < 1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_5(x) &= \frac{x}{1500(x+1)^9} (36x^9 + 244x^8 + 585x^7 + \\ & + 225x^6 - 1860x^5 - 4788x^4 - 5922x^3 - 4290x^2 - \\ & - 1800x - 360), \quad 1 \leq x \leq 2, \end{aligned}$$

$$h_5(x) = -\frac{8}{375(x^2 - 1)^9} (15x^6 + 63x^4 + 45x^2 + 5), \quad x > 2.$$

Для диаграммы I_{3h} сначала необходимо провести усреднение по ориентациям магнитных моментов:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{[-\beta U_d(13)]^2}{2} \frac{[-\beta U_d(23)]^2}{2} \right\rangle_{123} = \\ & = \frac{\lambda^4 d^{12}}{30r_{13}^6 r_{23}^6} [3 + (\mathbf{e}_{32} \cdot \mathbf{e}_{31})^2], \quad (20) \end{aligned}$$

обозначения аналогичны формуле (17). После этого проводится интегрирование этого выражения по положениям частицы 3 с учетом того, что ее центр находится за пределами исключенного объема со стороны частиц 1 и 2. В результате

$$I_{3h}(r) = h_6(r/d), \quad (21)$$

где

$$h_6(x) = 0, \quad 0 < x < 1,$$

$$\begin{aligned} h_6(x) &= -\frac{49 \ln(x+1)}{2x^9} + \frac{(x+2)}{720x^8(x+1)^3} \times \\ & \times (2x^{13} + 2x^{12} - 10x^{11} - 14x^{10} + 67x^9 + 79x^8 + 63x^7 - \\ & - 63x^6 + 294x^4 - 1470x^3 + 7350x^2 + 17640x + 8820), \\ & 1 \leq x \leq 2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_6(x) &= \frac{49}{2x^9} \ln \left(\frac{x-1}{x+1} \right) + \frac{1}{45x^8(x^2-1)^3} \times \\ & \times (80x^8 + 1008x^6 - 4851x^4 + 5880x^2 - 2205), \quad x > 2. \end{aligned}$$

Расчет диаграммы I_{3q} проводится аналогичным образом с заменой $\mathbf{e}_{32} \cdot \mathbf{e}_{31} \rightarrow \mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_{13}$ в выражении (20) и учетом того, что частица 3 должна располагаться внутри исключенного объема со стороны частицы 2:

$$I_{3q}(r) = h_7(r/d), \quad (22)$$

где

$$h_7(x) = 0, \quad 0 < x < 1,$$

$$\begin{aligned} h_7(x) &= \frac{\ln(x+1)}{60x^9} + \frac{1}{720x^8(x+1)^3} \times \\ & \times (2x^8 + 6x^7 + 117x^6 + 15x^5 - 513x^4 - 507x^3 - \\ & - 22x^2 - 30x - 12), \quad 1 \leq x \leq 2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_7(x) &= -\frac{1}{60x^9} \ln \left(\frac{x-1}{x+1} \right) - \\ & - \frac{1}{90x^8(x^2-1)^3} (3x^4 + 88x^2 - 3), \quad x > 2. \end{aligned}$$

Поведение функций $\beta_{12}(r)$, $\beta_{13}(r)$, $\beta_{14}(r)$ выявляет следующую фундаментальную закономерность коллективного проявления нецентрального диполь-дипольного взаимодействия (рис. 4). Функция $\beta_{12}(r)$ является отрицательной, что соответствует вкладу притягивающего эффективного потенциала (10) в третий вириальный коэффициент и формированию первого минимума, разграничивающего первую и вторую координационные сферы.

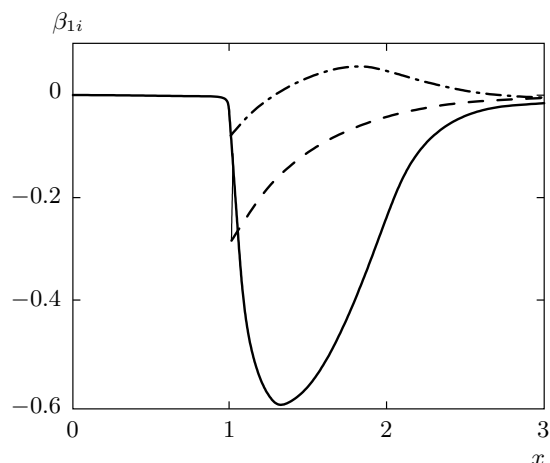


Рис. 4. Вклад магнитно-дипольного взаимодействия в парную функцию распределения (12) при ограничении третьим вириальным коэффициентом. Сплошная линия соответствует функции $\beta_{12}(x)$, штриховая — функции $\beta_{13}(x)$, штрихпунктирная — функции $\beta_{14}(x)$

Функция $\beta_{13}(r)$, описывающая межчастичные корреляции в тройках феррочастиц при условии, что между каждой парой присутствует диполь-дипольное взаимодействие, также является отрицательной. Это означает, что присутствие третьей частицы, магнитный момент которой взаимодействует с магнитными моментами первых двух феррочастиц, уменьшает вероятность их сближения. Таким образом эта комбинация соответствует коллективному отталкиванию феррочастиц. Этот принципиально важный вывод подтверждается также тем, что диаграмма I_{3f} в таком же точно виде появится в третьем вириальном коэффициенте для жидкости дипольных твердых сфер [34] и даст положительный вклад в давление, т. е. вклад такого же знака, как и третий вириальный коэффициент в случае жидкости только твердых сфер, в которой межчастичное взаимодействие является полностью отталкивающим.

Функция $\beta_{14}(r)$ оказывается знакопеременной и содержит вторичный максимум в области расстояний $r \approx 2d$, что приводит к формированию второй координационной сферы. Здесь необходимо отметить, что для жидкости просто твердых сфер в рамках ограничения третьим вириальным коэффициентом возникает только первый пик (при $r \approx d$) и отсутствуют признаки формирования второй координационной сферы. Наблюдаемая слабовыраженная тенденция (см. рис. 4) более характерна для

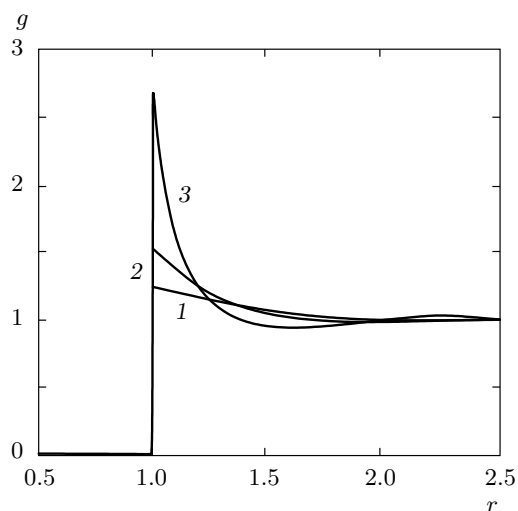


Рис. 5. Парная функция распределения для магнитной жидкости с объемной концентрацией феррочастиц $\varphi = 0.1$ в отсутствие внешнего поля при значениях параметра магнитно-дипольного взаимодействия $\lambda = 0$ (1), 1 (2), 2 (3)

жидкостей с межчастичным взаимодействием притягивающего типа. Поэтому все слагаемые в парной функции распределения, пропорциональные λ^4 , в целом соответствуют коллективному притягивающему эффекту в системах с нецентральной диполь-дипольным взаимодействием.

На рис. 5 представлена парная функция распределения (12) для магнитных жидкостей с невысокой объемной долей феррочастиц ($\varphi = 0.1$) при различных значениях параметра λ магнитно-дипольного взаимодействия. С увеличением λ растет первый пик и углубляется первый минимум, разграничивающий первую и вторую координационные сферы. При достаточно больших значениях $\lambda \approx 2$ начинает проявляться слабый вторичный максимум при $r \approx 2d$, соответствующий второй координационной сфере. Данный эффект выражен сильнее при больших концентрациях, однако с ростом концентрации необходимо учитывать многочастичные диаграммы порядков выше, чем три (см. рис. 2).

4. АНИЗОТРОПИЯ ПАРНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В магнитном поле феррожидкость становится анизотропной и появляется выделенная лабораторная система координат, ось z которой направлена вдоль направления поля \mathbf{H} . Усреднение по ориента-

циям магнитных моментов необходимо проводить, учитывая энергию их магнитного взаимодействия с полем и нормировку

$$\langle 1 \rangle_j \equiv \frac{1}{4\pi} \frac{\alpha}{\operatorname{sh} \alpha} \int 1 \cdot \exp(\alpha \cos \omega_j) d\hat{\Omega}_j = 1,$$

$$\alpha = mH/k_B T, \quad d\hat{\Omega}_j = \sin \omega_j d\omega_j d\zeta_j,$$

где α — параметр Ланжевена.

Важное отличие этого случая заключается в том, что в парной функции распределения появляются вклады, линейные по параметру λ магнитно-дипольного взаимодействия, поскольку диаграммы I_{2b} , I_{3b} , I_{3c} на рис. 1 и 2 становятся ненулевыми. Для феррожидкостей с $\lambda \lesssim 1$ эти слагаемые в основном определяют анизотропию парной функции распределения.

Легко проверить, что

$$\langle -\beta U_d(12) \rangle_{12} = L(\alpha)^2 \lambda [3(\mathbf{e}_{12} \cdot \mathbf{e}_z)^2 - 1] (d/r)^3,$$

где \mathbf{e}_z — единичный вектор вдоль оси z , а $L(\alpha) \equiv \operatorname{cth} \alpha - 1/\alpha$ — функция Ланжевена. Для предельно малых концентраций в выражении (11) появляется дополнительный член, связанный с диаграммой I_{2b} :

$$g^{(0)}(r, \theta) = \lambda L(\alpha)^2 \beta_{01} \left(\frac{r}{d}, \theta \right) + \lambda^2 \beta_{02} \left(\frac{r}{d} \right) + \lambda^4 \beta_{04} \left(\frac{r}{d} \right), \quad (23)$$

$$\beta_{01}(x, \theta) = \begin{cases} 0, & 0 < x < 1, \\ \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{x^3}, & x \geq 1. \end{cases}$$

В более общем случае в парной функции распределения появляются слагаемые, соответствующие трехвершинным диаграммам I_{3b} , I_{3c} , которые вычисляются аналогично I_{3a} , I_{3e} :

$$I_{3b}(r, \theta) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda L(\alpha)^2} \langle -\beta U_d(12) \rangle_{12} \times \int d\mathbf{r}_3 f_s(13) f_s(23) = \beta_{01}(r/d, \theta) h_1(r/d), \quad (24)$$

$$I_{3c}(r, \theta) = \frac{\exp[-\beta U_s(12)]}{v\lambda L(\alpha)^2} \times \int d\mathbf{r}_3 f_s(23) \exp[-\beta U_s(13)] \times \langle -\beta U_d(13) \rangle_{13} = (3 \cos^2 \theta - 1) h_5(r/d), \quad (25)$$

где

$$h_5(x) = 0, \quad 0 < x < 1,$$

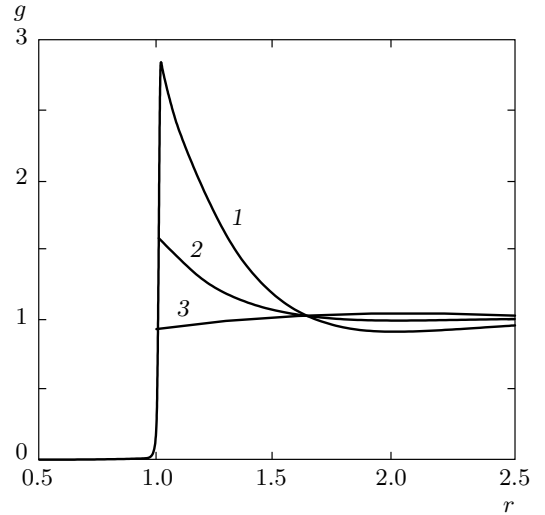


Рис. 6. Парная функция распределения для магнитной жидкости с объемной концентрацией феррочастиц $\varphi = 0.1$, параметром магнитно-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$ во внешнем магнитном поле (параметр Ланжевена $\alpha = 5$) в направлениях, параллельном ($\theta = 0$, кривая 1) и перпендикулярном ($\theta = \pi/2$, кривая 3) полю. Для сравнения приведена парная функция распределения для данной магнитной жидкости в отсутствие поля (кривая 2)

$$h_5(x) = x^3/4 - 3x/2, \quad 1 \leq x \leq 2,$$

$$h_5(x) = -8/x^3, \quad x > 2.$$

Тогда в первом порядке по концентрации в парной функции распределения в магнитном поле появляется дополнительное анизотропное слагаемое, и выражение (12) заменяется на следующее:

$$g^{(1)}(r, \theta) = g_s(r) + g^{(0)}(r, \theta) + \varphi [\lambda L(\alpha)^2 \beta_{11}(r, \theta) + \lambda^2 \beta_{12}(r) + \lambda^3 \beta_{13}(r) + \lambda^4 \beta_{14}(r)], \quad (26)$$

где

$$\beta_{11}(r, \theta) = I_{3b}(r, \theta) + 2I_{3c}(r, \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1) h_6(r/d),$$

где

$$h_6(x) = 0, \quad 0 < x < 1,$$

$$h_6(x) = \frac{x^6 - 6x^4 + x^3 - 12x + 16}{2x^3}, \quad 1 \leq x \leq 2,$$

$$h_6(x) = -16/x^3, \quad x > 2.$$

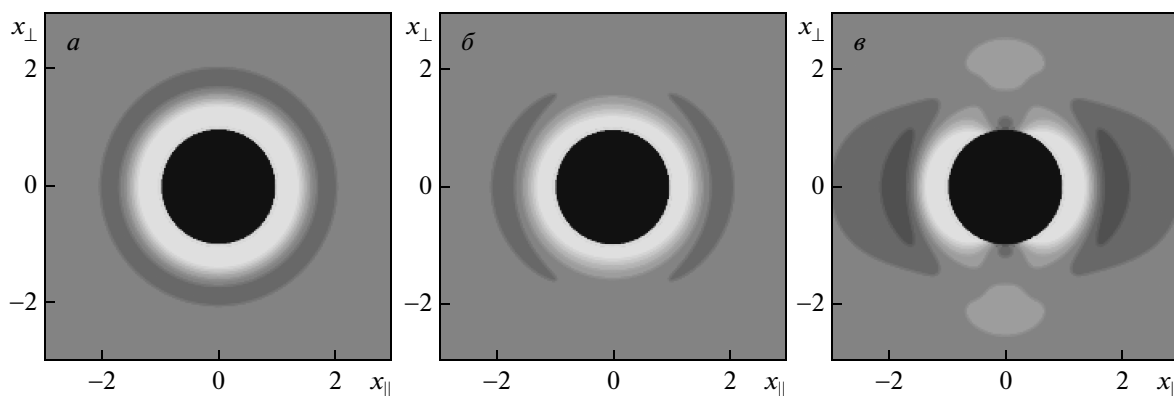


Рис. 7. Анизотропия парной функции распределения представлена на контурном портрете в плоскости расстояний, параллельном и перпендикулярном направлению магнитного поля. Концентрация феррочастиц $\varphi = 0.1$, параметр магнитно-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$, параметр Ланжевена $\alpha = 0$ (а), 1 (б), 5 (в)

Характерное поведение парной функции распределения в магнитном поле показано на рис. 6, где случаи продольного и поперечного к полю направлений сравниваются с функцией распределения в отсутствие поля для одинаковых параметров системы. Продольный случай демонстрирует сильно выраженный эффект, аналогичный изображенному на рис. 5, т. е. магнитное поле усиливает эффективное коллективное притяжение между феррочастицами. Подобное поведение было отмечено в работе [30] при ограничении вторым вириальным коэффициентом. Представленный результат показывает, что данный эффект сохраняется и при частичном учете третьего вириального коэффициента.

Весьма интересным является поперечный случай (рис. 6, кривая 3). В достаточно сильных полях первый пик полностью исчезает, возникает слабый максимум в районе второй координационной сферы. В совокупности это соответствует межчастичному отталкиванию в направлении, перпендикулярном магнитному полю. Такое поведение физически ясно, поскольку связано с отталкиванием двух сонаправленных диполей с расположением типа «бок–бок». Это отталкивание компенсирует тенденцию к формированию первой координационной сферы, которая существует даже в жидкостях с полностью отталкивающим межчастичным взаимодействием (типа твердых сфер, например, кривая 1 на рис. 5). В результате действия двух противоположных факторов в перпендикулярном полю направлении наблюдается равновероятное расположение частиц, характерное для идеального газа при отсутствии ближнего порядка. По-видимому, этот вывод теоретически обоснован впервые.

Анизотропия парной функции распределения проявляется уже в слабых полях и усиливается с ростом напряженности внешнего магнитного поля. Визуально анизотропия хорошо видна на контурном портрете парной функции распределения (рис. 7) в плоскости расстояний, параллельного $x_{\parallel} = r_{\parallel}/d$ и перпендикулярного $x_{\perp} = r_{\perp}/d$ полю. Первый пик показан белой зоной, расширение и деформация которой (от случая а к случаю в) вдоль горизонтальной оси x_{\parallel} является индикатором появления димеров феррочастиц типа «голова–хвост» с сонаправленными вдоль магнитного поля магнитными моментами. Фактически, это есть тенденция к формированию цепочечных агрегатов, активно изучаемых в физике магнитных жидкостей [36–40]. Однако традиционным является представление о цепочках из крупных феррочастиц с большим значением параметра магнитно-дипольного взаимодействия ($\lambda \gg 1$). Здесь же впервые теоретически обосновано, что данная тенденция проявляется уже для феррочастиц в магнитном поле при небольшой интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия, $\lambda \sim 1$.

5. АНИЗОТРОПИЯ СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Парная функция распределения содержит в себе полную информацию о межчастичных корреляциях в жидкости, и с ее помощью могут быть рассчитаны все термодинамические характеристики. Однако экспериментальных способов ее определения не существует. Единственным эксперимен-

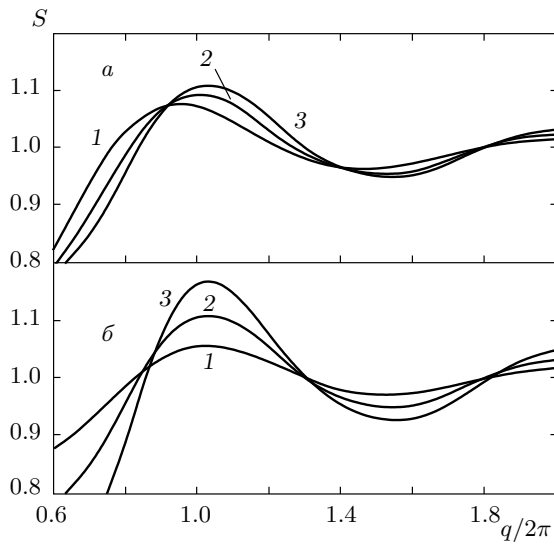


Рис. 8. Структурный фактор магнитной жидкости в отсутствие внешнего поля: *a* — объемная концентрация феррочастиц $\varphi = 0.1$, параметр магнитно-дипольного взаимодействия $\lambda = 0$ (1), 1.5 (2), 2 (3); *б* — $\lambda = 2$, $\varphi = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.15 (3)

тальным исследованием микроструктурных корреляций в жидкостях является измерение структурного фактора, который, как уже указывалось, связан с фурье-образом парной функции распределения. Анизотропный характер малоуглового нейтронного рассеивания в магнитных жидкостях в магнитном поле экспериментально подтвержден [8, 15, 17, 18]. Однако до сих пор не представлено надежного теоретического обоснования анизотропии структурного фактора.

Использование выражения (12) для парной функции распределения в определении структурного фактора (4) позволяет выявить основные закономерности, продемонстрированные на рис. 8 для первого максимума функции $S(q)$, наиболее легко поддающегося экспериментальному изучению. При увеличении параметра λ положение первого максимума функции $S(q)$ смещается вправо (рис. 8*a*). Это соответствует тому, что среднее расстояние в каждой паре феррочастиц, являющейся центром рассеивания, становится меньше, т.е. частицы с большей вероятностью располагаются ближе друг к другу (см. рис. 5). Естественно, что при этом уменьшается характерное значение длины волны рассеивания и увеличивается значение волнового вектора q_{max} , при котором структурный фактор является максимальным. В то же время увеличение λ сопровождается весьма слабым ростом

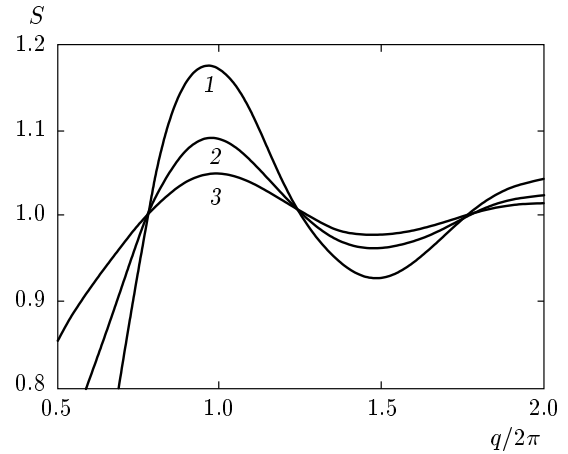


Рис. 9. Анизотропный структурный фактор ферро-жидкости с объемной концентрацией феррочастиц $\varphi = 0.1$, параметром магнитно-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$ во внешнем магнитном поле ($\alpha = 5$) в направлениях, параллельном (кривая 1) и перпендикулярном (кривая 3) полю. Для сравнения приведен структурный фактор данной магнитной жидкости в отсутствие поля (кривая 2)

максимального значения структурного фактора, т.е. число пар феррочастиц, рассеивающих именно на этой длине волны, увеличивается незначительно. Повышение концентрации феррочастиц приводит к возрастанию количества рассеивающих пар. Следствием этого является рост максимального значения структурного фактора на рис. 8*б* без заметного изменения q_{max} .

К сожалению, представленная теория не в состоянии адекватно описать поведение структурного фактора в пределе малых волновых векторов. Это связано с тем, что рассеивание здесь определяется в основном большими длинами волн и очень чувствительно к зависимости парной функции распределения от межчастичного расстояния на масштабах, значительно превышающих размер частиц. Корректное описание функции распределения в этой области требует расчета многочастичных диаграмм. В принципе, предложенная методика позволяет учитывать многочастичные вклады в парную функцию распределения, однако требует больших вычислительных затрат.

Для магнитных жидкостей, характеризующихся небольшими значениями λ и φ , представленная теория достаточно точно описывает анизотропию структурного фактора в магнитном поле, характерное поведение которого показано на рис. 9 для продольной и перпендикулярной проекций, $S(q_{\perp}, q_{\parallel})$. В

продольном случае ($q_{\perp} = 0$) наблюдается существенный рост первого максимума функции $S(q)$, в то время как в перпендикулярном случае ($q_{\parallel} = 0$) отклонения значений S от единицы становятся незначительными. Это поведение аналогично поведению $S(q)$ для идеального газа, в котором межчастичные корреляции отсутствуют. Качественно описанный эффект совпадает с экспериментальными наблюдениями [15] и данными компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [8]. Количественное сравнение представленных теоретических результатов с экспериментом на настоящий момент не представляется возможным в силу того, что эксперименты по малоугловому нейтронному рассеиванию проводятся для реальных магнитных жидкостей, являющихся полидисперсными по своему градиентметрическому составу.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведены результаты вычисления парной функции распределения монодисперсной магнитной жидкости, моделируемой жидкостью дипольных твердых сфер. Рассмотрено групповое разложение, представляющее эту функцию в виде ряда по степеням объемной концентрации φ и параметра λ магнитно-дипольного взаимодействия. Приведены точные выражения для парной функции распределения в рамках ограничения двух- и трехчастичными диаграммами с точностью до φ и λ^4 . Данное ограничение описывает межчастичные корреляции в феррожидкостях с малыми и умеренными концентрациями и с невысокой интенсивностью межчастичных магнитно-дипольных взаимодействий ($\lambda < 2$).

В отсутствие магнитного поля парная функция распределения (12) имеет первый пик и слабовыраженный второй максимум, соответствующие первой и второй координационным сферам. Показано, что нецентральное магнитное диполь-дипольное взаимодействие в коллективе феррочастиц проявляется неоднозначным образом: вклады четных степеней (λ^2, λ^4) свидетельствуют о коллективном межчастичном притяжении, в то время как вклады, пропорциональные λ^3 , — об эффективном межчастичном отталкивании.

Анизотропная часть парной функции распределения в магнитном поле рассчитана в низшем порядке теории возмущений по λ при ограничении вторым полиномом Лежандра по углу относительно направления магнитного поля (см. выражение (26)).

Показано, что анизотропия межчастичных магнитно-дипольных корреляций в магнитном поле проявляется даже для слабоконцентрированных и слабонеидеальных феррожидкостей. Анализ анизотропной парной функции распределения системы феррочастиц в магнитном поле показал, что существует явная тенденция к формированию димеров феррочастиц вдоль направления поля. В то же время в перпендикулярном полю направлении полностью пропадает первый пик в функции распределения, что соответствует преобладанию межчастичного отталкивания.

Рассчитанная парная функция распределения использована для изучения структурного фактора $S(q)$ и его анизотропии в магнитном поле. Увеличение интенсивности магнитно-дипольного взаимодействия приводит к незначительному росту первого пика функции $S(q)$ и его смещению в область больших значений волнового вектора. Причиной смещения являются формирование первой координационной сферы в парной функции распределения и установление ближнего порядка, характерного для жидкостей.

Обнаружено, что наличие внешнего магнитного поля приводит к сильной анизотропии $S(q)$ даже для слабоконцентрированных феррожидкостей с невысокой интенсивностью межчастичного магнитно-дипольного взаимодействия. Усиление магнитного поля приводит к сильному росту первого максимума функции $S(q)$ в продольном вдоль поля направлении и ослаблению всех экстремумов $S(q)$ в перпендикулярном направлении. Последняя тенденция свидетельствует о том, что в перпендикулярном полю направлении притягивающие и отталкивающие межчастичные корреляции взаимно компенсируют друг друга. Поэтому структурный фактор характеризуется поведением, близким к поведению идеального газа невзаимодействующих частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-00647-а) и в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0202).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).

2. S. Odenbach, *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*, Lecture Notes in Phys., Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York (2002).
3. В. Н. Багаев, Ю. А. Бувич, В. В. Тетюхин, *Магнитная гидродинамика* **2**, 35 (1986).
4. A. F. Pshenichnikov and A. V. Lebedev, *J. Chem. Phys.* **121**, 5455 (2004).
5. E. Lomba, F. Lado, and J. J. Weis, *Phys. Rev. E* **61**, 3838 (2000).
6. P. J. Camp and G. N. Patey, *Phys. Rev. E* **62**, 5403 (2000).
7. Z. Wang and C. Holm, *Phys. Rev. E* **68**, 041401 (2003).
8. J. P. Huang, Z. W. Wang, and C. Holm, *Phys. Rev. E* **71**, 061203 (2005).
9. T. Kristóf and I. Szalai, *Phys. Rev. E* **72**, 041105 (2005).
10. J. M. Tavares, J. J. Weis, and M. M. Telo da Gama, *Phys. Rev. E* **73**, 041507 (2006).
11. P. D. Duncan and P. J. Camp, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107202 (2006).
12. J. J. Cerdá, S. Kantorovich, and C. Holm, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 204125 (2008).
13. L. Shen, A. Stachowiak, S. K. Fateen et al., *Langmuir* **17**, 288 (2001).
14. M. Klokkenburg, R. Dullens, W. Kegel et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037203 (2006).
15. F. Gazeau, E. Dubois, J. C. Bacri et al., *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002).
16. E. Dubois, R. Perzynski, F. Boue, and V. Cabuil, *Langmuir* **16**, 5617 (2000).
17. J. Lal, D. Abernathy, L. Auvray et al., *Eur. Phys. J. E* **4**, 263 (2001).
18. L. M. Pop and S. Odenbach, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S2785 (2006).
19. M. Klokkenburg, B. H. Erne, A. Wiedenmann et al., *Phys. Rev. E* **75**, 051408 (2007).
20. D. Bica, L. Vekas, M. V. Avdeev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 17 (2007).
21. A. Wiedenmann, U. Keiderling, M. Meissner et al., *Phys. Rev. B* **77**, 184417 (2008).
22. E. Pyanzina, S. Kantorovich, J. J. Cerdá et al., *Mol. Phys.* **107**, 571 (2009).
23. M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* **55**, 4291 (1971).
24. K. I. Morozov and A. V. Lebedev, *J. Magn. Magn. Mater.* **85**, 51 (1989).
25. J. Wagner, B. Fischer, and T. Autenrieth, *J. Chem. Phys.* **124**, 114901 (2006).
26. I. Szalai and S. Dietrich, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 204122 (2008).
27. A. F. Pshenichnikov, V. V. Mekhonoshin, and A. V. Lebedev, *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 94 (1996).
28. A. O. Ivanov and O. B. Kuznetsova, *Colloid J.* **68**, 430 (2006).
29. A. O. Ivanov and O. B. Kuznetsova, *Phys. Rev. E* **64**, 041405 (2001).
30. Yu. A. Buyevich and A. O. Ivanov, *Physica A* **190**, 276 (1992).
31. A. O. Ivanov, S. S. Kantorovich, E. N. Reznikov et al., *Phys. Rev. E* **75**, 061405 (2007).
32. J. Mayer and E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* **9**, 2 (1941).
33. J. de Boer, *Rep. Progr. Phys.* **12**, 305 (1949).
34. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 1, Мир, Москва (1978).
35. A. Yu. Zubarev and A. O. Ivanov, *Phys. Rev. E* **55**, 7192 (1997).
36. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, *ЖЭТФ* **107**, 857, 1534 (1995).
37. A. Zubarev, in *Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Applications*, Lecture Notes in Phys., ed. by S. Odenbach, Springer, Berlin–Heidelberg–New York (2002), p. 143.
38. K. I. Morozov and M. I. Shliomis, in *Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Applications*, Lecture Notes in Phys., ed. by S. Odenbach, Springer, Berlin–Heidelberg–New York (2002), p. 162.
39. A. O. Ivanov and S. S. Kantorovich, *Phys. Rev. E* **70**, 021401 (2004).
40. A. O. Ivanov and V. Mendelev, *Phys. Rev. E* **70**, 051502 (2004).