

# МИКРОСТРУКТУРА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ТОНКОГО СЛОЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

*Т. А. Прокопьева<sup>a</sup>, В. А. Данилов<sup>a</sup>, С. С. Канторович<sup>a,b\*</sup>*

<sup>a</sup> *Уральский государственный университет  
620000, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *Universität Stuttgart Pfaffenwaldring  
70569, Stuttgart, Germany*

Поступила в редакцию 10 февраля 2011 г.

С помощью комбинации теоретического анализа и методов компьютерного эксперимента, нами были обнаружены различные конфигурации магнитных однодоменных наночастиц, возникающие в квазидвумерном слое магнитной жидкости при низких температурах. Теоретическое исследование позволило записать точные выражения и асимптоты для энергии каждой из структур в зависимости от их параметров и определить, таким образом, микроструктуру квазидвумерного слоя в основном состоянии как функцию количества частиц, их размеров и других параметров системы. Развитый подход может быть использован для отыскания основного состояния систем с более сложными межчастичными взаимодействиями.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости — системы, состоящие из магнитных частиц, взвешенных в жидких носителях — впервые были синтезированы в 60-х гг. 20-го века. В силу малых размеров (характерный размер порядка 10 нм) частицы вовлечены в интенсивное тепловое хаотическое движение, которое препятствует их слипанию и выпадению в осадок. Каждая магнитная частица обладает собственным магнитным моментом, величина и направление которого определяются внутренней структурой частицы и ее ориентацией в пространстве. Внешнее магнитное поле, оказывая ориентирующее воздействие на частицы, приводит к изменению макроскопических свойств магнитных жидкостей.

Именно уникальное сочетание текучести жидкости и способности ощутимо взаимодействовать с магнитным полем представляет основу их практического применения: магнитожидкостные уплотнители [1], чернила для печати, громкоговорители [2], лечение раковых опухолей методом гипертермии [3, 4], направленный транспорт лекарств [5] и множество других. Для эффективного практического применения магнитных жидкостей необходимо фундаментальное понимание их внутренней структуры. Дан-

ная работа направлена на изучение основного состояния тонкого слоя магнитной жидкости и является логическим продолжением серии работ по исследованию образования структур и влияния магнитных корреляций на микро- и макросвойства систем магнитных наночастиц [6–12].

Необходимо отметить, что теория магнитных жидкостей активно развивалась и развивается уже более 40 лет. В то время как в первых теоретических моделях предполагалось, что феррожидкость — идеальный суперпарамагнитный газ, намагниченность которого подчиняется закону Ланжевена [13, 14], накапливаемый экспериментальный материал по магнитным свойствам ферроколлоидов [15] указывал на наличие в системе интенсивных межчастичных взаимодействий. Попытки непосредственного введения молекулярного поля Вейсса [16] также оказались неравномерными, так как, в отличие от знакопостоянного обменного взаимодействия, нецентральное магнитное диполь-дипольное взаимодействие между частицами может менять характер — с притяжения до отталкивания.

Модификация модели эффективного поля и использование теории возмущений позволили построить модель феррожидкостей с учетом межчастичных взаимодействий [17]. Однако экспериментальные данные по магнитовязким [18–20], магнитоопти-

\*E-mail: sofia@icp.uni-stuttgart.de

ческим [21–24] и диффузионным [25] свойствам явно указывали на внутреннюю анизотропию феррожидкостей во внешнем магнитном поле, которая могла быть вызвана только наличием агрегатов. Наличие агрегатов, безусловно, способно кардинально менять свойства феррожидкостей, но из-за того, что феррочастицы обладают столь малыми размерами, непосредственное наблюдение микроструктур является технически непростой задачей, которая осложняется еще и тем, что жидкости-носители стерически стабилизированных магнитных жидкостей — жидкие углеводороды — оптически непрозрачны.

Известно значительное число экспериментальных работ, сопровождающихся разнообразными теоретическими моделями, направленных на косвенное подтверждение тех или иных микроструктурных образований: магнитовязкий эффект, магнитное двулучепреломление. Общим недостатком косвенных экспериментов является высокая степень неопределенности. Например, эксперименты по малоугловому нейтронному рассеянию [26–29], хотя и позволяют наблюдать пространственную анизотропию образцов, допускают множественные трактовки. Объяснение косвенных экспериментов ко всему прочему осложняется полидисперсностью наночастиц, которая, как правило, описывается гамма-распределением, среднее которого приходится на 5–8 нм, а ширина может достигать 7 нм.

В 2003 г. удалось изготовить тонкие пленки феррожидкостей толщиной порядка 40–60 нм, частицы в этих системах обладали очень узким распределением по размерам [30]. Таким образом, был получен практически двумерный слой (монослой) монодисперсной магнитной жидкости, который подвергался быстрой глубокой заморозке для последующего анализа электронным микроскопом. Пример снимка микроструктуры монослоя, полученный в работе [30], приведен на рис. 1.

Изначально авторами предполагалось, что заморозка происходит настолько быстро, что полученные снимки полностью отражают термодинамически равновесную микроструктуру магнитной жидкости при комнатной температуре. В работах [10, 31] была разработана теоретическая модель формирования цепочечных и кольцеобразных агрегатов магнитных наночастиц в квазидвумерном случае (магнитный момент частиц имеет три степени свободы, а центры масс наночастиц расположены в одной плоскости) в состоянии термодинамического равновесия, результаты которой, подтвержденные компьютерными экспериментами, при сравнении с результатами работы [30], указывали, однако, на су-

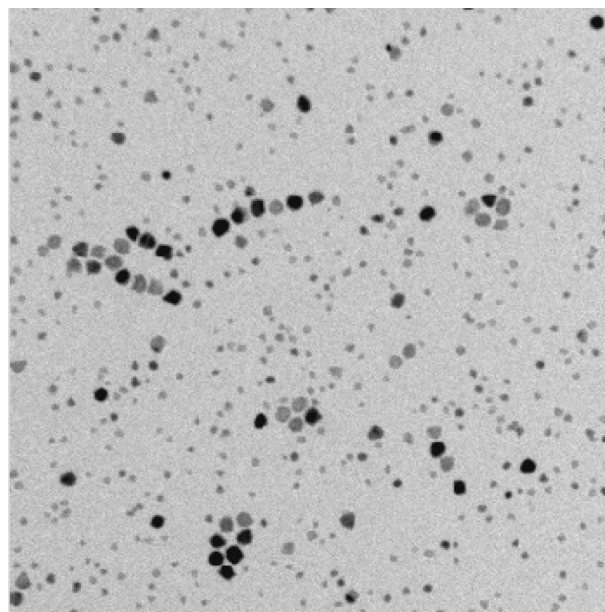


Рис. 1. Электронная фотография тонкого слоя смеси магнитных жидкостей с узким распределением частиц по размерам в замороженном состоянии, полученная в работе [30]. На фотографии отчетливо видны цепочки и кольца из феррочастиц, а также более сложные микроструктуры

щественно более низкую концентрацию колец из наночастиц. Данное наблюдение говорит о том, что в системе, представленной на рис. 1, вероятнее всего произошли микроструктурные перестройки, связанные с понижением температуры.

Таким образом, фундаментальные вопросы о структуре основного состояния (наиболее вероятных агрегатах при  $T = 0$  К) и ее устойчивости при низких температурах в монослое, дополнительно подкрепляются необходимостью оценить влияние скорости заморозки экспериментальных образцов на наблюдаемые структуры. Другой веский аргумент в пользу изучения основного состояния — недавняя экспериментальная работа по синтезу магнитных жидкостей, стабилизированных полипропиленгликолем [32], в которой было показано, что феррожидкость на основе пропанола остается стабильной до  $T = -115$  °С. При таких температурах магнитное диполь-дипольное взаимодействие возрастает в два раза по сравнению с комнатными. Важно, что в наших компьютерных экспериментах формирование устойчивых структур, близких по топологии к основному состоянию, наблюдается для параметров, которые бы соответствовали поведению магнетитовых частиц размером порядка 20 нм, (или кобальтовых порядка 10 нм) при температурах, начиная с

$T = -(110 - 120)^\circ\text{C}$ . Основной задачей данной работы являлось описать структуры основного состояния монослоя магнитных наночастиц в зависимости от их числа и размера. Для проведения данного исследования мы разработали эффективный метод, основанный на комбинации компьютерного эксперимента и теоретического анализа, с первыми результатами которого можно ознакомиться в работе [33]. Данная работа, в частности позволила объяснить, почему в более ранних работах [34–40], выводы которых основывались только на результатах компьютерных экспериментов, найденные структуры зачастую оказывались не основным состоянием системы, а лишь локальными минимумами ее энергии.

## 2. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Тонкий слой магнитной жидкости рассматривается как система из  $N$  магнитных однодоменных сферических наночастиц ( $d_i$  — диаметр магнитного ядра  $i$ -ой частицы), расположенных в одной плоскости ( $\mathbf{r}_i = (r_x^i, r_y^i, 0)$  — вектор положения центра  $i$ -ой частицы),  $T$  — температура среды. Магнитные моменты частиц могут свободно вращаться в объеме ( $\mathbf{m}_i = (m_x^i, m_y^i, m_z^i)$  — вектор магнитного момента  $i$ -ой частицы,  $|m_i| = (M_0\pi/6)d_i^3$ ,  $M_0$  — намагниченность насыщения вещества, в данной работе использовалось значение для магнетита равное 480 кА/м). Магнитное межчастичное взаимодействие описывается диполь-дипольным потенциалом

$$U_{ij}^{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right],$$

где  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ ,  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума. Стерическое отталкивание традиционно моделируется потенциалом мягких сфер:

$$U_{ij}^s = 4\epsilon \left[ \left( \frac{d_i + d_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{d_i + d_j}{2r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon,$$

при  $r_{ij} < R_c(d_i + d_j)$ , где  $R_c = 2^{-5/6}$  — критическое расстояние взаимодействия,  $\epsilon$  — энергетическая характеристика взаимодействия [41].

Теоретическое описание основного состояния такой системы — очень сложная задача, поскольку диполь-дипольное взаимодействие, являющееся определяющим в основном состоянии, не является центральным — оно зависит не только от расстояния между частицами, но и от ориентации их магнитных моментов. В итоге, энергия системы  $U$  — сумма энергий взаимодействия всех пар частиц — есть функция

$5N$  переменных: двух пространственных и трех ориентационных на каждую частицу. Ясно, что отыскание глобального минимума полной энергии такой системы в пространстве координат-ориентаций в общем виде, что эквивалентно решению задачи поиска структуры основного состояния, только лишь средствами аналитического аппарата невозможно.

Компьютерное моделирование — альтернативный подход к исследованию сложных систем, активно используемый последние 40 лет. В частности, значительный прогресс в изучении микроструктуры магнитных жидкостей был достигнут в работах [42–48], где использовался так называемый метод молекулярной динамики — метод моделирования термодинамически равновесной системы путем прямого решения уравнений движения с учетом всех возможных взаимодействий и флуктуаций. Другой метод, основанный на минимизации полной энергии системы путем случайных возмущений состояния системы (частиц) и дальнейшей оценке вероятностей перехода, известный в литературе как метод Монте-Карло [49], также позволил значительно продвинуться в понимании магнитных и структурных свойств магнитных жидкостей при комнатных температурах [50, 51].

Однако ни один из этих методов также напрямую не применим к исследованию поставленной задачи. Если моделировать равновесный процесс заморозки методом молекулярной динамики, то при понижении температуры стабилизация системы требует все большего и большего числа итераций. В методе Монте-Карло вероятность принятия той или иной конфигурации пропорциональна показателю Больцмана, а следовательно, экспоненциально убывает с температурой.

Легко понять, что даже если результат и будет получен за конечное время, то обязательно возникнет вопрос о его корректности: является ли полученное состояние минимумом энергии (что, в принципе, можно доказать как следствие применения того или иного алгоритма моделирования) и является ли оно абсолютным минимумом (что доказать тем сложнее, чем сложнее выбранный алгоритм, если вообще возможно). Так, в работах [35–40], где для анализа основного состояния систем частиц с магнитным диполь-дипольным взаимодействием использовались лишь компьютерные эксперименты, приведены перечисления наблюдаемых возможных структур основного состояния, но каких-либо окончательных выводов сделать не удается.

Поскольку описанные выше традиционные способы не способны привести к желаемым результа-

там за обозримое время, было принято решение использовать иной подход к исследованию сложных систем [33]: вместо одного предельно точного, а значит, очень продолжительного компьютерного эксперимента, была проведена серия менее точных, но относительно быстрых опытов по моделированию заморозки магнитной жидкости. Данный подход упрощает алгоритм и, как следствие, позволяет запускать его независимо на разных вычислителях без синхронизации результатов между ними. В итоге, вместо единственной структуры, на которой, возможно, достигается абсолютный минимум энергии системы в классическом компьютерном эксперименте, мы получили набор «редких событий» — структур, на которых достигаются различные локальные минимумы. Если провести достаточно много экспериментов, то среди редких событий будет и искомое основное состояние. Затем, зная результаты компьютерного моделирования — структуры, вероятность их появления, энергии взаимодействия, координаты, направления моментов — в систему удастся ввести ряд дополнительных ограничений на координаты частиц и ориентации их моментов. Существенное уменьшение числа степеней свободы позволяет аналитически записать и минимизировать энергии каждой из полученных структур.

### 3. МИКРОСТРУКТУРА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОНОДИСПЕРСНОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Приведем детали изложенной выше схемы. Каждый проводимый нами компьютерный эксперимент — это моделирование равновесной заморозки системы. Другими словами, изменение температуры происходит только после того, как система приходит к термодинамическому равновесию. В терминах компьютерного моделирования это означает, что энергия демонстрирует стационарное поведение. На этапе стабилизации (поскольку температура постоянна) применялся стандартный метод Метрополиса [52] (термодинамическая модификация метода Монте-Карло): новое состояние системы получалось путем переноса на расстояние  $\delta_r$  и поворота на угол  $\delta_a$  (относительно произвольного вектора  $\mathbf{l}$ ) произвольно взятой частицы и принималось с вероятностью  $\exp(-\Delta U/kT)$ , где  $\Delta U$  — изменение энергии системы (при переходе от старого состояния к новому). В компьютерном эксперименте на слой не накладывалось никаких пространственных ограничений (т. е. частицы могли расходиться сколь угодно далеко), при этом

учитывались взаимодействия между всеми парами частиц в системе.

Многократное повторение компьютерного эксперимента с разными параметрами (скорость заморозки, число частиц, точность эксперимента, начальная конфигурация) позволяет с большой долей уверенности утверждать, что одна из полученных структур будет основным состоянием. Так, для монодисперсной системы (все  $d_i = d$ ) из компьютерных экспериментов мы получили следующий набор структур [33]: цепочка (только при быстрых заморозках), кольцо (появлялось достаточно часто), вложенные кольца и кольца рядом (реже). Важно отметить, что несмотря на свободное вращение моментов частиц  $\mathbf{m}_i$  в объеме, все полученные нами структуры являются действительно плоскими: начиная с некоторой, достаточно низкой температуры, магнитные моменты частиц оказывались полностью лежащими в плоскости, где были расположены центры масс магнитных частиц. Заметим, что если предположить, что система состоит из магнетитовых частиц порядка 20 нм в диаметре, то температура перехода магнитных моментов в плоскость соответствует  $T = -120^\circ\text{C}$  (это, как уже говорилось выше, является достижимым, см. работу [32], где феррожидкость сохраняла свои свойства при  $T = -115^\circ\text{C}$ ).

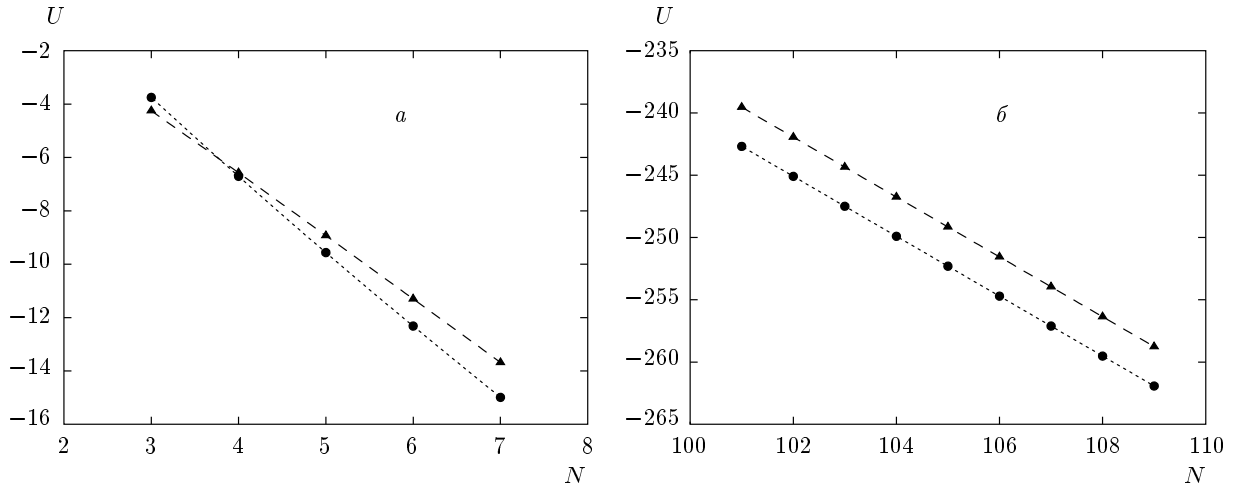
Полученные из моделирования данные — расположение центров масс частиц и ориентации магнитных моментов в структурах-кандидатах — позволили записать полную энергию каждой из наблюдаемых структур и провести ее минимизацию по оставшимся степеням свободы. В итоге, были получены энергии каждой структуры в зависимости только от числа частиц и их размеров. Сравнение энергий для равного числа частиц  $N$  позволило определить основное состояние. В данном разделе будут приведены только основные выводы и асимптотические выражения энергий для перечисленных выше структур, детальное описание процесса минимизации приведено в работе [33].

Для цепочки из магнитных наночастиц минимум энергии, очевидно, достигается когда частицы и их моменты выстроены вдоль одной прямой. В такой конфигурации энергия цепочки из  $N$  частиц имеет вид

$$U_c(N) = -2 \frac{m^2}{d^3} \sum_{k=1}^N \frac{N-k}{k^3}.$$

Для больших  $N$  это выражение представимо в следующей асимптотической форме:

$$U_c(N) \sim -2 \frac{m^2}{d^3} \left( \zeta(3) N - \frac{\pi^2}{6} \right),$$



**Рис. 2.** Зависимость безразмерной полной энергии цепочки ( $\blacktriangle$ ) и кольца ( $\bullet$ ) от количества частиц в системе  $N$ : при малом количестве частиц  $N$  (*a*) графики энергий кольца и цепочки пересекаются: при  $N \leq 3$  выгодна цепочка, начиная с  $N = 4$  кольцо является наиболее энергетически выгодной структурой. В монодисперсном случае не существует такого числа частиц, при котором основное состояние монослоя было бы вырожденным. Для больших значений  $N$  энергии кольца и цепочки «выходят» на свои линейные асимптоты (*б*), а разница между энергиями становится постоянной ( $-2m^2\pi^2/6d^3$ )

где  $\zeta$  — функция Римана. Стоит отметить, что  $\zeta(3) \approx 1.202$  — найденное нами значение — совпадает со значением, полученным в работе [34] эмпирически.

Энергия для одиночного кольца из  $N$  частиц после минимизации по направлению всех магнитных моментов записывается как

$$U_r(N) = \frac{m^2}{d^3} N \sin^3\left(\frac{\pi}{N}\right) \times \left( \sum_{k=1}^{(N-1)/2} \frac{\cos^2(\pi k/2) + 1}{\sin^3(\pi k/2)} + \frac{\text{mod}(N+1, 2)}{2} \right),$$

что в пределе больших  $N$  представимо в виде

$$U_r(N) \sim -2 \frac{m^2}{d^3} \zeta(3) N.$$

В итоге, разница энергий кольца и цепочки может быть записана так:

$$U_r(N) - U_c(N) \sim -2 \frac{m^2}{d^3} \frac{\pi^2}{6} = \text{const} < 0.$$

Это означает, что с ростом  $N$  одиночное кольцо будет выгоднее цепочки (см. рис. 2*б*). При малом количестве частиц  $N$  (см. рис. 2*а*) графики энергий кольца и цепочки пересекаются (до  $N = 4$  выгодна

цепочка). Из этого можно сделать важный вывод: если в системе при комнатной температуре концентрация частиц и энергия взаимодействия невелики, так что образуются только структуры, состоящие из двух-четырех частиц, то образование колец является не только энтропийно, но и энергетически невыгодным, что согласуется с ранее полученными результатами [10].

Очевидно, что энергия вложенных колец, аналогично — двух колец рядом,  $U_r(n, m)$  состоит из энергий самих колец  $U_r(n)$ ,  $U_r(m)$  и энергии перекрестного взаимодействия  $U_{\pm}(n, m)$  частиц в кольцах, где  $N = n + m$  — распределение частиц в кольцах ( $n > m$ ). Было показано [33], что величина  $U_{\pm}(n, m)$  пренебрежимо мала — на 2 порядка меньше в абсолютном значении при любых  $n$  и  $m$  — в сравнении с энергией каждого из колец, которые вносят основной вклад в энергию структуры. Из этого можно сделать вывод, что кольца практически не взаимодействуют друг с другом. Аналогичный вывод справедлив и для структуры, состоящей из двух колец, касающихся друг друга.

Для вложенных колец энергия системы убывает при перераспределении частиц в кольцах, направленном на выравнивание числа частиц в них. Важно, однако, что данная энергия насыщается — имеет горизонтальную асимптоту, значение которой выше,

чем энергия одиночного кольца из всех частиц. Это означает, что одиночное кольцо остается энергетически более выгодным.

Для случая двух колец рядом особый интерес представляет взаимодействие между кольцами в контактной зоне. Несмотря на то что перекрестное взаимодействие между частицами колец слабое в сравнении с энергией каждого из колец, их эффективное взаимодействие по результатам компьютерного эксперимента соответствует притяжению, особенно выраженному, если магнитные моменты частиц в кольцах закручены в одну сторону, а контакт происходит за счет касания только двух частиц из разных колец бок о бок. Очевидно, что в общем случае с учетом направления магнитных моментов в соседних кольцах различных конфигураций касания может быть шесть. В зоне контакта, таким образом, возникает область, в которой может происходить деформация колец. Однако по результатам компьютерного моделирования, в зоне контакта наблюдаемое отклонение от формы идеального кольца не превышало десятой доли процента, а следовательно, формулы, полученные для одиночного кольца остаются применимыми и в данном случае. При этом было показано, что энергия одиночного кольца оказывается более низкой.

Итогом исследования монодисперсного монослоя, таким образом, является следующее: для системы без пространственных ограничений в основном состоянии реализуется цепочка из магнитных наночастиц, если количество этих частиц не превышает трех, для большего числа частиц одиночное кольцо из всех частиц является структурой основного состояния; в случае, когда система ограничена в объеме, основное состояние будет реализовываться на максимально возможных по размеру вложенных кольцах. Энергия кольца убывает асимптотически линейно при росте числа частиц в системе.

Важным является также вывод о том, что магнитные моменты плоских структур при низких температурах также стремятся расположиться в соответствующей плоскости. Хочется отдельно отметить, что мы не обнаружили переход системы в упорядоченное ферромагнитное состояние, даже при низких температурах. Мы связываем это с тем, что если моменты частиц направлены в одну сторону, то положение частиц «голова–хвост» обеспечивает минимум энергии, в то время как положение частиц «бок о бок» является энергетически крайне невыгодным (максимум энергии).

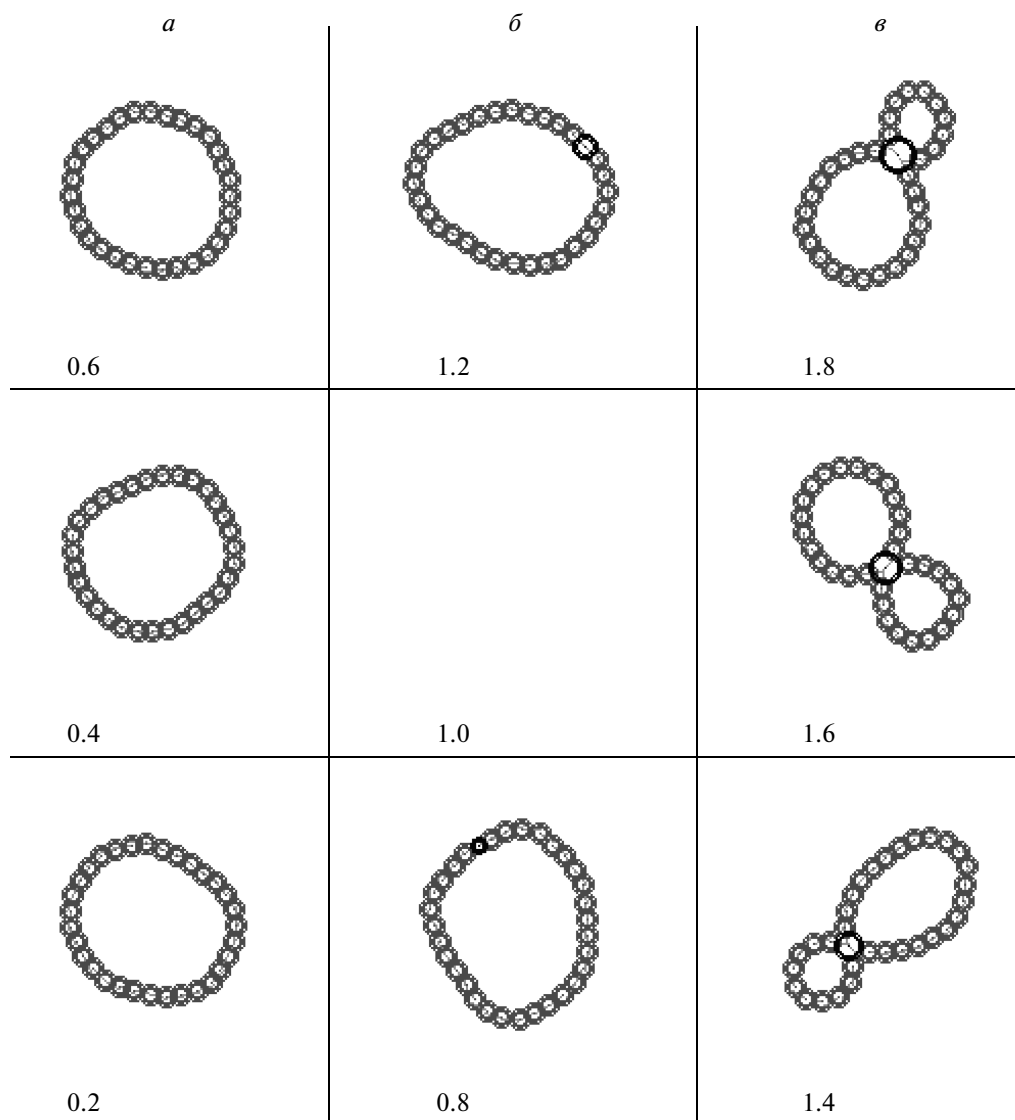
#### 4. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ПО РАЗМЕРУ

Как уже говорилось выше, реальные системы магнитных частиц не являются строго монодисперсными. Ранее, в работах [53, 54], изучалось влияние полидисперсности на микроструктуру магнитных жидкостей при комнатных температурах. Помимо решающего влияния полидисперсности на длину и структуру цепочечных агрегатов [47], а также на режим фазового перехода типа газ–жидкость [55], было также обнаружено, что особенности, вносимые полидисперсностью частиц, удается описать уже при использовании бидисперсного распределения. Поэтому в данной работе изучение влияния полидисперсности на основное состояние тонкого слоя магнитных наночастиц ограничивается системами, состоящими из частиц двух различных размеров. Важно также отметить, что в реальных магнитных жидкостях крупнодисперсная фракция наночастиц, оказывая принципиальное влияние, в частности, на начальную магнитную восприимчивость системы, остается очень небольшой (порядка 5–10 процентов). Такое фракционное соотношение позволяет на первом этапе рассматривать всего одну частицу, отличную от остальных по размеру, ниже мы будем называть ее «дефектом».

Пусть дефектная частица имеет диаметр  $d_2$ , размер остальных частиц —  $d_1$ . Напомним, что величина магнитного момента однодоменной наночастицы пропорциональна третьей степени диаметра. Вначале были проведены серии компьютерных экспериментов с общим числом частиц  $N = 24, 32, 48, 64$ , каждый компьютерный эксперимент состоял из заморозки в одинаковых условиях (с одинаковой скоростью, из одинакового состояния) систем, различающихся только размером дефектной частицы:  $d_2/d_1 = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.8$ . На рис. 3 представлен результат заморозки серии систем из  $N = 32$  частиц, качественно аналогичные результаты были получены и для остальных серий.

Полученные структуры можно разбить на 3 группы.

1. Когда размер дефекта ( $d_2 \ll d_1$ ) мал (рис. 3а), частицы системы выстраиваются в кольцо, что соответствует предсказаниям монодисперсной модели [33], при этом дефектная частица продолжает свободно двигаться. Это объясняется тем, что величина энергии взаимодействия дефекта и любой частицы системы мала по сравнению с энергией взаимодействия двух частиц. Однако основным состоянием



**Рис. 3.** Результат компьютерного моделирования микроструктуры тонкого слоя магнитной жидкости для  $N = 32$  при низкой температуре в зависимости от размеров дефекта ( $d_2/d_1$ ). *a* — дефект не взаимодействует с кольцом из частиц системы, *б* — дефект является частью кольца (в центре — монодисперсный случай), *в* — дефект является центральной частицей, ориентирующей частицы системы

такая структура являться не может, поскольку этим взаимодействием, пусть даже и малым, при  $T = 0$  К пренебрегать нельзя. Было показано, что при дальнейшей заморозке обязательно наступает момент, когда дефектная частица станет частью кольца. По этой причине данная структура не рассматривалась как кандидат на основное состояние.

2. Если размер дефекта сравним с размером частиц системы (рис. 3б), то образуется кольцо, в которое собираются все частицы, включая дефект, поскольку энергия взаимодействия между частицами

системы по порядку величины сопоставима с энергией взаимодействия частицы с дефектом. Такую структуру будем называть кольцо с дефектом (КД). Для случая, когда размеры дефекта и частиц совпадают ( $d_2/d_1 = 1$ , система является монодисперсной), получается, как и ожидалось, одиночное кольцо. Поэтому можно считать, что идеальное кольцо (монодисперсный случай) устойчиво к малому возмущению — небольшому изменению размеров одной частицы. Более того, можно предположить, что в магнитных жидкостях с достаточно узким дисперсным

распределением частиц по размерам в основном состоянии будут образовываться именно кольца.

3. Наконец, если размер дефекта существенно превышает размеры частиц системы (рис. 3в), образуется принципиально новая структура, центром которой выступает дефектная частица, а частицы системы образуют две дуги, напоминающие силовые линии магнитного поля, создаваемого дефектом. Такую структуру будем в дальнейшем называть: мелкие частицы вдоль силовых линий крупной (МСЛ).

Заметим, что «бантообразные» структуры, соединенные по одной крупной частице, визуально отличающиеся от двух колец, недавно наблюдались экспериментально для золотых наночастиц, покрытых слоем кобальта, на подложке (так называемых core-shell-нанокolloидов) [56]. Для проверки того, что в наших компьютерных экспериментах мелкие частицы выстроены вдоль линий, отличных от окружностей, т. е. система не представляет собой два кольца, сочлененных по дефектной частице, было определено оптимальное положение частиц. Для этого в структуре МСЛ была проведена серия модельных компьютерных экспериментов: равновесная заморозка системы, состоящей из  $N = n + m$  (мелких частиц в двух дугах) + 1 (крупная частица,  $d_2/d_1$  менялось от 1.5 до 2.0). Начальная конфигурация частиц задавалась так, что все частицы были выстроены вдоль двух окружностей, дефект был помещен в точку касания, магнитные моменты помещались в плоскость слоя и были направлены по касательным к окружностям. Начальная температура подбиралась так, чтобы структура оставалась подвижной, но не разрушалась. В результате энергия структуры МСЛ достигает минимума, когда частицы распределены между дугами поровну. На рис. 4 представлены графики безразмерных энергий МСЛ систем в зависимости от распределения частиц в дугах  $n - m$ .

Положение частиц в дуге (рис. 5) аппроксимировалось тремя различными способами: приближение окружностью (МНК) по всем частицам в полярной системе координат с центром в дефекте (описывается уравнением  $r(\phi) = A \sin \phi$ ), приближение окружностью (МНК) в той же системе, но только по дефектной и наиболее удаленным от нее частицам, МНК по силовыми линиями дефекта

$$r(\phi) = A \sin^2 \phi. \quad (1)$$

В итоге, наиболее точно траектории, полученные в компьютерных экспериментах, описываются именно силовыми линиями, создаваемыми центральным

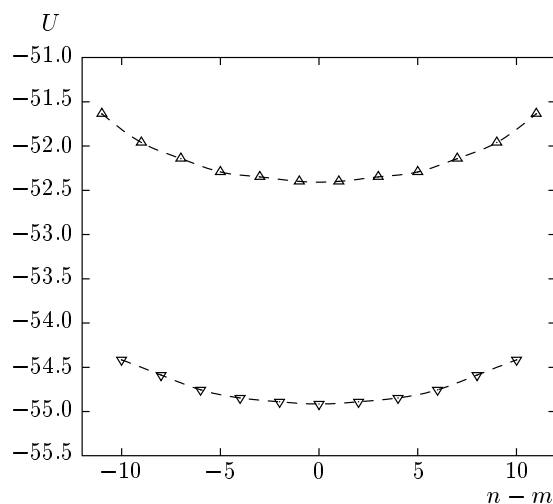
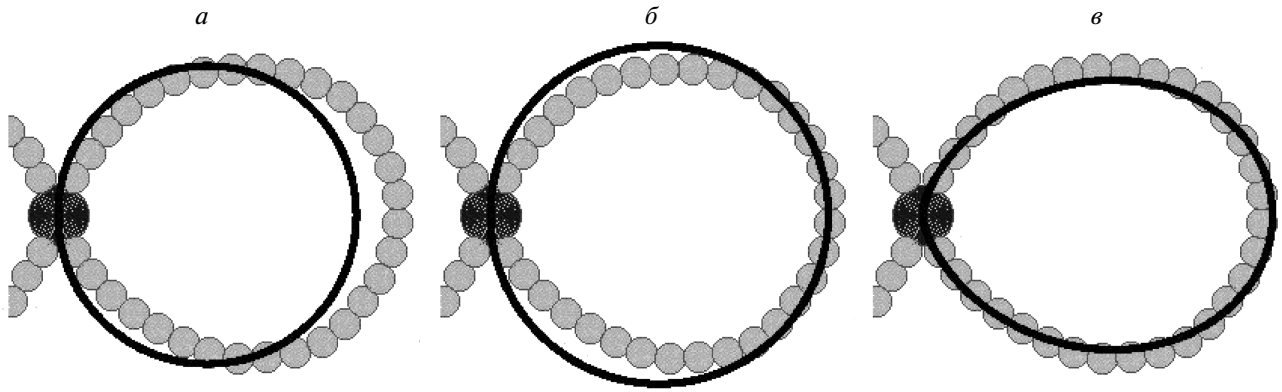


Рис. 4. Зависимость безразмерной энергии МСЛ систем  $\Delta$  ( $N = 19$ ) и  $\nabla$  ( $N = 20$ ),  $d_2/d_1 = 1.5$  от распределения частиц в дугах: энергия достигает минимума, когда частицы распределены поровну

диполем. Этот результат не является неожиданностью. В монодисперсном случае было показано, что минимум энергии в зоне контакта двух соседствующих колец достигается, если магнитные моменты в этих кольцах закручены в одном направлении, а контакт происходит за счет расположения двух частиц бок о бок. И для такой конфигурации деформация колец в зоне контакта не происходит. Здесь же, в зоне контакта, крупная частица, с одной стороны, сильно притягивает соседей, с другой стороны, находящиеся бок о бок мелкие частицы с практически сонаправленными магнитными моментами активно отталкиваются друг от друга. Такое соревнование приводит к их расположению вдоль силовых линий большой частицы. На больших расстояниях, т. е. если мелких частиц очень много, положения вдоль силовой линии и вдоль некоторой окружности различаются безусловно мало, так как мало различаются и сами траектории вблизи пересечения с горизонтальной осью, направленной перпендикулярно магнитному моменту дефекта. Также необходимо заметить, что если проигрыш, связанный с отталкиванием мелких частиц в зоне контакта с крупной не удастся компенсировать взаимодействием с самим дефектом, т. е. если дефект слишком мал, то естественно ожидать формирование одиночного кольца из всех частиц, как, например, в предельном монодисперсном случае.

Для того чтобы сделать окончательный вывод о том, какая структура будет являться основным со-





**Рис. 5.** Приближение траектории мелких частиц в МСЛ для системы из  $N = 63$  (мелких частиц) + 1 (крупная частица  $d_2/d_1 = 2.0$ ): *a* — окружность (МНК по всем частицам), *б* — окружность (МНК по крупной и крайним), *в* — силовые линии диполя (МНК по всем частицам). Видно, что наиболее точно положение частиц описывается именно силовыми линиями диполя дефекта

стоянием системы, необходимо записать ее полную энергию. Ниже приведем формулы, позволяющие параметризовать систему. Напомним, что  $d_2$  — диаметр дефекта,  $d_1$  — диаметр каждой из остальных частиц в системе.

На первом этапе строится аналитическая модель кольца с дефектом. Основная идея построения модели сводится к вычислению расстояния между двумя произвольными частицами в структуре и угла между векторами их магнитных моментов для последующего использования в записи магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

Пронумеруем частицы в кольце, начиная с дефекта:  $n$  — количество мелких частиц в кольце, диаметр частицы зависит от номера:

$$d(i) = \begin{cases} d_2, & \text{если } i = 1, \\ d_1 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

В случае кольца с дефектом, в отличие от идеального кольца, необходимо учитывать наличие дополнительного параметра: смещение дефекта относительно кольца должно быть найдено аналитически из условия минимума полной энергии структуры. Для удобства изложения углом между частицами в кольце будем называть угол между прямыми, проходящими через центр кольца и каждую из частиц. Пусть  $\alpha$  — угол между дефектом и соседней с ним частицей (этот угол определяет положение дефекта относительно кольца), тогда угол между любыми соседними мелкими частицами в кольце будет  $\beta = 2(\pi - \alpha)/(n - 1)$ . Радиус окружности, на которой лежат мелкие частицы, можно записать так:

$$R = \frac{d_1}{2 \sin(\beta/2)}.$$

Расстояние от центра этой окружности до центра дефекта:

$$L = R \cos(\alpha) + \left( \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 - R^2 \sin^2 \alpha \right)^{1/2}.$$

Используя результат компьютерного моделирования — все моменты направлены по касательным к окружности, а момент дефекта перпендикулярен линии, соединяющей его центр и центр окружности, получаем

$$\phi_k = \left( \frac{\pi}{2} - \nu \right) \delta(1, k) + \frac{\beta}{2} \text{sign}(k - 1),$$

где  $\phi_k$  — это угол, заключенный между направлением момента и радиус-вектором, соединяющим  $k$ -ю частицу с  $(k + 1)$ -ой,  $k = 1 \dots n + 1$ , а  $\nu$  — это угол между  $L$  и радиус-вектором, соединяющим первую (дефект) и вторую частицы. Здесь и везде ниже будем использовать следующие обозначения для функций — «переключателей»:

$$\delta(i, j) = \begin{cases} 0, & \text{если } i \neq j, \\ 1, & \text{если } i = j. \end{cases}$$

$$\text{sign}(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x = 0, \\ 1, & \text{если } x > 0, \\ -1, & \text{если } x < 0. \end{cases}$$

Модуль радиуса-вектора, соединяющего  $i$ -ю и  $j$ -ю частицы, запишется следующим образом:

$$R(i, j) = 2R \sin\left(\frac{\beta j}{2}\right) \text{sign}(i-1) + (L^2 + R^2 - 2LR \cos(\alpha - \beta(j-1)))^{1/2} \delta(1, i).$$

Пусть  $p_i$  — это количество частиц, лежащих в одной полуплоскости (полуплоскость определяется линией, проходящей через центр окружности и центр  $i$ -ой частицы), тогда

$$p_i = \left(\left[\frac{\pi - \alpha}{\beta}\right] + 1\right) \delta(1, i) + \left[\frac{\pi}{\beta}\right] \text{sign}(i-1).$$

В формулах для  $p_i$  квадратные скобки означают целую часть числа. Чтобы сократить запись и не разбивать ее на подслучаи, обозначим расстояние от центра окружности до центра  $k$ -ой частицы как  $l_k$  (выше это расстояние определялось как  $L$  для  $k = 1$  и  $R$  для остальных частиц). Пусть  $\gamma_{ij}$  — угол между  $l_i$  и  $R(i, j)$ ,  $\eta_{ij}$  — угол между  $l_{i+j}$  и  $R(i, j)$ .

Для удобства введем дополнительное обозначение  $\theta_i$ :

$$\theta_i = \begin{cases} \nu, & \text{если } i = 1, \\ \frac{\pi - \beta}{2} & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Тогда угол между моментом  $i$ -ой частицы и радиусом-вектором  $R(i, j)$  запишется следующим образом:

$$\psi_{ij,1} = (-1)^{j/(p_i+1)} (-\phi_i + \gamma_{ij} - \theta_i) - \left[\frac{j}{p_i+1}\right] \pi.$$

Угол между моментом  $j$ -ой частицы и радиусом-вектором  $R(i, j)$  — соответственно:

$$\psi_{ij,2} = \phi_{i+j} + (-1)^{j/(p_i+1)} \eta_{ij} - \frac{\beta}{2} - \frac{\pi}{2} + 2 \left[\frac{j}{p_i+1}\right] \pi.$$

Такая запись достаточно удобна, так как угол между моментами двух частиц в этом случае

$$\psi_{ij} = \psi_{ij,1} + \psi_{ij,2}$$

или

$$\psi_{ij} = (-1)^{j/(p_i+1)} (\eta_{ij} - \phi_i + \gamma_{ij} - \theta_i) + \phi_{i+j} - \frac{\beta}{2} + \left[\frac{j}{p_i+1}\right] \pi - \frac{\pi}{2}.$$

Энергия кольца с дефектом складывается из всех попарных взаимодействий:

$$U_{RD} = U_{RD}(n, \alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n-i+1} \left( \frac{m_i m_j}{R(i, j)^3} (\cos(\psi_{ij}) - 3 \cos(\psi_{ij,1}) \cos(\psi_{ij,2})) \right),$$

где  $m_i, m_j$  — это магнитные моменты соответственно  $i$ -ой и  $j$ -ой частиц.

Минимум энергии такой конфигурации достигается в положении, при котором дефект не смещен относительно центра кольца. Тогда угол  $\alpha$  можно определить следующим уравнением:

$$\frac{d_1 + d_2}{2} = \frac{d_1 \sin(\alpha/2)}{\sin((\pi - \alpha)/(n - 1))}.$$

Так как угол  $\alpha$  мал, как и угол  $(\pi - \alpha)/(n - 1)$ , для поиска  $\alpha$  можно воспользоваться первым приближением в разложении синуса в ряд Тейлора. Тогда формула для его вычисления будет такой:

$$\alpha = \frac{d_1 + d_2}{nd_1 + d_2} \pi.$$

Такое приближение значительно упрощает и ускоряет вычисление энергии. Таким образом, известна энергия оптимальной конфигурации кольца с дефектом в зависимости от количества частиц в системе. Основным выводом аналитической минимизации является то, что дефект, будучи частью кольца, не нарушает его симметрии.

Для дальнейшего анализа микроструктуры тонкого слоя магнитной жидкости необходимо также записать энергию конфигурации частиц МСЛ. В данном случае необходимо определить положение силовой линии, вдоль которой в основном состоянии будут выстраиваться частицы основной фракции, другими словами, из всюду плотного множества силовых линий научиться выбирать одну (или, возможно, несколько), обладающую оптимальной длиной. Для этого сначала опишем взаимодействие внутри одной силовой линии, на которой лежат  $n$  частиц. Пронумеруем частицы, начиная с дефекта. Взаимодействие будем описывать следующим образом: сначала учтем диполь-дипольное взаимодействие дефекта со всеми мелкими частицами, затем взаимодействие второй частицы с оставшимися мелкими и т. д.

Уравнение силовой линии в полярных координатах, как уже говорилось, имеет вид  $r(\phi) = A \sin^2 \phi$  и определяется значением множителя перед синусом. Таким образом, выбор оптимальной силовой линии сводится к вычислению значения параметра  $A$  для фиксированного числа частиц в системе из условия минимума полной энергии. В нашем случае, параметр  $A$  можно найти из системы уравнений, полученной исходя из простых геометрических соображений: все частицы касаются друг друга. Последнее

уравнение записывается исходя из условия, что наиболее удаленная от дефекта частица либо расположена на оси абсцисс (для нечетного  $n$ ), либо расстояние от центра этой частицы до оси абсцисс равно

$d_1/2$  (для четного  $n$ ).

Таким образом, для нечетного  $n$  получаем  $i = 2, \dots, \frac{n-1}{2}$ :

$$\left\{ \begin{aligned} & A \sin^2(\varphi_1) = \frac{d_1 + d_2}{2} \\ & d_1^2 = A^2 (\sin^4(\varphi_1) + \sin^4(\varphi_2) - 2\sin^2(\varphi_1)\sin^2(\varphi_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2)) \\ & \dots \\ & d_1^2 = A^2 (\sin^4(\varphi_{i-1}) + \sin^4(\varphi_i) - 2\sin^2(\varphi_{i-1})\sin^2(\varphi_i) \cos(\varphi_{i-1} - \varphi_i)) \\ & \dots \\ & d_1^2 = A^2 \left( \sin^4(\varphi_{n-1/2}) + 1 - 2\sin^2(\varphi_{n-1/2}) \cos\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_{n-1/2}\right) \right). \end{aligned} \right.$$

В случае четного  $n$  меняется только последнее уравнение системы,  $i = 2, \dots, \frac{n}{2}$ :

$$\left\{ \begin{aligned} & A \sin^2(\varphi_1) = \frac{d_1 + d_2}{2} \\ & d_1^2 = A^2 (\sin^4(\varphi_1) + \sin^4(\varphi_2) - 2\sin^2(\varphi_1)\sin^2(\varphi_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2)) \\ & \dots \\ & d_1^2 = A^2 (\sin^4(\varphi_{i-1}) + \sin^4(\varphi_i) - 2\sin^2(\varphi_{i-1})\sin^2(\varphi_i) \cos(\varphi_{i-1} - \varphi_i)) \\ & \dots \\ & \cos(\varphi_{n/2}) = \frac{d_1}{2A \sin(\varphi_{n/2})}. \end{aligned} \right.$$

Углы  $\varphi_i$  между направлением момента дефекта и радиусами-векторами  $r(A, \varphi_i)$  каждой из мелких частиц можно найти из этой же системы уравнений после нахождения параметра  $A$  (получим набор  $\varphi_l, l = 1, \dots, n/2$  ( $(n-1)/2$ ) для индексов  $l = (n-1)/2 + 2, \dots, n$ , где  $n$  — нечетное,  $l = n/2 + 1 \dots n$ , где  $n$  — четное, углы находятся из условия симметрии относительно оси абсцисс).

Для того чтобы упростить нахождение параметра  $A$  для силовой линии и, соответственно, ускорить вычисление, можно воспользоваться следующим рекурсивным приближением:

$$A(k, N) = A(k) + \frac{h}{2}(N - k),$$

где  $A(k)$  — параметр, найденный точно или численно из решения системы, приведенной ранее, для  $k$  мелких частиц на одной силовой линии,  $N$  — число частиц, для которых вычисляется параметр ( $N \geq k$ ). Формулу для вычисления шага  $h$  можно представить в таком виде:

$$h = \frac{d_1}{\int_0^1 \sqrt{1+3x^2} dx} = \frac{d_1}{1 + \frac{\sqrt{3}}{6} \ln(2 + \sqrt{3})}.$$

Чем больше  $k$ , тем точнее этот результат. Но уже для  $k = 20$  значения шага  $h$ , найденные из решения

системы и из интегрального соотношения, различаются менее, чем на десятую долю процента. Положив  $\varphi_0 = 0$ , расстояние между частицами запишется следующим образом ( $i = 1 \dots n, j = 1 \dots n-i+1$ ):

$$R(i, j) = A(\sin(\varphi_{i-1})^4 + \sin(\varphi_{i+j-1})^4 - 2\sin(\varphi_{i-1})^2 \sin(\varphi_{i+j-1})^2 \cos(\varphi_{i-1} - \varphi_{i+j-1}))^{1/2}.$$

Введем следующую функцию:

$$\begin{aligned} \sigma(\varphi) &= \text{arctg} \left( \frac{\frac{\partial}{\partial \varphi} r(A, \varphi) \cos(\varphi) - r(A, \varphi) \sin(\varphi)}{\frac{\partial}{\partial \varphi} r(A, \varphi) \sin(\varphi) + r(A, \varphi) \cos(\varphi)} \right) = \\ &= \text{arctg} \left( \frac{2 - 3\sin^2(\varphi)}{3\sin(\varphi) \cos(\varphi)} \right). \end{aligned}$$

Будем считать, что  $\sigma$  изменяется от 0 до  $\pi$ . Пусть

$$k = k(n) = \frac{n-1}{2} + 1,$$

$k(n) = n/2$  для четного  $n$ . Угол между радиусом-вектором, соединяющим дефект и  $j$ -ю мелкую частицу, и направлением магнитного момента  $j$ -й частицы можно записать ( $j = 1 \dots n$ ):

$$\psi_j = \psi_j(n) = \frac{\pi}{2} - \varphi_j - \sigma(\varphi_j) + \pi \left[ \left[ \frac{j}{k} \right] - \left[ \frac{2\sigma(\varphi_j)}{\pi} \right] \right].$$

Пусть  $\omega_1$  — угол между  $R(i, j)$  и  $r(A, \varphi_{i+j-1})$ , а  $\omega_2$  — угол между  $R(i, j)$  и  $r(A, \varphi_{i-1})$ , тогда угол между моментом  $i$ -ой частицы и радиусом-вектором  $R(i, j)$  запишется следующим образом:  $\psi_{ij,1} = \psi_{i+j-1} - \omega_1$ . Угол между моментом  $(i + j)$ -ой частицы и радиусом-вектором  $R(i, j)$  с использованием тройного индекса запишется как

$$\psi_{ij,2} = \left[ \frac{1}{i} \right] \varphi_j - \psi_{i+j-1} - \omega_2 + \pi.$$

При такой записи угол между моментами двух частиц равен

$$\psi_{ij} = \psi_{ij,1} + \psi_{ij,2}.$$

Энергия межчастичного взаимодействия внутри одной силовой линии будет выглядеть следующим образом:

$$U_L = U_L(n) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n-i+1} \left( \frac{m_i m_j}{R(i, j)^3} (\cos(\psi_{ij}) - 3 \cos(\psi_{ij,1}) \cos(\psi_{ij,2})) \right),$$

где  $m_i, m_j$  — это магнитные моменты соответственно  $i$ -ой и  $j$ -ой частиц.

Теперь опишем перекрестное взаимодействие между частицами, расположенными на разных силовых линиях. Пусть  $n$  и  $m$  обозначают количество частиц, выстроенных на силовых линиях с параметрами  $A_1 = A_1(n)$  и  $A_2 = A_2(m)$ . Будем использовать следующие обозначения:  $L(i, j)$  — расстояние между  $i$ -ой частицей в одной силовой линии и  $j$ -ой частицей в другой:

$$L(i, j) = (r(A_1, \varphi_i)^2 + r(A_2, \varphi_j)^2 - 2r(A_1, \varphi_i)r(A_2, \varphi_j) \cos(\varphi_i - \varphi_j))^{1/2}.$$

Пусть  $v_1$  — угол между  $L(i, j)$  и  $r(A_2, \varphi_j)$ ,  $v_2$  — угол между  $L(i, j)$  и  $r(A_1, \varphi_i)$ . Тогда угол между моментом  $i$ -ой частицы и радиусом-вектором  $R(i, j)$  запишется следующим образом:

$$\psi_{ij,r} = 2\pi - \psi_j(m) + (-1)^{[(\varphi_i + \varphi_j)/\pi]} v_1,$$

а угол между моментом  $j$ -ой частицы и радиусом-вектором  $R(i, j)$  соответственно:

$$\psi_{ij,l} = \pi - \psi_i(n) + (-1)^{[(\varphi_i + \varphi_j)/\pi]} v_2.$$

При такой записи угол между моментами двух частиц следующий:

$$\psi_{rl} = \psi_{ij,l} + \psi_{ij,r}.$$

$$\psi_{rl} = \pi - \psi_i(n) - \psi_j(m) + (-1)^{[(\varphi_i + \varphi_j)/\pi]} (v_1 + v_2).$$

Энергия взаимодействия между частицами, выстроенными по силовым линиям диполя, равна

$$U_{LL} = U_{LL}(n, m) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{m_i m_j}{L(i, j)^3} (\cos(\psi_{rl}) - 3 \cos(\psi_{ij,l}) \cos(\psi_{ij,r})) \right),$$

где  $m_i, m_j$  — это магнитные моменты соответственно  $i$ -ой и  $j$ -ой частиц.

Оптимальное значение полной энергии системы является суммой энергий взаимодействия частиц внутри одной силовой линии и энергии взаимодействия частиц, лежащих на разных силовых линиях:

$$U_{FL} = U_{FL}(n, m) = U_L(n) + U_L(m) + U_{LL}(n, m).$$

Завершая аналитическую часть, отметим, что предложенный нами подход, основанный на непрерывном сравнении компьютерного эксперимента и вычислений, обеспечивает следующее. Отправной точкой теоретической части является устранение пространственных степеней свободы центров частиц, а минимизация энергии проводится только по ориентациям магнитных моментов. Как в случае с КД, так и МСЛ, если бы наши предположения о пространственном расположении частиц оказались ошибочными, то вычисленная энергия и (или) полный магнитный момент системы отличались бы от результатов компьютерного моделирования, где частицы, предоставленные сами себе, вольны занимать одновременно оптимальное положение на плоскости и наилучшим образом направлять свои магнитные моменты. Однако, конечно, наш метод не лишен возможных ошибок, связанных с точностью компьютерного эксперимента, с которым мы сравниваем аналитические результаты. Модифицированный метод Метрополиса, использованный в данной работе, как правило, имеет статистическую погрешность, не превышающую трех-пяти процентов. Другими словами, мы можем утверждать, что дальнейшие выводы о том, являются ли КД и МСЛ структурами основного состояния в зависимости от размера дефекта и числа частиц в системе будут иметь погрешность не более трех-пяти процентов.

Теперь, зная выражения для энергий интересующих нас конфигураций системы (МСЛ и КД), можно сравнить их значения (рис. 6а), т. е. найти соотношение диаметра дефекта к диаметру частицы основного фона  $d_2/d_1$  (для разного числа частиц в системе  $N$ ), при котором происходит вырождение

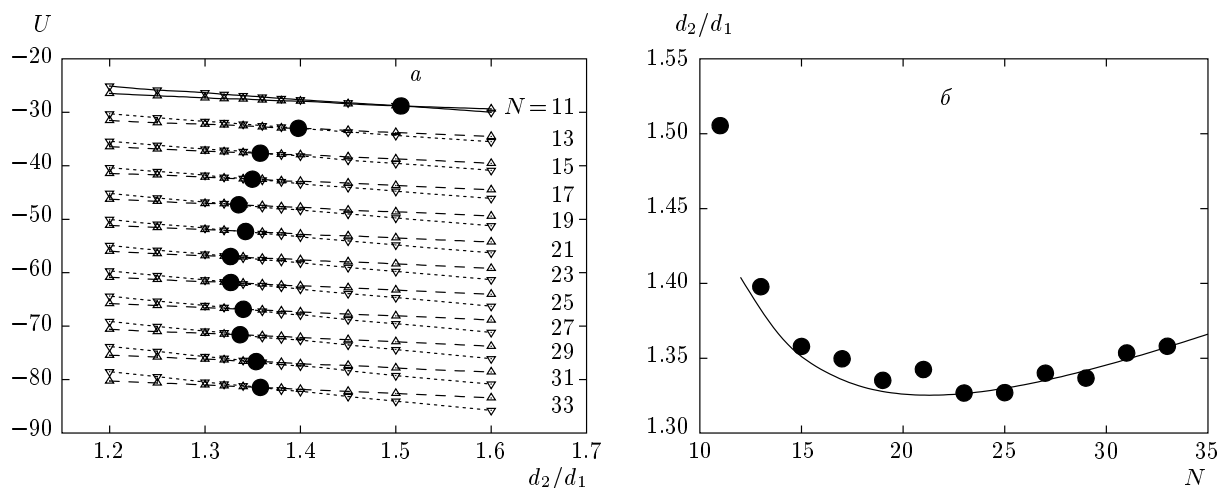


Рис. 6. Зависимость безразмерных энергий КД и МСЛ от относительного размера дефекта  $d_2/d_1$  для систем с разным количеством мелких частиц  $N$  (а), зависимость критического диаметра дефекта  $d_2/d_1$  от количества мелких частиц в системе  $N$  (б). Компьютерное моделирование:  $\Delta$  — КД,  $\nabla$  — МСЛ,  $\bullet$  — равенство энергий; линии — предсказание теории. Вдоль линии раздела основное состояние является вырожденным, КД и МСЛ обладают одинаковой энергией

основного состояния и осуществляется топологический переход (рис. 6б).

Из рис. 6а следует, что энергии обеих структур зависят от отношения размера дефекта к размеру частицы основной фракции линейно, а полная энергия основного состояния системы для фиксированного числа частиц как функция этого отношения сначала совпадает с энергией КД, а затем, пройдя точку, где производная не существует (точка пересечения энергий КД и МСЛ), совпадает с энергией МСЛ. На рис. 6б легко видеть, что критический диаметр дефекта зависит немонотонно от числа частиц. Для небольшого числа частиц диаметр дефекта должен быть значительно больше, чем основной фракции, чтобы компенсировать проигрыш в энергии, связанный с формированием двух дуг из феррочастиц вместо одного кольца. Необходимый для перехода размер дефекта убывает с ростом частиц вплоть до минимума фазовой диаграммы, который достигается при  $N = 21$ , т. е. для системы, в которой двадцать частиц основной фракции. В этом случае длина дуг становится оптимальной. Для большего числа частиц при постоянном размере дефекта, увеличение длин дуг приводит к тому, что поле, создаваемое дефектом, становится слишком слабым, чтобы удерживать частицы. Таким образом, при дальнейшем росте  $N$  мы наблюдаем рост критического диаметра дефекта, при котором происходит вырождение основного состояния. Отметим, что в рамках

только компьютерного моделирования определение точной линии вырождения основного состояния было бы невозможным.

Результаты, полученные в данном разделе, оказывается возможным обобщить на большее число дефектов. Пример структур основного состояния представлено на рис. 7. Структура основного состояния в этом случае состоит из блоков, полученных для одного дефекта, поэтому выражения для энергий и основные выводы по структурным переходам могут быть без труда обобщены для монослоя с произвольным конечным числом дефектов.

Важным является также то, что полидисперсность системы решающим образом влияет на структуру основного состояния и при необходимости может выступать в роли управляющего параметра для создания тех или иных структур. В этом случае полученная выше фазовая диаграмма в пространстве «размер дефекта — количество частиц» с наблюдаемой немонотонностью будет безусловно полезной.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение основного состояния сильно взаимодействующих частиц представляет собой фундаментальную задачу, решение которой необходимо для полноценного описания различных физических свойств, определяющихся корреляциями. Система магнитных однодоменных наночастиц в тонком

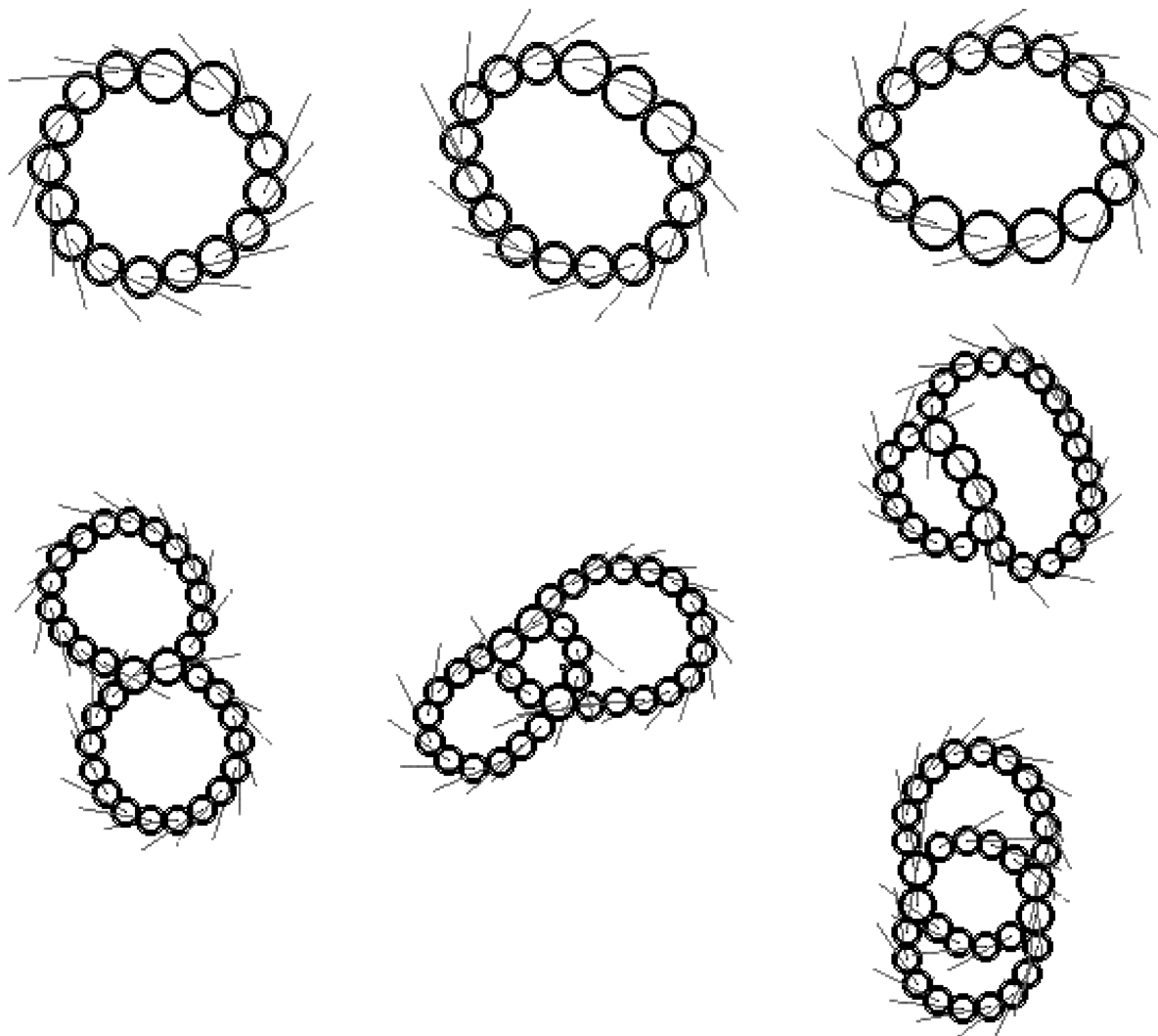


Рис. 7. Основные состояния систем с различным числом дефектов фиксированного диаметра, полученные в компьютерном моделировании. Слева направо число дефектов возрастает от 2 до 4, отношение диаметров на этих рисунках постоянно и равно  $d_2/d_1 = 1.35$ . Легко видеть, что структура основного состояния системы с несколькими дефектами оказывается собранной из элементарных блоков структур, наблюдаемых для единичного дефекта

слое, изучаемая в данной работе, представляет собой пример подобной системы, свойства которой во многом зависят от интенсивности межчастичных взаимодействий. В этом случае дальнедействующее нецентральное магнитное диполь-дипольное взаимодействие и наличие пространственных ограничений на центры масс частиц, способны привести к новым и интересным эффектам. Однако при описании многочастичных систем с сильным взаимодействием неизбежно возникает вопрос метода — точные аналитические решения оказываются недоступными; теории, основанные на различного рода разложени-

ях, будь то теории среднего поля или вириальные разложения более высокого порядка, обладают ограниченной областью применения и, как правило, не позволяют изучать основное состояние скоррелированных частиц; компьютерное моделирование, являясь эффективным инструментом в изучении задач многих тел, становится все более и более трудоемким при понижении температуры.

В данной работе предложен метод, основанный на комбинации компьютерного эксперимента и прямых аналитических вычислений. Вместо одного очень продолжительного компьютерного экспери-

мента была проведена серия менее точных, но относительно быстрых опытов по моделированию заморозки магнитной жидкости, результатами которых, вместо единственной структуры, на которой, возможно, достигается абсолютный минимум энергии системы, стал набор «редких событий» — структур, на которых достигаются различные локальные минимумы. Зная результаты компьютерного моделирования — структуры, вероятность их появления, энергии взаимодействия, координаты, направления моментов — в систему удается ввести ряд дополнительных ограничений на координаты частиц и ориентации их моментов. Существенное уменьшение числа степеней свободы позволяет аналитически записать и минимизировать энергии каждой из полученных структур. В итоге, после непосредственного сравнения энергий различных структур-претендентов, удается сделать вывод об основном состоянии системы. Подобный метод позволяет с уверенностью говорить о предельных переходах, т. е. об энергиях систем, где число частиц стремится в бесконечность, и в возможностях вырождения основного состояния, так как позволяет использовать доказательность непосредственных аналитических вычислений.

Разработанный метод был применен для анализа основного состояния системы однодоменных магнитных частиц одного размера с одной и несколькими дефектными частицами в квазидвумерном слое. В обоих случаях учитывалось магнитное диполь-дипольное взаимодействие между всеми частицами, а их отталкивание на коротких расстояниях моделировалось потенциалом мягких сфер в компьютерном эксперименте и потенциалом твердых сфер в теоретическом анализе. Для частиц данного размера квантовые поправки пренебрежимо малы.

Оказалось, что в системе с одиночным дефектом в основном состоянии возможно формирование кольца с дефектом и совершенно новой структуры, в которой частицы основной фракции выстраиваются вдоль силовых линий дефекта. В системе существуют два управляющих параметра. Во-первых, отношение диаметров дефекта и частицы основной фракции и, во-вторых, полное число частиц в системе. Энергии обеих структур зависят от отношения размера дефекта к размеру частицы основной фракции практически линейно, а полная энергия основного состояния системы для фиксированного числа частиц как функция этого отношения имеет следующий вид: до точки вырождения основного состояния полная энергия системы совпадает с энергией КД, затем, изменив угол наклона, продолжает убывать практически линейно, совпадая с энергией МСЛ.

Для любого числа частиц удается обнаружить значение отношения диаметров, при котором основное состояние является вырожденным, т. е. МСЛ и КД обладают одинаковыми энергиями, в этой точке полная энергия системы недифференцируема. Если число частиц в нанослое мало — меньше десяти — формируется КД. При небольшом увеличении числа частиц формирование МСЛ становится возможным, но диаметр дефекта должен быть значительно больше, чем основной фракции, чтобы компенсировать проигрыш в энергии, связанный с формированием двух дуг из феррочастиц вместо одного кольца. Необходимый для перехода размер дефекта убывает с ростом частиц вплоть до минимума фазовой диаграммы, который достигается при  $N = 21$ , т. е. для системы, в которой двадцать частиц основной фракции. В этом случае длина дуг становится оптимальной. Для большего числа частиц при постоянном размере дефекта увеличение длин дуг приводит к тому, что поле, создаваемое дефектом, становится слишком слабым, чтобы удерживать частицы. Таким образом, при дальнейшем росте  $N$  наблюдается рост критического диаметра дефекта, при котором происходит вырождение основного состояния.

Структура основного состояния системы с несколькими дефектами состоит из блоков, полученных для одного дефекта, поэтому основные выводы, приведенные ранее, могут быть без труда обобщены на случай нанослоя с произвольным конечным числом дефектов.

Решающее влияние полидисперсности системы на структуру основного состояния, подтверждаемое немонотонностью кривой вырождения основного состояния в пространстве «размер дефекта — количество частиц», указывает на возможность контролируемого агрегирования магнитных наночастиц в нанослое для создания тех или иных структур.

Заметим, что как разработанный в этой статье метод, так и полученные результаты, вообще говоря, описывая относительно модельные системы, могут быть использованы для описания систем ультрахолодных полярных молекул в основном состоянии [57–60], где вклад диполь-дипольного взаимодействия также доминирует над кинетической энергией. В этом случае квантовые поправки могут быть учтены посредством теории возмущений. Аналогичным образом, для системы феррочастиц с помощью теории возмущений возможно учесть влияние температуры.

Отдельный интерес представляет влияние внешнего магнитного поля на структуру основного состояния, поэтому изучение структур, формирую-

щихся в монослое в магнитном поле произвольной напряженности и направления, является на сегодняшний день одним из основных направлений исследований. Наличие еще одного управляющего параметра открывает дополнительные возможности структурных перестроек и делает данную задачу еще более интересной.

Работа выполнена при финансовой поддержке АФГИР (CDRF) (грант № PG07-005-02), DFG-РФФИ (грант № 06-02-04019), НО (грант № 1108/12-1), РФФИ (грант № 08-02-00647), АВЦП (грант № 2.1.1/1535), ФАНИ (грант № 02.740.11.0202), а также гранта Президента РФ (МК-6415.2010.2).

### ЛИТЕРАТУРА

1. I. Anton, I. de Sabata, and L. Vékás, *J. Magn. Magn. Mat.* **85**, 219 (1990).
2. K. Raj, B. Moskowicz, and R. Casciari, *J. Magn. Magn. Mat.* **149**, 174 (1995).
3. C. Alexiou, R. Jurgons, R. Schmid et al., *J. Drug. Target.* **11**, 139 (2003).
4. I. Hilger, W. Andrä, R. Hergt et al., Narosa Publishing House, New Delhi (2004).
5. A. Lubbe, C. Alexiou, and C. Bergemann, *J. Surg. Res.* **95**, 200 (2001).
6. A. Y. Zubarev and L. Y. Iskakova, *JETP* **80**, 857 (1995).
7. M. A. Osipov, P. I. C. Teixeira, and M. M. TelodaGamma, *Phys. Rev. E* **54**, 2597 (1996).
8. A. O. Ivanov and S. S. Kantorovich, *Phys. Rev. E* **70**, 021401 (2004).
9. A. O. Ivanov, S. S. Kantorovich, V. S. Mendeleev et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **300**, 206 (2006).
10. S. Kantorovich, J. J. Cerdà, and C. Holm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1883 (2008).
11. E. Elfimova and A. Ivanov, *JETP* **138**, 162 (2010).
12. J. J. Cerda, E. Elfimova, V. Ballenegger et al., *Phys. Rev. E* **81**, 011501 (2010).
13. P. Langevin, *J. de Phys.* **4**, 678 (1905).
14. P. Langevin, *Ann. Chim. et Phys.* **5**, 70 (1905).
15. M. I. Shliomis, *Sov. Phys. Usp.* **17**, 153 (1974).
16. A. Cebers, *Magneto hydrodynamics* **18**, 137 (1982).
17. A. O. Ivanov and O. B. Kuznetsova, *Phys. Rev. E* **64**, 041405 (2001).
18. S. Odenbach and H. Gilly, *J. Magn. Magn. Mat.* **152**, 123 (1996).
19. S. Odenbach and S. Thurm, *Lecture Notes in Physics*, Vol. 594, Springer, Berlin, Germany (2002), p. 185.
20. S. Odenbach, *Lecture Notes in Physics*, Vol. 71, Springer, Berlin, Heidelberg (2002).
21. Y. N. Skibin, V. V. Chekanov, and Y. L. Raikher, *JETP* **45**, 496 (1977).
22. P. C. Scholten, *IEEE Trans. Magn.* **16**, 221 (1980).
23. S. Taketomi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 1137 (1983).
24. E. Hasmoney, J. Depuyrot, M. H. Sousa et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 6628 (2000).
25. V. Buzmakov and A. Pshenichnikov, *J. Colloid Interface Sci.* **182**, 63 (1996).
26. G. Meriguet, E. Dubois, A. Bourdon et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **289**, 39 (2005).
27. L. Pop and S. Odenbach, *J. Phys.: Cond. Mat.* **18**, 2758 (2006).
28. D. Bica, L. Vekas, M. Avdeev et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **311**, 17 (2007).
29. A. Wiedenmann, U. Keiderling, M. Meissner et al., *Phys. Rev. B* **77**, 184417 (2008).
30. M. Klokkenburg, R. Dullens, W. Kegel et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037203 (2006).
31. J. J. Cerdà, S. Kantorovich, and C. Holm, *J. Phys.: Cond. Mat.* **20**, 204125 (2008).
32. A. V. Lebedev and S. N. Lysenko, *J. Magn. Magn. Mat.* **323**, 1198 (2011).
33. T. Prokopieva, V. Danilov, S. Kantorovich et al., *Phys. Rev. E* **80**, 031404 (2009).
34. P. Jund, S. G. Kim, D. Tomanek et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3049 (1995).
35. D. Tomanek, S. G. Kim, P. Jund et al., *Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Clusters* **40**, 539 (1997).
36. H. Morimoto and T. Maekawa, *J. Phys. A* **33**, 247 (2000).
37. H. Morimoto, T. Maekawa, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. E* **68**, 061505 (2003).



38. F. Kun, W. Wen, K. F. Pál et al., *Phys. Rev. E* **64**, 061503 (2001).
39. C. Xu, Y. Ma, P. Hui et al., *Chin. Phys. Lett.* **22**, 485 (2005).
40. Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, E. S. Soldatov et al., *Thin Solid Films* **515**, 731 (2006).
41. J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
42. J. J. Weis and D. Levesque, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2729 (1993).
43. Z. Wang and C. Holm, *Phys. Rev. E* **68**, 041401 (2003).
44. J. P. Huang and C. Holm, *Phys. Rev. E* **70**, 061404 (2004).
45. T. Kristóf and I. Szalai, *Phys. Rev. E* **68**, 041109 (2003).
46. C. Holm and J.-J. Weis, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **10**, 133 (2005).
47. C. Holm, A. Ivanov, S. Kantorovich, E. Pyanzina et al., *J. Phys.: Cond. Mat.* **18**, S2737 (2006).
48. J. Jordanovic and S. H. L. Klapp, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 038302 (2008).
49. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford (1987).
50. P. J. Camp and G. N. Patey, *Phys. Rev. E* **62**, 5403 (2000).
51. G. Ganzenmueller and P. J. Camp, *J. Chem. Phys.* **126**, 191104 (2007).
52. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth et al., *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
53. S. Kantorovich, *J. Magn. Magn. Mat.* **258**, 471 (2003).
54. A. Ivanov, Z. Wang, and C. Holm, *Phys. Rev. E* **69**, 031206 (2004).
55. A. O. Ivanov, *J. Magn. Magn. Mat.* **154**, 66 (1996).
56. B. Y. Kim, I. B. Shim, O. L. A. Monti et al., *Chem. Comm.* **47**, 890 (2011).
57. J. Doyle, B. Friedrich, R. Krems et al., *Eur. Phys. J. D* **31**, 149 (2004).
58. J. Sage, S. Sainis, T. Bergeman et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 203001 (2005).
59. L. Pollet, J. D. Picon, H. P. Büchler et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 125302 (2010).
60. L. Bonnes, H. Büchler, and S. Wessel, *New J. Phys.* **12**, 053027 (2010).