

# ПАРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В БИДИСПЕРСНОЙ ФЕРРОЖИДКОСТИ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ю. Е. Нехорошкова<sup>a</sup>, О. А. Гольдина<sup>a</sup>, Ф. Дж. Кэмп<sup>b\*</sup>, Е. А. Елфимова<sup>a\*\*</sup>, А. О. Иванов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Институт математики и компьютерных наук,  
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина  
620000, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *School of Chemistry, University of Edinburgh  
EH9 3JJ, Edinburgh, Scotland*

Поступила в редакцию 18 октября 2013 г.

Вычисляется парная функция распределения  $g(r)$  феррожидкости, которая моделируется бидисперсной системой дипольных твердых сфер. Изучается влияние внешнего однородного магнитного поля и полидисперсности на  $g(r)$  и связанный с ней структурный фактор. Расчет проводится методами диаграммного разложения в рамках термодинамической теории возмущений по концентрации частиц и интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия. Приведены аналитические выражения для парной функции распределения с точностью до первого порядка по плотности и второго порядка по интенсивности дипольного взаимодействия. Построенная теория сравнивается с результатами компьютерного моделирования (метод Монте-Карло) для определения ее области применимости. С помощью преобразования Фурье парной корреляционной функции  $g(r) - 1$  определяется структурный фактор рассеяния. Анализируется влияние гранулометрического состава и интенсивности магнитного поля на значение и положение первого максимума структурного фактора, наиболее легко поддающихся экспериментальному изучению. Полученные данные могут служить основой для интерпретации экспериментальных результатов малоуглового нейтронного рассеяния и определения закономерностей в поведении структурного фактора, его зависимости от фракционного состава феррожидкости, межчастичных корреляций и внешнего магнитного поля.

DOI: 10.7868/S0044451014030136

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Возможность управления свойствами и поведением жидких и полимерных сред при помощи внешнего магнитного поля очень привлекательна для современных технологий, так как позволяет решать многие инженерные, биологические и медицинские задачи. Главным условием применения таких материалов является их чувствительность к слабым полям, создание которых не требует громоздкого и дорогостоящего оборудования. Эффективное решение такой задачи дают феррожидкости — искусственно синтезируемые устойчивые взвеси наноразмерных однодоменных частиц ферро- и ферримаг-

нитных материалов в жидких носителях [1]. Свойства феррожидкостей широко изучаются экспериментально [2–8], теоретически [9–15] и методами компьютерного моделирования [14–19]. Для эффективного применения феррожидкостей ключевой характеристикой является микроструктура этих материалов. Прямое экспериментальное изучение микроструктуры феррожидкостей возможно только с помощью техники малоуглового нейтронного рассеяния, позволяющего определить структурный фактор (СФ) [6, 20]. Последний отражает особенности межчастичных корреляций в фурье-пространстве. С помощью обратного преобразования Фурье можно восстановить парную функцию распределения (ПФР), которая описывает плотность вероятности расположения пары феррочастиц на заданном расстоянии и содержит всю информацию о межчастичных корреляциях в системе феррочастиц [21, 22].

\*P. J. Camp.

\*\*E-mail: Ekaterina.Elfimova@usu.ru

ПФР позволяет определить многие реологические, электромагнитные и термодинамические характеристики системы [23–27], такие как вязкость, намагниченность, оптическая анизотропия, сжимаемость. Однако обработка экспериментальных данных СФ для восстановления ПФР очень чувствительна к базовой модели феррожидкости, выбранной для интерпретации экспериментальных данных. Только при учете таких факторов, как полидисперсность, межчастичные корреляции, вызванная внешним магнитным полем анизотропия, можно минимизировать ошибки при восстановлении ПФР.

Теоретические исследования и компьютерное моделирование, в отличие от экспериментальных методов, подходят к проблеме изучения микроструктуры феррожидкостей с другой стороны. В базовой модели изначально определена микроструктура феррожидкости. Методами компьютерного моделирования и теоретически вычисляется ПФР, а затем с помощью преобразования Фурье находится СФ. Таким образом можно проследить, как изменение микроструктуры системы отражается на СФ. Эти данные служат основой для интерпретации экспериментальных результатов и определения закономерностей в поведении СФ, его зависимости от фракционного состава феррожидкости, межчастичных корреляций, внешнего магнитного поля.

Что касается теоретических исследований, то СФ феррожидкости с частицами, интенсивно взаимодействующими друг с другом посредством магнитных диполь-дипольных сил, достаточно полно изучен [6, 18, 28–31]. Такие феррожидкости содержат агрегаты феррочастиц в форме гибких цепочек, колец или сеток. Наличие таких агрегатов подтверждено данными компьютерного моделирования [18, 28]; известны также косвенные признаки их присутствия в экспериментах [6]. Теоретические работы позволили объяснить анизотропию СФ во внешнем магнитном поле в рамках «цепочечной» трактовки [31]. Однако в реальных, широко используемых феррожидкостях типа «магнетит в керосине», стабилизированных олеиновой кислотой, устойчивые цепочечные агрегаты фактически невозможны. В работе [32] на основе монодисперсной модели дипольных твердых сфер анизотропия СФ в магнитном поле впервые теоретически была объяснена наличием межчастичных корреляций в феррожидкостях с умеренными концентрациями и невысокой интенсивностью диполь-дипольных взаимодействий. Сравнения построенной теории с результатами компьютерного моделирования [33] (метод Монте-Карло) и [34] (метод молекулярной динамики) позволили опреде-

лить область применимости теории.

Поскольку реальные феррожидкости являются полидисперсными по своему гранулометрическому составу, следующим шагом развития теории микроструктуры феррожидкостей стала работа [35], в которой было изучено влияние полидисперсности на СФ в отсутствие внешнего магнитного поля. В работе [36] проведено исследование влияния стерических межчастичных взаимодействий немагнитной природы на СФ бидисперсной феррожидкости в отсутствие поля. Построенные аналитические закономерности сравнивались с результатами компьютерного моделирования, проведенного методом молекулярной динамики. Настоящая работа является продолжением предшествующих теоретических исследований, в ней изучено влияние внешнего магнитного поля на СФ и ПФР бидисперсной феррожидкости. Исследования проводятся теоретически и методами компьютерного моделирования (метод Монте-Карло) на основе бидисперсной модели дипольных твердых сфер.

Целью данной статьи являются теоретическое определение ПФР и СФ бидисперсной системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле и исследование закономерностей между дисперсным составом феррожидкости и поведением СФ во внешнем магнитном поле.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 представлена исследуемая бидисперсная модель дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле. Раздел 3 посвящен теоретическому построению ПФР и СФ: описаны методы исследования, определены аналитические выражения парциальных ПФР. В разд. 4 изложены детали компьютерного моделирования, проведенного методом Монте-Карло. В разд. 5 продемонстрированы результаты исследования ПФР и СФ. Заключительный разд. 6 содержит выводы.

## 2. МОДЕЛЬ

Феррожидкость моделируется бидисперсной системой однородно намагниченных твердых сферических частиц. Две компоненты рассматриваемой системы будем называть мелкой и крупной фракциями. В мелкой фракции содержится  $N_s$  частиц диаметра  $\sigma_s$  и с магнитным моментом  $m_s$ . Крупная фракция состоит из  $N_l$  частиц диаметра  $\sigma_l$  с магнитным моментом  $m_l$ . Соответствующие молярные доли частиц фракций

$$x_s = N_s/N, \quad x_l = N_l/N \quad (N = N_s + N_l).$$

Все частицы взвешены в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Общая объемная концентрация  $\varphi$  определяется суммой объемных концентраций мелкой и крупной фракций:

$$\varphi = \varphi_s + \varphi_l, \quad \varphi_s = N_s \pi \sigma_s^3 / 6V, \quad \varphi_l = N_l \pi \sigma_l^3 / 6V.$$

Внешнее магнитное поле  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$  направлено параллельно оси  $z$  лабораторной системы координат. Каждая частица обладает пятью степенями свободы: три степени свободы приходятся на трансляционное движение, описываемое в сферических координатах перемещением радиус-вектора центра масс  $i$ -й частицы  $\mathbf{r}_i = (r_i, \theta_i, \phi_i)$ , и две степени связаны с вращением ее магнитного момента  $\mathbf{m}_i = (m_i, \omega_i, \zeta_i)$ .

Общая потенциальная энергия системы  $U = U_{int} + U_{ext}$  содержит вклады от парных межчастичных взаимодействий ( $U_{int}$ ) и одночастичных взаимодействий диполей частиц с внешним магнитным полем ( $U_{ext}$ ). Энергия  $U_{int}$  задается суммой:

$$U_{int} = \sum_{i < j}^N u_{ij} = \sum_{i < j}^N u_{ij}^{hs} + u_{ij}^d, \quad (1)$$

где  $u_{ij}^{hs}$  — потенциал твердых сфер,

$$u_{ij}^{hs} = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < (\sigma_i + \sigma_j)/2, \\ 0, & r_{ij} \geq (\sigma_i + \sigma_j)/2, \end{cases} \quad (2)$$

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

$u_{ij}^d$  — потенциал диполь-дипольного взаимодействия:

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

Потенциал взаимодействия диполей частиц с внешним магнитным полем определяется формулой

$$U_{ext} = - \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H} = -H \sum_{i=1}^N m_i \cos \omega_i. \quad (4)$$

В качестве меры интенсивности диполь-дипольного взаимодействия традиционно используется параметр диполь-дипольного взаимодействия, имеющий смысл отношения характерной энергии взаимодействия магнитных моментов двух частиц при их контакте к тепловой энергии  $kT$ . В бидисперсной системе для частиц мелкой (крупной) фракции параметр диполь-дипольного взаимодействия определяется соотношением

$$\lambda_{ss(l)} = \beta m_{s(l)}^2 / \sigma_{s(l)}^3, \quad \beta = 1/kT.$$

Интенсивность взаимодействия мелкой и крупной частиц задается параметром

$$\lambda_{sl} = 8\beta m_s m_l / (\sigma_s + \sigma_l)^3.$$

Величина взаимодействия магнитных моментов мелких (крупных) частиц с внешним магнитным полем описывается параметром Ланжевена

$$\alpha_{s(l)} = \beta m_{s(l)} H.$$

Типичные, широко используемые феррожидкости типа «магнетит в керосине», стабилизированные олеиновой кислотой, имеют среднее значение параметра диполь-дипольного взаимодействия  $\lambda \sim 1$ , объемную концентрацию  $\varphi \sim 0.1$ . Количество крупных частиц в таких системах не превосходит 20%. Типичные феррожидкости достигают примерно 80% намагниченности насыщения, когда параметр Ланжевена  $\alpha = 5$ . Поэтому в статье феррожидкость будет изучаться для следующих параметров системы:  $\varphi = 0.1$ ;  $\varphi_l = 0.01, 0.02$ ;  $\lambda_{ss} = 0.77$ ;  $\lambda_{sl} = 1.06, 1.34$ ;  $\lambda_{ll} = 1.5, 2.6$ ;  $\alpha_s = 0, 1, 2, 5$ .

### 3. ТЕОРИЯ

Для бидисперсной системы СФ  $S(\mathbf{q})$  можно представить в виде суммы парциальных СФ [37]:

$$S(\mathbf{q}) = S_{ss}(\mathbf{q}) + 2S_{sl}(\mathbf{q}) + S_{ll}(\mathbf{q}), \quad (5)$$

$$S_{\gamma\epsilon}(\mathbf{q}) = x_\gamma \delta_{\gamma\epsilon} + x_\gamma x_\epsilon \rho \int d\mathbf{r} [g_{\gamma\epsilon}(\mathbf{r}) - 1] e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}}, \quad (6)$$

где  $\mathbf{q}$  — волновой вектор,  $\gamma, \epsilon \in \{s, l\}$ ,  $\delta_{\gamma\epsilon}$  — символ Кронекера,  $g_{\gamma\epsilon}(\mathbf{r})$  — парциальные ПФР,  $\rho = N/V$  — числовая концентрация. ПФР определяет плотность вероятности того, что две частицы занимают положения  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  в объеме системы, а радиус-вектор  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  связывает центры двух случайно выбранных частиц с номерами 1 и 2. Для парциальных ПФР величина  $\mathbf{r}$  является расстоянием между двумя случайно выбранными мелкими частицами ( $g_{ss}$ ), или расстоянием между двумя крупными частицами ( $g_{ll}$ ), или когда одна выбранная частица крупная, другая мелкая ( $g_{sl}$ ). Полную ПФР системы можно определить суммой парциальных ПФР с весовыми коэффициентами:

$$g(\mathbf{r}) = x_s^2 g_{ss}(\mathbf{r}) + 2x_s x_l g_{sl}(\mathbf{r}) + x_l^2 g_{ll}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Классический результат группового (вириально-го) разложения [23, 37, 38] представляет ПФР в виде ряда по степеням концентрации:

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{k=2}^{\infty} \rho^{k-2} B_k(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Коэффициенты  $B_k(\mathbf{r})$  аналогичны вириальным коэффициентам и могут быть выражены через функцию Майера  $f(ij) = \exp(-\beta u_{ij}) - 1$  [37–40]. Например, первые два слагаемых имеют вид

$$B_2(\mathbf{r}) = \langle f(12) + 1 \rangle_{12}, \quad (9)$$

$$B_3(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_3 \langle (f(12) + 1) f(13) f(23) \rangle_{123}, \quad (10)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем ориентациям магнитного момента с учетом энергии его взаимодействия с полем и нормировки:

$$\langle \dots \rangle_i = \frac{\alpha}{4\pi \operatorname{sh} \alpha} \int \dots \exp(\alpha \cos \omega_i) d\Omega_i, \quad (11)$$

$$d\Omega_i = \sin \omega_i d\omega_i d\zeta_i.$$

Согласно работам [32, 33, 41], в каждой функции Майера может быть отдельно выделен вклад, связанный со взаимодействием твердых сфер,

$$f^{hs}(ij) = \exp(-\beta u_{ij}^{hs}) - 1.$$

Вклад диполь-дипольного взаимодействия

$$f^d(ij) = \exp(-\beta u_{ij}^d) - 1$$

может быть представлен в виде ряда Тейлора, в котором «малым параметром» является  $\lambda_{ij}$ :

$$f(ij) = f^{hs}(ij) + (f^{hs}(ij) + 1) f^d(ij) =$$

$$= f^{hs}(ij) + (f^{hs}(ij) + 1) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-\beta u_{ij}^d)^l}{l!}. \quad (12)$$

В таком разложении каждое слагаемое ПФР можно ассоциировать с диаграммой, в вершинах которой располагаются частицы, а линии, соединяющие вершины, обозначают интегралы от соответствующих функций. На рис. 1 представлены двух- и трехчастичные диаграммы, позволяющие определить ПФР с точностью до первого порядка по концентрации  $\rho$  и до второго порядка по потенциалу диполь-дипольного взаимодействия  $u_{ij}^d$ . Приведем интегралы, определяющие каждую диаграмму на рис. 1:

$$I_{2a} = f^{hs}(12) + 1, \quad (13)$$

$$I_{2b} = (f^{hs}(12) + 1) \left\langle -\frac{\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right\rangle_{12}, \quad (14)$$

$$I_{2c} = (f^{hs}(12) + 1) \left\langle \frac{1}{2} \left( -\frac{\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right)^2 \right\rangle_{12}, \quad (15)$$

$$B_2 = \textcircled{1} \text{---} I_{2a} \textcircled{2} + \lambda_{12} \textcircled{1} \text{---} I_{2b} \textcircled{2} + \lambda_{12}^2 \textcircled{1} \text{---} I_{2c} \textcircled{2} + \dots,$$

$$B_3 = \textcircled{1} \text{---} I_{3a} \textcircled{2} \textcircled{3} + \lambda_{12} \textcircled{1} \text{---} I_{3b} \textcircled{2} \textcircled{3} + 2\lambda_{13} \textcircled{1} \text{---} I_{3c} \textcircled{2} \textcircled{3} + \lambda_{12}^2 \textcircled{1} \text{---} I_{3d} \textcircled{2} \textcircled{3} +$$

$$+ 2\lambda_{13}^2 \textcircled{1} \text{---} I_{3e} \textcircled{2} \textcircled{3} + 2\lambda_{12}\lambda_{13} \textcircled{1} \text{---} I_{3f} \textcircled{2} \textcircled{3} + \lambda_{13}\lambda_{23} \textcircled{1} \text{---} I_{3g} \textcircled{2} \textcircled{3} + \dots$$

Рис. 1. Диаграммы, соответствующие второму и третьему вириальным коэффициентам и используемые при расчете ПФР для различных размеров частиц {1, 2, 3}. Двойная сплошная линия обозначает функцию Майера  $f^{hs}(ij)$  для системы твердых сфер; сплошная линия соответствует комбинации  $f^{hs}(ij) + 1$ ;  $n$  штриховых линий обозначают  $(-\beta u_{ij}^d)^n/n!$

$$I_{3a} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 f^{hs}(13) f^{hs}(23), \quad (16)$$

$$I_{3b} = (f^{hs}(12) + 1) \left\langle -\frac{\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right\rangle_{12} \times$$

$$\times \int d\mathbf{r}_3 f^{hs}(13) f^{hs}(23), \quad (17)$$

$$I_{3c} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 (f^{hs}(13) + 1) f^{hs}(23) \times$$

$$\times \left\langle -\frac{\beta u_{13}^d}{\lambda_{13}} \right\rangle_{13}, \quad (18)$$

$$I_{3d} = (f^{hs}(12) + 1) \left\langle \frac{1}{2} \left( -\frac{\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right)^2 \right\rangle_{12} \times$$

$$\times \int d\mathbf{r}_3 f^{hs}(13) f^{hs}(23), \quad (19)$$

$$I_{3e} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 (f^{hs}(13) + 1) f^{hs}(23) \times$$

$$\times \left\langle \frac{1}{2} \left( -\frac{\beta u_{13}^d}{\lambda_{13}} \right)^2 \right\rangle_{13}, \quad (20)$$

$$I_{3f} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 (f^{hs}(13) + 1) f^{hs}(23) \times$$

$$\times \left\langle \frac{(-\beta u_{12}^d)(-\beta u_{13}^d)}{\lambda_{12}\lambda_{13}} \right\rangle_{123}, \quad (21)$$

$$I_{3g} = (f^{hs}(12)+1) \int d\mathbf{r}_3 (f^{hs}(13)+1)(f^{hs}(23)+1) \times \\ \times \left\langle \frac{(-\beta u_{13}^d)(-\beta u_{23}^d)}{\lambda_{13}\lambda_{23}} \right\rangle_{123}. \quad (22)$$

Поскольку рассматриваемая система является бидисперсной, каждая частица диаграммы может быть двух типов: мелкой и крупной. Вклад каждой диаграммы в ПРФ зависит от типа частиц, входящих в ее состав. Диаграммы, у которых частицы 1 и 2 принадлежат мелкой (крупной) фракции, вносят вклад в парциальные ПФР  $g_{ss}(\mathbf{r})$  ( $g_{ll}(\mathbf{r})$ ). Если 1 и 2 являются частицами разных фракций, то соответствующие диаграммы учитываются в  $g_{sl}(\mathbf{r})$ .

### 3.1. ПФР в отсутствие внешнего поля

В отсутствие внешнего магнитного поля ферро-жидкость в целом является изотропной и ПФР зависит только от расстояния  $r = |\mathbf{r}|$ . Поэтому СФ зависит только от модуля  $q = |\mathbf{q}|$  волнового вектора. В работе [36] вычислены ПФР в отсутствие внешнего магнитного поля для бидисперсной системы до слагаемых порядка  $\rho\lambda_{\gamma\epsilon}^4$  и приведены явные выражения для диаграмм, определяющих второй и третий вириальные коэффициенты. Показано, что в отсутствие внешнего магнитного поля диаграммы, в структуру которых входит одна штриховая линия, равны нулю. Проведено сравнение полученного вириального разложения ПФР с результатами компьютерного моделирования (метод молекулярной динамики) и определена область применимости построенной теории:  $\varphi < 0.15$ ,  $\lambda_{\gamma\epsilon} < 2$ . Также изучена роль стерического потенциала межчастичного взаимодействия в парных корреляциях: показано, что ПФР очень чувствительна к типу короткодействующего стерического потенциала.

В табл. 1 приведены явные выражения для величин  $I_{2a}(r)$ ,  $I_{2c}(r)$ ,  $I_{3a}(r)$ ,  $I_{3d}(r)$  и  $I_{3e}(r)$ , которые будут использоваться в настоящей работе. Для удобства записи введено следующее обозначение:  $d_{ij}$  — расстояние между центрами частиц  $i$  и  $j$ ; для бидисперсной системы величина  $d_{ij}$  может принимать три различных значения:  $\sigma_s$ ,  $\sigma_l$  и  $\sigma_{sl} = (\sigma_s + \sigma_l)/2$ . Таким образом, парциальные ПФР для случая отсутствия внешнего магнитного поля в ограничении слагаемыми порядка  $\rho\lambda_{\gamma\epsilon}^2$  имеют вид [36]

$$g_{ss}(l)(r) = \left[ I_{2a}(r) + \lambda_{ss}^2 \sigma_{s(l)}^6 I_{2c}(r) \right]_{d_{12}=\sigma_{s(l)}} + \\ + \rho x_{s(l)} \left[ I_{3a}(r) + \lambda_{ss}^2 \sigma_{s(l)}^6 (I_{3d}(r) + 2I_{3e}(r)) \right]_{d_{ij}=\sigma_{s(l)}} + \\ + \rho x_{l(s)} \left[ I_{3a}(r) + \lambda_{ss}^2 \sigma_{s(l)}^6 I_{3d}(r) + \right. \\ \left. + 2\lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{3e}(r) \right]_{d_{12}=\sigma_{s(l)}, d_{13}=d_{23}=\sigma_{sl}}, \quad (23)$$

$$g_{sl}(r) = \left[ I_{2a}(r) + \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{2c}(r) \right]_{d_{12}=\sigma_{sl}} + \\ + \rho x_s \left[ I_{3a}(r) + \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{3d}(r) + \right. \\ \left. + \lambda_{ss}^2 \sigma_s^6 I_{3e}(r) \right]_{d_{12}=d_{23}=\sigma_{sl}, d_{13}=\sigma_s} + \\ + \rho x_l \left[ I_{3a}(r) + \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{3d}(r) + \right. \\ \left. + \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{3e}(r) \right]_{d_{12}=d_{13}=\sigma_{sl}, d_{23}=\sigma_l} + \\ + \rho x_s \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 \left[ I_{3e}(r) \right]_{d_{12}=d_{13}=\sigma_{sl}, d_{23}=\sigma_s} + \\ + \rho x_l \lambda_{ll}^2 \sigma_l^6 \left[ I_{3e}(r) \right]_{d_{12}=d_{23}=\sigma_{sl}, d_{13}=\sigma_l}. \quad (24)$$

### 3.2. ПФР во внешнем магнитном поле

Во внешнем магнитном поле ПФР зависит не только от  $r$ , но и от угла  $\theta = \theta_{12}$  между радиус-вектором  $\mathbf{r}$ , соединяющим центры частиц 1 и 2, и направлением магнитного поля  $\mathbf{H}$  (осью  $z$ ). Соответственно, СФ также становится функцией компонент волнового вектора  $\mathbf{q} = (q_{\perp}, q_{\parallel})$ , перпендикулярной и параллельной направлению внешнего магнитного поля. Изучение анизотропии ПФР в поле для монодисперсной феррожидкости проведено в работах [32, 33], где подробно изложена процедура усреднения диаграмм по ориентациям магнитного момента  $\langle \dots \rangle_i$  и положению третьей частицы  $d\mathbf{r}_3$ . В случае присутствия поля в ПФР появляются вклады, линейные по  $\lambda_{\gamma\epsilon}$ , поскольку диаграммы  $I_{2b}$ ,  $I_{3b}$  и  $I_{3c}$  на рис. 1 становятся ненулевыми. Для феррожидкостей с  $\lambda_{\gamma\epsilon} \lesssim 1$  эти слагаемые в основном определяют анизотропию ПФР в поле. Данная работа ограничивается вычислением для бидисперсной системы в магнитном поле двух- и трехчастичных диаграмм  $I_{2b}(r, \theta)$ ,  $I_{3b}(r, \theta)$  и  $I_{3c}(r, \theta)$ , линейных по  $\lambda_{\gamma\epsilon}$ , и двухчастичной диаграммы  $I_{2c}(r, \theta)$ , квадратичной по  $\lambda_{\gamma\epsilon}^2$ .

Первый шаг при вычислении перечисленных выше диаграмм — усреднение по ориентациям магнитных моментов феррочастиц:

$$\left\langle -\frac{\beta u_{ij}^d}{\lambda_{ij}} \right\rangle_{ij} = \left( \frac{d_{ij}}{r_{ij}} \right)^3 2L(\alpha_i)L(\alpha_j)P_2(\cos \theta_{ij}), \quad (25)$$

**Таблица 1.** Коэффициенты  $I_{kl}(r)$  в разложении ПФР в отсутствие внешнего магнитного поля [36]. Каждый коэффициент равен нулю в области  $r < d_{12}$

| Коэффициент | Область                           | Формула  |
|-------------|-----------------------------------|--|
| $I_{2a}(r)$ | $r \geq d_{12}$                   | 1  |
| $I_{2c}(r)$ | $r \geq d_{12}$                   | $\frac{1}{3r^6}$   |
| $I_{3a}(r)$ | $d_{12} \leq r < d_{13} + d_{23}$ | $\frac{\pi}{6} \left[ \frac{1}{2}r^3 - 3r(d_{13}^2 + d_{23}^2) + 4(d_{13}^3 + d_{23}^3) - \frac{3}{2r}(d_{13}^2 - d_{23}^2)^2 \right]$   |
|             | $r \geq d_{13} + d_{23}$          | 0  |
| $I_{3d}(r)$ | $r \geq d_{12}$                   | $I_{3a}(r)I_{2c}(r)$   |
| $I_{3e}(r)$ | $d_{12} \leq r < d_{13} + d_{23}$ | $\frac{\pi(r + d_{23} - d_{13})^2}{36rd_{13}^4(r + d_{23})^3} [3r^3 + r^2(3d_{23} - 2d_{13}) - r(8d_{13}d_{23} + 3d_{23}^2 + d_{13}^2) - 6d_{13}d_{23}^2 - 3d_{13}^2d_{23} - 3d_{23}^3]$ |
|             | $r \geq d_{13} + d_{23}$          | $-\frac{4\pi}{9} \frac{d_{23}^3}{(r^2 - d_{23}^2)^3}$  |

$$\left\langle \frac{1}{2} \left( -\frac{\beta u_{ij}^d}{\lambda_{ij}} \right)^2 \right\rangle_{ij} = \left( \frac{d_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \times$$

$$\times \left[ \frac{36}{35} L_3(\alpha_i) L_3(\alpha_j) P_4(\cos \theta_{ij}) + \left( \frac{L(\alpha_i) L_3(\alpha_j)}{\alpha_i} + \frac{L(\alpha_j) L_3(\alpha_i)}{\alpha_j} + \frac{4}{7} L_3(\alpha_i) L_3(\alpha_j) \right) P_2(\cos \theta_{ij}) + \frac{L(\alpha_i) L_3(\alpha_j)}{2\alpha_i} + \frac{L(\alpha_j) L_3(\alpha_i)}{2\alpha_j} - \frac{1}{10} L_3(\alpha_i) L_3(\alpha_j) + \frac{9L(\alpha_i)L(\alpha_j)}{2\alpha_i\alpha_j} - \frac{L(\alpha_i)}{\alpha_i} - \frac{L(\alpha_j)}{\alpha_j} + \frac{1}{2} \right], \quad (26)$$

где  $L(\alpha) = \text{cth} \alpha - 1/\alpha$  — функция Ланжевена,  $L_3(\alpha) = 1 - 3L(\alpha)/\alpha$ ,  $P_2(z) = (3z^2 - 1)/2$  — второй полином Лежандра,  $P_4(z) = (35z^4 - 30z^2 + 3)/8$  — четвертый полином Лежандра;  $\theta_{ij}$  — угол между радиус-вектором  $\mathbf{r}_{ij}$ , соединяющим центры частиц  $i$  и  $j$ , и направлением магнитного поля  $\mathbf{H}$  (осью  $z$ ).

Следующим шагом является усреднение по положению третьей частицы  $d\mathbf{r}_3$ . Множитель  $f^{hs}(ij) + 1$  в интеграле (18) ограничивает область интегрирования  $r_{ij} \geq d_{ij}$ . В свою очередь, множитель  $f^{hs}(ij)$  в (17) и (18) означает, что центр частицы  $i$  должен располагаться внутри исключенного объема со стороны частицы  $j$ . Последовательность интегрирова-

ний проводится в новой системе координат, в которой ось  $z'$  направлена вдоль радиус-вектора  $\mathbf{r}$ , соединяющего центры частиц 1 и 2. Результаты усреднения приведены в табл. 2.

Принимая во внимание, что вклад в  $g_{ss(l)}(r, \theta)$  дают диаграммы, у которых частицы 1 и 2 принадлежат мелкой (крупной) фракции, а  $g_{sl}(r, \theta)$  учитывает все диаграммы, в которых частицы 1 и 2 принадлежат разным фракциям, приходим к аналитическому выражению для парциальных ПФР во внешнем магнитном поле:

$$g_{ss(l)}(r, \theta) = \left\{ g_{ss(l)}(r) - \lambda_{ss(l)}^2 \sigma_{s(l)}^6 [I_{2c}(r) - I_{2c}(r, \theta)] \right\} + \lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 I_{2b}(r, \theta) + \rho x_{s(l)} \lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 \times [I_{3b}(r, \theta) + 2I_{3c}(r, \theta)] + \rho x_{l(s)} \left[ \lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 I_{3b}(r, \theta) + 2\lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{3c}(r, \theta) \right], \quad (27)$$

$$g_{sl}(r, \theta) = \left\{ g_{sl}(r) - \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 [I_{2c}(r) - I_{2c}(r, \theta)] \right\} + \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{2b}(r, \theta) + \rho x_s \left[ \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 (I_{3b}(r, \theta) + I_{3c}(r, \theta)) + \lambda_{ss} \sigma_s^3 I_{3c}(r, \theta) \right] + \rho x_l \left[ \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 (I_{3b}(r, \theta) + I_{3c}(r, \theta)) + \lambda_{ll} \sigma_l^3 I_{3c}(r, \theta) \right]. \quad (28)$$

**Таблица 2.** Коэффициенты  $I_{2b}(r, \theta)$ ,  $I_{2c}(r, \theta)$ ,  $I_{3b}(r, \theta)$  и  $I_{3c}(r, \theta)$  в разложении ПФР во внешнем магнитном поле. Каждый коэффициент равен нулю в области  $r < d_{12}$

| Коэффициент         | Область                           | Формула  |
|---------------------|-----------------------------------|--|
| $I_{2b}(r, \theta)$ | $r \geq d_{12}$                   | $\frac{2}{r^3} L(\alpha_1) L(\alpha_2) P_2(\cos \theta)$   |
| $I_{2c}(r, \theta)$ | $r \geq d_{12}$                   | $\left\langle \frac{1}{2d_{12}^6} \left( \frac{-\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right)^2 \right\rangle_{12}$<br>(формула (26))                                      |
| $I_{3b}(r, \theta)$ | $r \geq d_{12}$                   | $I_{2b}(r, \theta) I_{3a}(r)$  |
| $I_{3c}(r, \theta)$ | $d_{12} \leq r < d_{13} + d_{23}$ | $\frac{\pi}{12r^3 d_{13}^3} (r^2 - d_{13}^2 - d_{23}^2 - 4d_{13}d_{23}) \times$<br>$\times (r^2 - [d_{13} - d_{23}]^2)^2 L(\alpha_1) L(\alpha_3) P_2(\cos \theta)$ |
|                     | $r \geq d_{13} + d_{23}$          | $-\frac{8\pi d_{23}^3}{3r^3} L(\alpha_1) L(\alpha_3) P_2(\cos \theta)$   |

Функции  $g_{ss(l)}(r)$  и  $g_{sl}(r)$  определены выражениями (23), (24). В фигурных скобках в выражениях (27) и (28) исключен вклад в ПФР от диаграммы  $I_{2c}(r)$ , не учитывающий влияния поля, и явно включен вклад от диаграммы  $I_{2c}(r, \theta)$ , учитывающий это влияние.

В формуле (27) во всех слагаемых  $I_{kl}(r, \theta)$  расстояние между частицами 1 и 2 и значение параметра Ланжевена для частиц 1 и 2 определяются следующим образом:  $d_{12} = \sigma_{s(l)}$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_{s(l)}$ . В функциях  $\rho x_{s(l)} \lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 I_{3b}(r, \theta)$  и  $2\rho x_{s(l)} \lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 I_{3c}(r, \theta)$ , описывающих трехчастичные взаимодействия, параметры, характеризующие расстояния между частицами и интенсивность взаимодействия частицы 3 с внешним магнитным полем, принимают значения  $d_{13} = d_{23} = \sigma_{s(l)}$ ,  $\alpha_3 = \alpha_{s(l)}$ . В функциях  $\rho x_{l(s)} \lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 I_{3b}(r, \theta)$  и  $2\rho x_{l(s)} \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{3c}(r, \theta)$  параметры равны  $d_{13} = d_{23} = \sigma_{sl}$ ,  $\alpha_3 = \alpha_{l(s)}$ .

В формуле (28) во всех слагаемых  $I_{kl}(r, \theta)$  расстояние  $d_{12} = \sigma_{sl}$ . Функции  $I_{2c}(r, \theta)$  и  $I_{2b}(r, \theta)$ , описывающие двухчастичные взаимодействия, вычисляются со следующими значениями параметров:  $\alpha_1 = \alpha_s$ ,  $\alpha_2 = \alpha_l$ . Для расчета слагаемых, определяющих трехчастичные корреляции, использовались следующие параметры:

$$d_{13} = \sigma_s, \quad d_{23} = \sigma_{sl}, \quad \alpha_1 = \alpha_s,$$

$$\alpha_2 = \alpha_l, \quad \alpha_3 = \alpha_s$$

для  $\rho x_s \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{3b}(r, \theta)$  и  $\rho x_s \lambda_{ss} \sigma_s^3 I_{3c}(r, \theta)$ ;

$$d_{13} = \sigma_{sl}, \quad d_{23} = \sigma_l, \quad \alpha_1 = \alpha_s, \quad \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_l$$

для  $\rho x_l \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{3b}(r, \theta)$  и  $\rho x_l \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{3c}(r, \theta)$ ;

$$d_{13} = \sigma_{sl}, \quad d_{23} = \sigma_s, \quad \alpha_1 = \alpha_l, \quad \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_s$$

для  $\rho x_s \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{3c}(r, \theta)$  и

$$d_{13} = \sigma_l, \quad d_{23} = \sigma_{sl}, \quad \alpha_1 = \alpha_l,$$

$$\alpha_2 = \alpha_s, \quad \alpha_3 = \alpha_l$$

для  $\rho x_l \lambda_{ll} \sigma_l^3 I_{3c}(r, \theta)$ .

#### 4. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Компьютерное моделирование проводилось методом Монте-Карло (МК) для канонического ( $NVT$ ) ансамбля [42, 43]. Ячейка моделирования имела кубическую форму с объемом  $V = L^3$ , к ней были применены периодические граничные условия. Дальнедействующие дипольные взаимодействия учитывались при помощи суммирования Эвальда с граничными условиями для металла [42, 43]. Для каждого случая начальная конфигурация содержала  $N_s = 1372$  частиц мелкой фракции, размещенных на ГЦК-решетке при заданной объемной концентрации  $\varphi_s$ . Число  $N_l$  частиц крупной фракции выбиралось в соответствии с определенной объемной концентрацией  $\varphi_l$ . Крупные частицы размещались случайно; в случае возникновения пересечений частиц конфигурация отвергалась, и процедура расстановки крупных частиц повторялась. Один МК-цикл содержал трансляционные или ориентационные перемещения

$N = N_s + N_l$  случайно выбранных частиц. Параметры максимальных трансляционных и ориентационных сдвигов были выбраны так, чтобы коэффициенты принятия конфигураций были соответственно 30% и 50%. В каждом случае система приводилась в состояние равновесия  $10^5$  МК-циклами; результаты определялись в течение  $10^6$  МК-циклов. ПФР измерялась стандартными методами [42, 43]. Парциальные СФ вычислялись без использования прямого преобразования Фурье ПФР по следующей формуле:

$$S_{\gamma\epsilon}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_\gamma(\mathbf{q}) \rho_\epsilon(-\mathbf{q}) \rangle, \quad (29)$$

где  $\rho_\gamma(\mathbf{q})$  — фурье-компонента концентрации частиц типа  $\gamma$ , определяемая соотношением

$$\rho_\gamma(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^{N_\gamma} \exp[-i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q})], \quad (30)$$

в котором волновой вектор согласован с периодическими граничными условиями и задается формулой

$$\mathbf{q} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Угловые скобки в (29) означают усреднение по ансамблю. Во внешнем магнитном поле волновые векторы рассматривались либо параллельными ( $\mathbf{q}_{\parallel}$ ) либо перпендикулярными ( $\mathbf{q}_{\perp}$ ) направлению поля. СФ для волновых векторов  $|\mathbf{q}_{\perp}|$  усреднялся.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ

В данном разделе приводятся результаты для пяти моделей феррожидкости, имеющих разный дисперсный состав, но общую объемную концентрацию  $\varphi = 0.1$ . Основные характеристики систем приведены в табл. 3. Влияние внешнего магнитного поля на ПФР и СФ будет представлено для двух направлений: параллельного ( $g(r, 0)$ ,  $S(q_{\parallel}) = S(q_{\perp} = 0, q_{\parallel})$ ) и перпендикулярного ( $g(r, \pi/2)$ ,  $S(q_{\perp}) = S(q_{\perp}, q_{\parallel} = 0)$ ) внешнему магнитному полю  $\mathbf{H}$ .

### 5.1. Парная функция распределения

На рис. 2, 3 представлены теоретические парциальные ПФР (27), (28) для системы М2 при различных напряженностях внешнего магнитного поля ( $\alpha_s = 0, 1, 2, 5$ ) в направлениях, параллельном ( $\theta = 0$ , рис. 2) и перпендикулярном ( $\theta = \pi/2$ , рис. 3) внешнему магнитному полю. В нулевом поле ( $\alpha_s = \alpha_l = 0$ ) корреляции в обоих направлениях

эквивалентны (рис. 2а идентичен рис. 3а); в области контакта частиц ( $r \approx d_{12}$ ) парциальные ПФР демонстрируют короткодействующие притягивающие межчастичные корреляции. Увеличение магнитного поля приводит к значительному увеличению притягивающих корреляций в направлении, параллельном внешнему магнитному полю (рис. 2б–г) и уменьшению притягивающих взаимодействий в перпендикулярном направлении (рис. 3б, в). В сильном магнитном поле ( $\alpha_s = 5$ , рис. 3г) в перпендикулярном направлении преобладают отталкивающие корреляции в области контакта ( $r \approx d_{12}$ ), где значение парциальных ПФР меньше единицы. С ростом внешнего магнитного поля значение функций  $g_{\gamma\epsilon}(r, 0)$  при  $r \approx d_{12}$  возрастает за счет усиления корреляций типа голова–хвост между магнитными моментами частиц в направлении поля, в то время как значение функций  $g_{\gamma\epsilon}(r, \pi/2)$  при  $r \approx d_{12}$  уменьшается из-за увеличения отталкивающего межчастичного взаимодействия типа бок-о-бок между параллельными направлениями магнитных моментов феррочастиц. Заметим, что в параллельном полю направлении всегда справедливо соотношение

$$g_{ss}(r \approx d_{12}, 0) < g_{sl}(r \approx d_{12}, 0) < g_{ll}(r \approx d_{12}, 0).$$

Это означает, что притяжение значительнее между крупными частицами. В перпендикулярном полю направлении, уже в умеренных полях ( $\alpha_s = 2$ ), наблюдается обратная ситуация:

$$g_{ss}(r \approx d_{12}, \pi/2) > g_{sl}(r \approx d_{12}, \pi/2) > g_{ll}(r \approx d_{12}, \pi/2).$$

Такое поведение объясняется тем, что крупные частицы более чувствительны к внешнему полю и уже в умеренных полях имеют направление магнитных моментов, близкое к расположению бок-о-бок, что приводит к резкому уменьшению притягивающих взаимодействий в направлении перпендикулярном полю.

На рис. 4, 5 показано сравнение общей ПФР (7), определенной теоретически, с результатами компьютерного моделирования для  $g(r, 0)$  и  $g(r, \pi/2)$  для систем М1 и М4 (рис. 4) и М2 и М5 (рис. 5). Теория отлично согласуется с данными компьютерного моделирования. В отсутствие внешнего магнитного поля структура ПФР характеризуется двумя ярко выраженными пиками в областях  $r \approx \sigma_s$  и  $r \approx \sigma_{sl}$ . Увеличение  $\varphi_l$  (рис. 4а сравнивается с рис. 5а, рис. 4в — с рис. 5в) при неизменной общей объемной концентрации  $\varphi$  приводит к небольшому уменьшению притягивающих корреляций в области  $r \approx \sigma_s$  и к значительному росту притягивающих корреляций в области  $r \approx \sigma_{sl}$ . Изменение размера крупных частиц



Таблица 3. Характеристики исследуемых моделей феррожидкости

| Модель | Характеристика      |             |             |                |                |                |       |       |                 |
|--------|---------------------|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|-------|-------|-----------------|
|        | $\sigma_l/\sigma_s$ | $\varphi_s$ | $\varphi_l$ | $\lambda_{ss}$ | $\lambda_{sl}$ | $\lambda_{ll}$ | $N_s$ | $N_l$ | $L/\sigma_{ss}$ |
| М1     | 1.25                | 0.09        | 0.01        | 0.77           | 1.06           | 1.51           | 1372  | 78    | 19.984724       |
| М2     | 1.25                | 0.08        | 0.02        | 0.77           | 1.06           | 1.51           | 1372  | 176   | 20.786911       |
| М3     | —                   | 0.10        | 0.00        | 0.77           | —              | —              | 1372  | —     | 19.295273       |
| М4     | 1.50                | 0.09        | 0.01        | 0.77           | 1.34           | 2.61           | 1372  | 45    | 19.984180       |
| М5     | 1.50                | 0.08        | 0.02        | 0.77           | 1.34           | 2.61           | 1372  | 102   | 20.786964       |

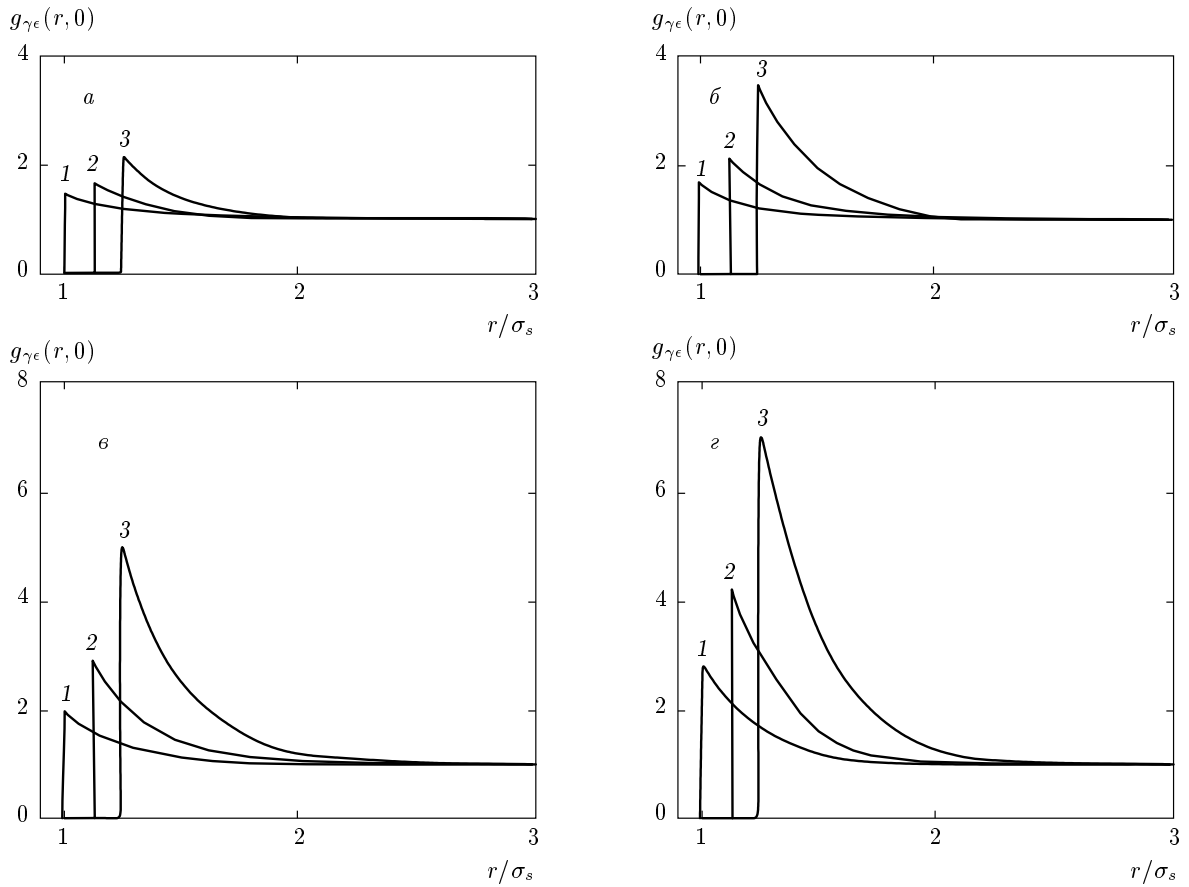


Рис. 2. Теоретические парциальные ПФР (27), (28) для системы М2 при различных напряженностях внешнего магнитного поля ( $\alpha_s = 0$  (а), 1 (б), 2 (в), 5 (г)) в параллельном полю направлении ( $\theta = 0$ ). Кривые: 1 —  $g_{ss}(r, 0)$ ; 2 —  $g_{sl}(r, 0)$ ; 3 —  $g_{ll}(r, 0)$

при неизменных объемных концентрациях  $\varphi_s$  и  $\varphi_l$  (рис. 4а сравнивается с рис. 4в, рис. 5а — с рис. 5в) влечет небольшой рост притягивающих корреляций в области  $r \approx \sigma_s$ . Во внешнем магнитном поле в направлении, параллельном полю, изменение дисперсного состава качественно подобно отражается на по-

ведении ПФР, однако эти изменения гораздо значительнее. Кроме того, при высокой концентрации крупных частиц,  $\varphi_l = 0.02$  (рис. 5б,г), в структуре ПФР появляется слабовыраженный третий пик в области  $r \approx \sigma_l$ . При  $\alpha_s = 5$  в перпендикулярном полю направлении в ПФР наблюдаются отталкивающие

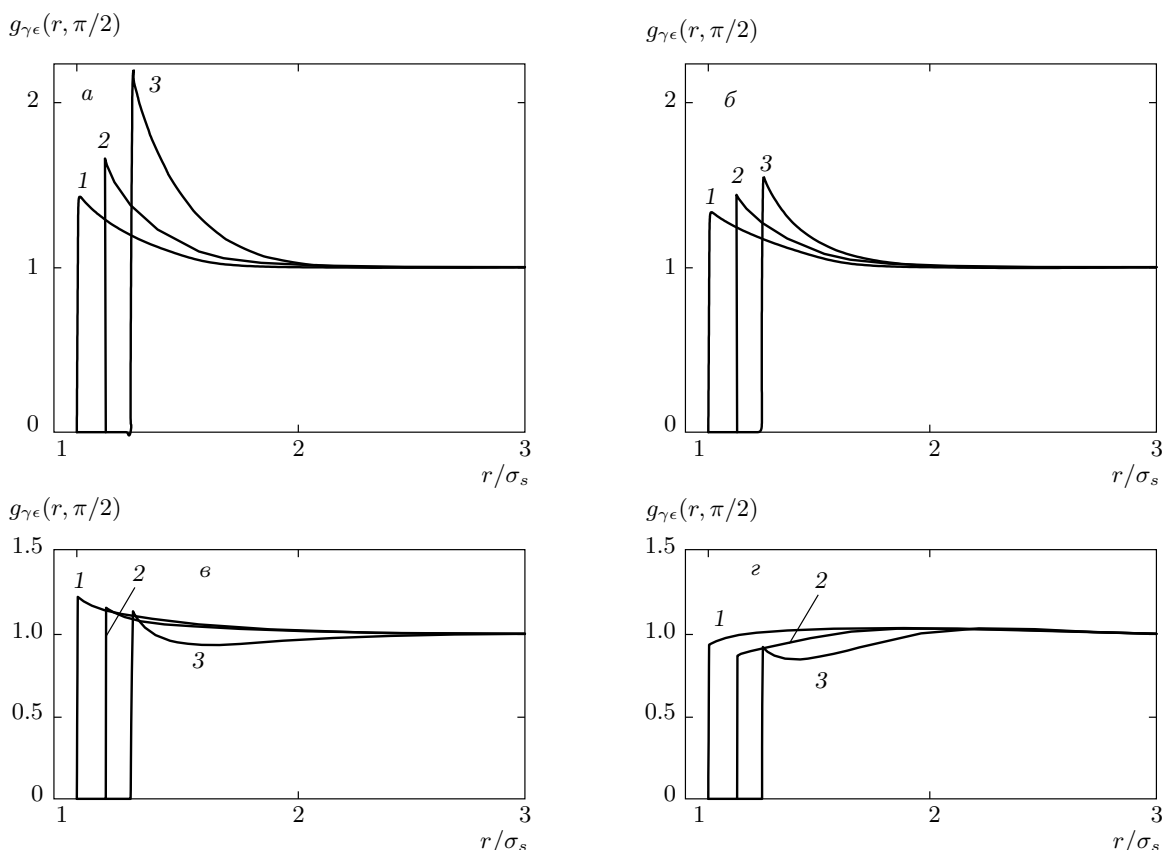


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но в перпендикулярном полю направлении ( $\theta = \pi/2$ )

корреляции, и при изменении дисперсного состава системы происходит только горизонтальный сдвиг положения пика в области  $r \approx \sigma_{sl}$ .

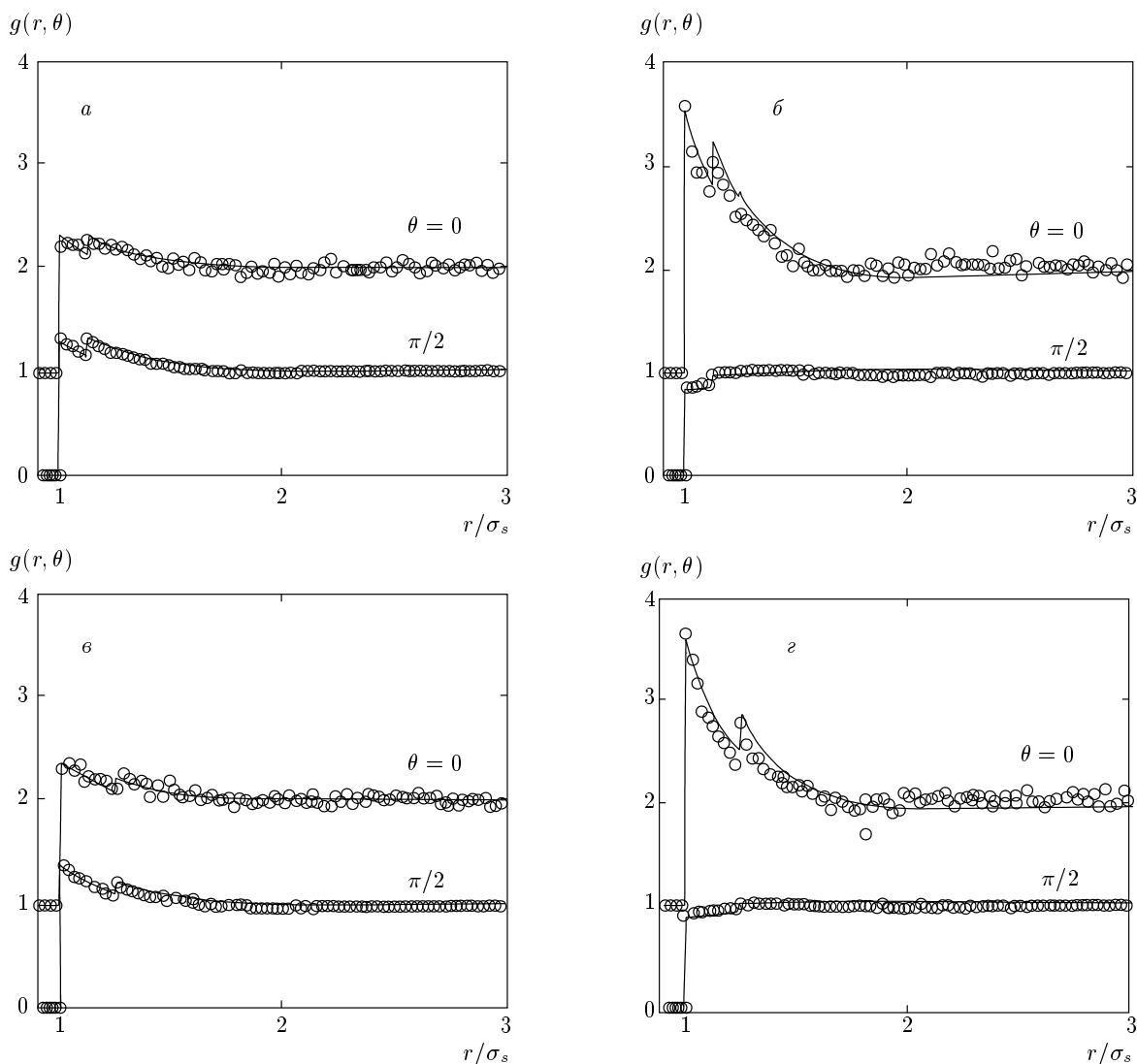
### 5.2. Структурный фактор

Влияние полидисперсности на СФ в отсутствие поля в умеренных и сильных полях продемонстрировано на рис. 6. Сравнивались модели М3 и М5. Теория отлично согласуется с данными компьютерного моделирования в области волновых векторов  $q\sigma_s \gtrsim 3$ . В пределе малых волновых векторов построенная теория не может адекватно описать поведение СФ. Это связано с тем, что рассеяние здесь определяется в основном большими длинами волн и очень чувствительно к зависимости ПФР от межчастичного расстояния на масштабах, значительно превышающих размер частиц. Корректное описание СФ в этой области требует вычисления многочастичных диаграмм для парциальных ПФР. В данном разделе будут представлены основные закономерности для первого максимума СФ, наиболее легко подда-

ющегося экспериментальному изучению. Волновые векторы, соответствующие первому максимуму СФ, определяют рассеяние на масштабах, близких к контакту пары частиц.

При  $\alpha_s = \alpha_l = 0$  (рис. 6а) появление полидисперсности в системе приводит к незначительному смещению влево первого максимума СФ. Этот сдвиг обусловлен тем, что в системе появляются крупные частицы и среднее расстояние между центрами в каждой паре феррочастиц, являющейся центром рассеяния, становится больше. Естественно, что при этом увеличивается характерное значение длины волны рассеяния и уменьшается значение волнового вектора  $q$ , при котором СФ является максимальным.

Во внешнем магнитном поле, в направлении параллельном полю (рис. 6б, в, сплошные кривые), появление полидисперсности в системе приводит к более выраженному сдвигу влево первого максимума СФ. Кроме того, наблюдается смещение первого максимума СФ вниз. Уменьшение значения максимума СФ связано с тем, что появление крупных частиц в системе, при постоянной общей объемной



**Рис. 4.** Сравнение общей ПФР (7), определенной теоретически (сплошные линии), с результатами компьютерного моделирования (точки) в параллельном ( $g(r, 0)$ ) и перпендикулярном ( $g(r, \pi/2)$ ) полю направлениях для систем М1 ( $a, б$ ) и М4 ( $в, г$ ):  $a, в - \alpha_s = \alpha_l = 0$ ;  $б, г - \alpha_s = 5$ . Функция  $g(r, 0)$  сдвинута на единицу вверх для наглядности

концентрации  $\varphi$  частиц, приводит к уменьшению общего количества частиц. Следовательно, уменьшается количество пар, рассеивающих на данной длине волны. В сильных полях, в параллельном полю направлении (рис. 6в, сплошные кривые), изменение положения первого максимума СФ проявляется значительно.

В перпендикулярном полю направлении (рис. 6, штриховые кривые) полидисперсность не вызывает больших изменений в поведении СФ. Это связано с тем, что межчастичное отталкивающее взаимодействие бок-о-бок не способствует сближению частиц на расстояния порядка размера частиц. Следо-

вательно, пар, рассеивающих на таком расстоянии, мало, а незначительное уменьшение общего количества частиц в системе за счет появления крупных частиц (при неизменной общей объемной концентрации) не приводит к существенному изменению количества пар расположенных близко друг к другу.

Парциальные и общий СФ для системы М4 в поле при различных значениях  $\alpha_s = 0, 2, 5$  показаны на рис. 7 в направлении, параллельном внешнему полю, и на рис. 8 в направлении, перпендикулярном полю. Заметим, что в области  $q\sigma_s \gtrsim 2$  наблюдается отличное согласие теории и компьютерного моделирования. Прежде всего обратим внимание на общий

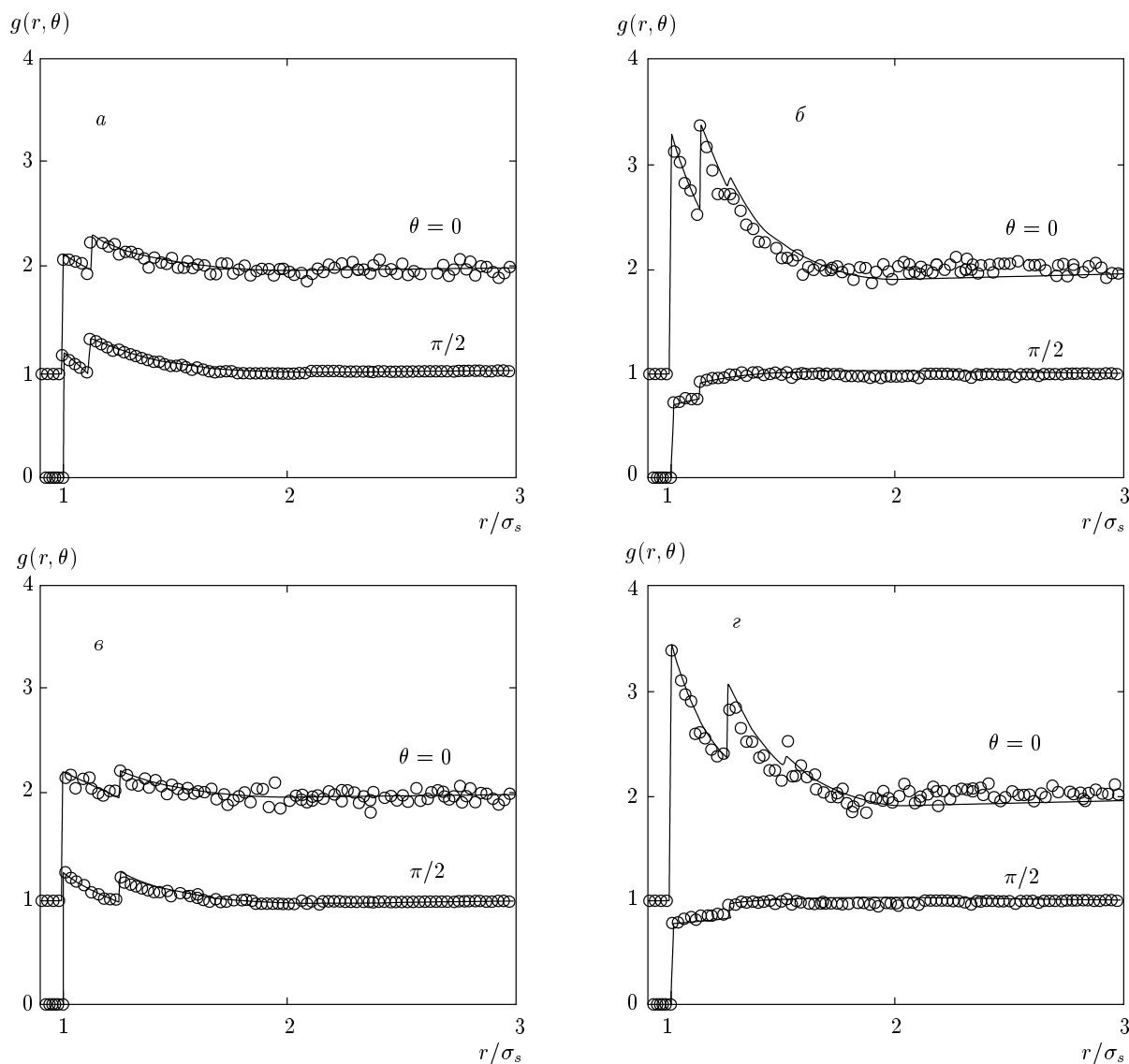
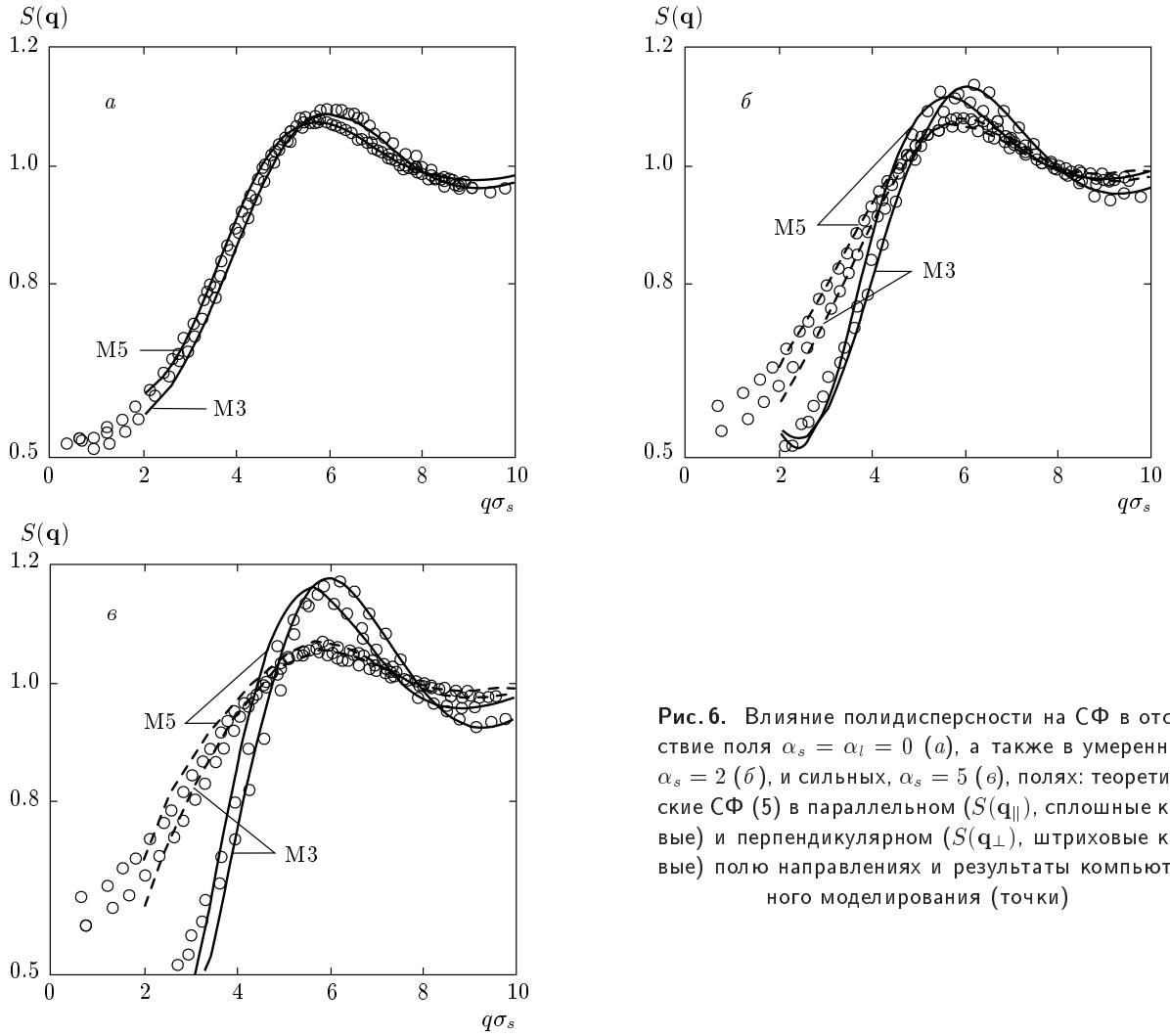


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для систем M2 (а,б) и M5 (в,г)

СФ (рис. 7з и 8з). В параллельном поле направлении (рис. 7з) внешнее магнитное поле способствует увеличению и сужению первого максимума  $S(q_{||})$ . Рост максимума связан с тем, что внешнее магнитное поле усиливает корреляции типа голова–хвост между магнитными моментами ближайших феррочастиц, а ориентирующее воздействие поля выстраивает скоррелированные пары частиц по направлению поля. За счет этого происходит рост количества пар феррочастиц, рассеивающих на этой длине волны в параллельном поле направлении. Положение первого максимума функции  $S(q_{||})$  остается неизменным в поле, поскольку ближайшее расстояние между парой феррочастиц фиксировано потенциалом твердых сфер. Сужение и рост первого максиму-

ма  $S(q_{||})$  в поле соответствует экспериментальным наблюдениям [6, 29, 44–46] и результатам компьютерного и теоретического моделирования монодисперсной феррожидкости [28, 33, 34, 47, 48].

В перпендикулярном поле направлении (рис. 8з) структурный фактор  $S(q_{\perp})$  также чувствителен к внешнему магнитному полю. Первый максимум  $S(q_{\perp})$  расширяется и сдвигается в сторону малых волновых векторов при увеличении внешнего поля. Аналогичное поведение хорошо заметно в экспериментальных работах [6, 29, 44–46] и соответствует данным компьютерного и теоретического моделирования монодисперсной феррожидкости [28, 33, 34, 47, 48]. Сдвиг положения первого максимума обусловлен тем, что магнитные моменты фер-

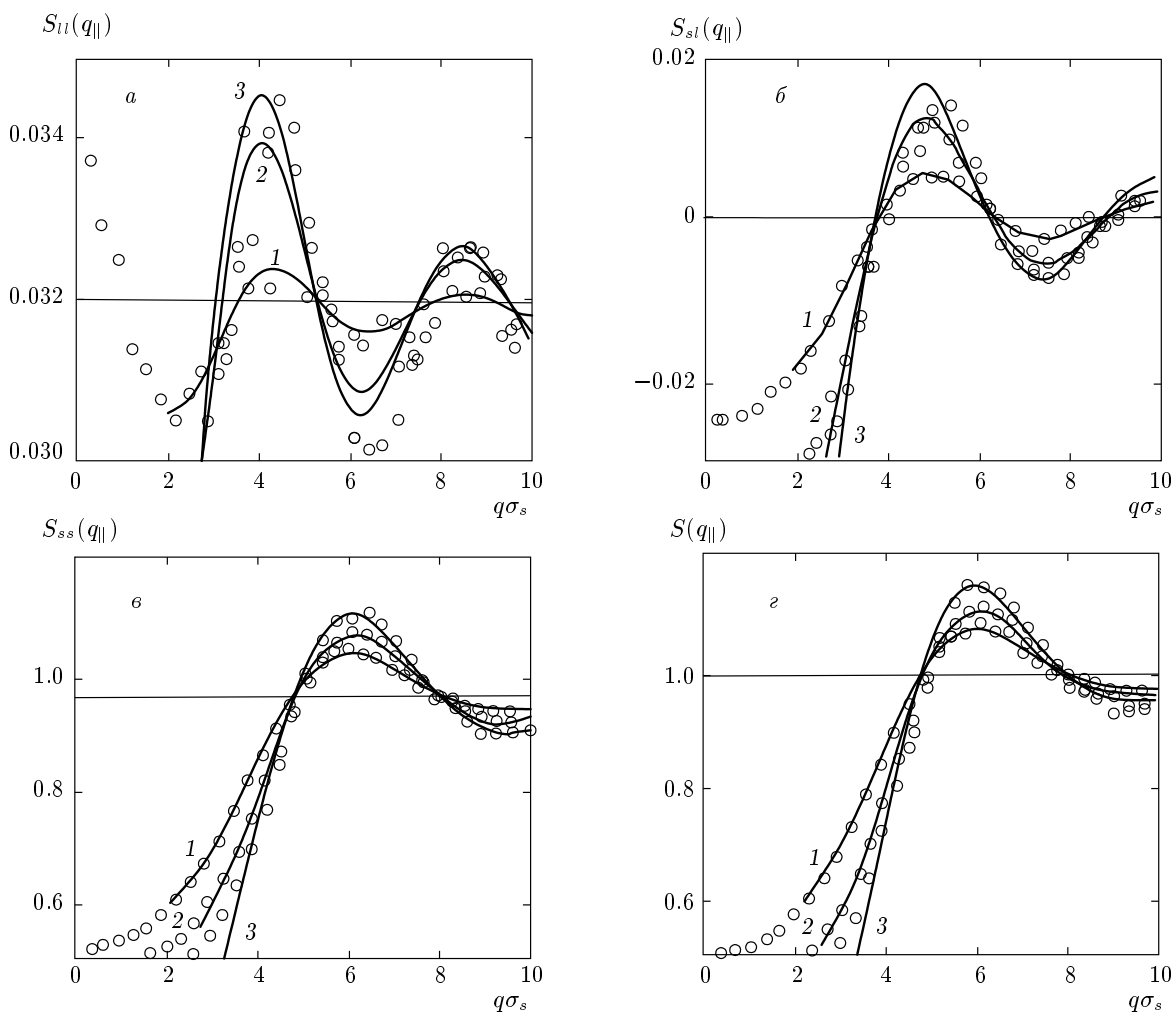


**Рис. 6.** Влияние полидисперсности на СФ в отсутствие поля  $\alpha_s = \alpha_l = 0$  (а), а также в умеренных,  $\alpha_s = 2$  (б), и сильных,  $\alpha_s = 5$  (в), полях: теоретические СФ (5) в параллельном ( $S(q_{\parallel})$ , сплошные кривые) и перпендикулярном ( $S(q_{\perp})$ , штриховые кривые) полю направлениях и результаты компьютерного моделирования (точки)

рочастиц выстраиваются в направлении внешнего магнитного поля, следовательно, в перпендикулярном полю направлении возникают отталкивающие конфигурации типа бок-о-бок, и среднее расстояние между частицами в этом направлении увеличивается. Другая интересная зависимость  $S(q_{\perp})$  от поля связана с уменьшением значения первого максимума в направлении, перпендикулярном полю. Последняя тенденция свидетельствует о том, что в перпендикулярном полю направлении притягивающие и отталкивающие межчастичные корреляции взаимно компенсируют друг друга.

Различия в положениях первого максимума парциальных СФ (рис. 7а–в, 8а–в) связаны с нормировкой оси абсцисс  $q\sigma_s$ . С ростом внешнего поля для парциальных СФ наблюдаются те же тенденции, что и для общего структурного фактора:

в параллельном полю направлении значение первого максимума возрастает, при этом его положение остается неизменным; в перпендикулярном полю направлении происходят расширение и сдвиг влево первого максимума. В поле отклонения величины  $S_{ll}(q_{\perp})$  (рис. 8а) от асимптотического поведения (горизонтальная прямая) становятся незначительными, поэтому зависимость  $S_{ll}(q_{\perp})$  характеризуется поведением, близким к поведению идеального газа невзаимодействующих частиц. Необходимо отметить, что в поле, в области малых волновых векторов, кривая  $S_{ll}(q_{\perp})$  имеет отрицательный наклон. Такое поведение кардинально отличается от поведения кривых  $S_{ss}(q_{\perp})$ ,  $S_{sl}(q_{\perp})$  и  $S(q_{\perp})$ . Отрицательный наклон СФ в области малых волновых векторов при низких концентрациях частиц, в сильных полях и при умеренных интенсивностях меж-



**Рис. 7.** Парциальные и общий СФ для системы М4 в направлении, параллельном внешнему полю, при  $\alpha_s = \alpha_l = 0$  (кривая 1),  $\alpha_s = 2$  (2) и  $\alpha_s = 5$  (3). Кривые — теоретические результаты, точки — данные компьютерного моделирования, горизонтальная прямая — асимптотическое значение СФ при  $q \rightarrow \infty$  (0.968 для  $S_{ss}(\mathbf{q})$ , 0.032 для  $S_{ii}(\mathbf{q})$ , 0 для  $S_{si}(\mathbf{q})$ , 1.0 для  $S(\mathbf{q})$ )

частичного диполь-дипольного взаимодействия изучался ранее [28, 33, 48]. В работе [48] был сделан вывод о том, что такое поведение СФ связано с дальнедействующими корреляциями в направлении, перпендикулярном полю. В работе [33] было продемонстрировано, что отрицательный наклон СФ связан с тем, что ориентированные по направлению внешнего магнитного поля магнитные моменты частиц флуктуируют, отклоняясь от наиболее энергетически выгодного расположения.

### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье приведены результаты вычисления ПФР феррожидкости во внешнем магнитном поле, которая моделировалась бидисперсной системой дипольных твердых сфер. ПФР представлялась в

виде вириального ряда по концентрации  $\rho$  феррочастиц. Вириальные коэффициенты определялись как ряд по параметру диполь-дипольного взаимодействия  $\lambda_{\gamma\epsilon}$ . Получены аналитические выражения для парциальных ПФР с точностью до  $\rho$  и  $\lambda_{\gamma\epsilon}^2$ . Анизотропная часть ПФР рассчитана во втором вириальном коэффициенте до второго порядка по  $\lambda_{\gamma\epsilon}^2$ , в третьем вириальном коэффициенте в низшем порядке по  $\lambda_{\gamma\epsilon}$  (см. выражения (27), (28)).

Основной результат статьи — структурные характеристики феррожидкости (ПФР и СФ) чувствительны к появлению полидисперсности в системе; внешнее однородное магнитное поле значительно усиливает эффекты, связанные с присутствием полидисперсности.

Анализ анизотропной ПФР в параллельном по-

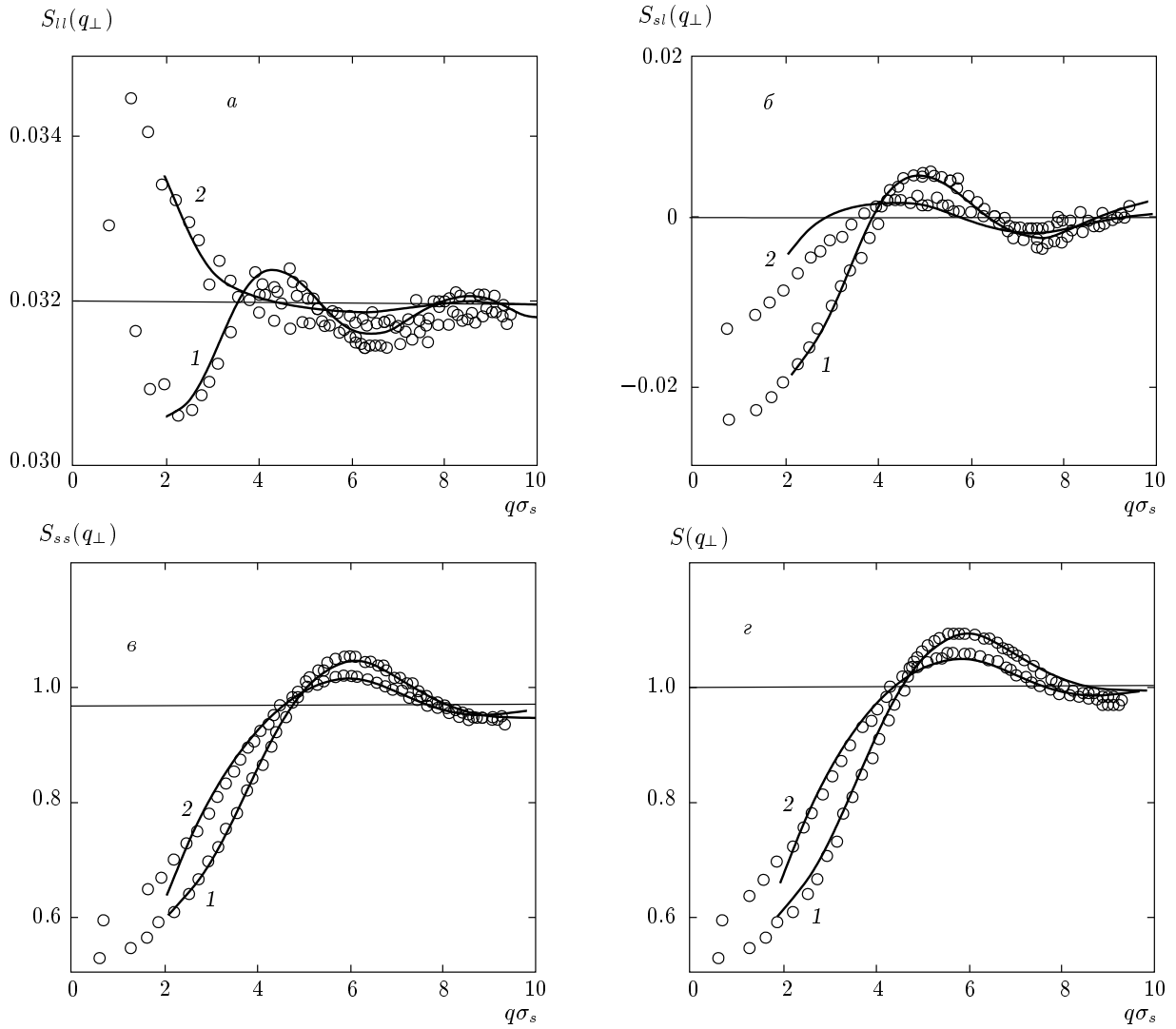


Рис. 8. То же, что на рис. 7, но в направлении, перпендикулярном внешнему полю, при  $\alpha_s = \alpha_l = 0$  (1) и  $\alpha_s = 5$  (2)

лю направлении показал, что изменение дисперсного состава качественно подобно поведению ПФР в отсутствие поля, однако эти изменения гораздо значительнее. В параллельном полю направлении структура ПФР характеризуется двумя ярко выраженными пиками в областях  $r \approx \sigma_s$  и  $r \approx \sigma_{sl}$ . Увеличение концентрации крупных частиц при неизменной общей объемной концентрации приводит к уменьшению притягивающих взаимодействий в области  $r \approx \sigma_s$  и к их росту в области  $r \approx \sigma_{sl}$ . Изменение размера крупных частиц при неизменных объемных концентрациях  $\varphi_s$  и  $\varphi_l$  влечет рост притягивающих корреляций в области  $r \approx \sigma_s$ . При высокой концентрации крупных частиц ( $\varphi_l = 0.02$ ) в структуре ПФР появляется слабовыраженный третий пик в

области  $r \approx \sigma_l$ . В перпендикулярном полю направлении ПФР крайне малочувствительна к дисперсному составу феррожидкости и демонстрирует преобладание отталкивающих взаимодействий в сильных полях. Сравнение теоретической ПФР с результатами компьютерного моделирования методом МК показало отличное согласие данных в слабых, умеренных и сильных полях для различных моделей феррожидкости (см. табл. 3).

Рассчитанная ПФР использовалась для изучения СФ и его анизотропии в магнитном поле. Появление полидисперсности в системе приводит к смещению влево и вниз первого максимума СФ в направлении, параллельном полю. Причиной смещения влево является увеличение среднего расстояния

между центрами в каждой паре феррочастиц при появлении крупных частиц в системе. Уменьшение значения максимума СФ связано с тем, что возникновение крупных частиц в системе при постоянной общей объемной концентрации  $\varphi$  частиц приводит к уменьшению общего количества частиц, следовательно, уменьшается количество пар, рассеивающих на данной длине волны.

В перпендикулярном полю направлении полидисперсность не вызывает значительных изменений в поведении СФ. Проведено сравнение теоретического СФ с результатами компьютерного МК-моделирования. В области волновых векторов  $q\sigma_s \gtrsim 2$  данные отлично согласуются.

Полученные в настоящей статье данные являются основой для интерпретации экспериментальных результатов малоуглового нейтронного рассеяния и определения закономерностей в поведении СФ, его зависимости от фракционного состава феррожидкости и внешнего магнитного поля.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-12063-офи-м, 12-02-31079-мол), а также в рамках проекта № 2.609.2011 и соглашения № 02.А03.21.0006 от 27.08.2013, финансируемых Министерством образования и науки Российской Федерации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Розенцвейг, *Феррогидродинамика*, Мир, Москва (1989).
2. B. Luigjes, D. M. E. Thies-Weesie, A. P. Philipse, and B. H. Ern e, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 245104 (2012).
3. A. F. Pshenichnikov and A. S. Ivanov, *Phys. Rev. E* **86**, 051401 (2012).
4. V. Socoliuc, D. Bica, and L. Vekas, *Magnetohydrodynamics* **47**, 201 (2011).
5. M. V. Avdeev, E. Dubois, G. Meriguet et al., *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 1009 (2009).
6. F. Gazeau, E. Dubois, J. Bacri et al., *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002).
7. A. A. Bozhko, M. T. Kuchukova, and G. F. Putin, *Magnetohydrodynamics* **49**, 161 (2013).
8. C. Magnet, P. Kuzhir, G. Bossis et al., *Phys. Rev. E* **86**, 011404 (2012).
9. А. Ю. Зубарев, *ЖЭТФ* **120**, 94 (2001).
10. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, *ЖЭТФ* **132**, 1160 (2007).
11. E. Minina, E. Novak, and S. Kantorovich, *Magnetohydrodynamics* **49**, 169 (2013).
12. P. I. C. Teixeira, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 195102 (2013).
13. Е. А. Елфимова, А. О. Иванов, А. Ю. Зубарев, *ЖЭТФ* **130**, 1061 (2006).
14. Z. Mate, I. Szalai, D. Boda, and D. Henderson, *Mol. Phys.* **109**, 203 (2011).
15. Е. С. Минина, А. Б. Муратова, Дж. Серда, С. С. Канторович, *ЖЭТФ* **143**, 486 (2013).
16. L. Rovigatti, J. Russo, and F. Sciortino, *Soft Matter* **8**, 6310 (2012).
17. A. F. Pshenichnikov and A. A. Kuznetsov, *Magnetohydrodynamics* **49**, 101 (2013).
18. P. J. Camp and G. N. Patey, *Phys. Rev. E* **62**, 5403 (2000).
19. Т. А. Прокопьева, В. А. Данилов, С. С. Канторович, *ЖЭТФ* **140**, 499 (2011).
20. М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов, *УФН* **180**, 1009 (2010).
21. J. S. Pedersen, *Adv. Colloid Interface Sci.* **70**, 171 (1997).
22. H. Brumberger, *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*, Kluwer Acad. Publ. and Nato ASI, Dordrecht–Boston–London (1993).
23. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, Изд-во иностр. лит., Москва (1961).
24. V. Socoliuc and L. B. Popescu, *J. Magn. Magn. Mater.* **347**, 146 (2013).
25. H. J. M. Hanley, J. C. Rainwater, and M. L. Huber, *Int. J. Thermophys.* **9**, 1041 (1988).
26. А. О. Иванов and О. В. Кuznetsova, *Phys. Rev. E* **64**, 041405 (2001).
27. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, *ЖЭТФ* **143**, 329 (2013).
28. J. P. Huang, Z. W. Wang, and C. Holm, *Phys. Rev. E* **71**, 061203 (2005).
29. A. Wiedenmann, U. Keiderling, M. Meissner et al., *Phys. Rev. B* **77**, 184417 (2008).
30. E. Dubois, R. Przyński, F. Bouée, and V. Cabuil, *Langmuir* **16**, 5617 (2000).



31. E. Ryzhina, S. Kantorovich, J. J. Cerdá et al., *Mol. Phys.* **107**, 571 (2009).
32. Е. А. Елфимова, А. О. Иванов, *ЖЭТФ* **138**, 162 (2010).
33. E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, and P. J. Camp, *J. Chem. Phys.* **136**, 194502 (2012).
34. J. J. Cerdá, E. Elfimova, V. Ballenegger et al., *J. Magn. Mater.* **323**, 1246 (2011).
35. Е. В. Крутикова, Е. А. Елфимова, *Письма в ЭЧАЯ* **8**, 29 (2011).
36. E. Novak, E. Minina, E. Ryzhina et al., *J. Chem. Phys.* **139**, 22 (2013).
37. J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Acad. Press, London (2006).
38. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 1, Мир, Москва (1978).
39. J. E. Mayer and E. Montroll, *J. Chem. Phys.* **9**, 2 (1941).
40. J. de Boer, *Rep. Progr. Phys.* **12**, 305 (1949).
41. E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, and P. J. Camp, *Phys. Rev. E* **136**, 194502 (2012).
42. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
43. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Acad. Press, San Diego (2001).
44. D. J. Cebula, S. W. Charles, and J. Popplewell, *Colloid Polymer Sci.* **259**, 395 (1981).
45. G. Meriguet, F. Cousin, E. Dubois et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 4378 (2006).
46. J. Wagner and B. Fisher, *J. Chem. Phys.* **124**, 114901 (2006).
47. G. Meriguet, M. Jordan, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **121**, 6078 (2004).
48. J. J. Cerdá, E. Elfimova, V. Ballenegger et al., *Phys. Rev. E* **81**, 011501 (2010).