

На правах рукописи



**Кузнецов Андрей Аркадьевич**

**ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА И  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СУСПЕНЗИИ  
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАГНИТНЫХ  
НАНОЧАСТИЦ**

Специальность 01.02.05 —  
«Механика жидкости, газа и плазмы»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Пермь — 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

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

Официальные оппоненты: **Зубарев Андрей Юрьевич**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры математической физики

**Пещеренко Сергей Николаевич**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
АО «Новомет-Пермь», начальник Инженерно-технического центра

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет»

Защита состоится 1 декабря 2016 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.012.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук и на его сайте [www.icmm.ru](http://www.icmm.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук, доцент



А.Л. Зув

## Общая характеристика работы

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

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

Направленные потоки и установившееся пространственное распределение частиц в жидкости во многом определяются межчастичными взаимодействиями – гидродинамическими, стерическими, ван-дер-ваальсовыми и магнитодипольными. Но как теоретическое, так и экспериментальное изучение роли взаимодействий сопряжено с целым рядом методических трудностей. Особую сложность для исследователей представляют анизотропные и дальнедействующие магнитодипольные взаимодействия. В результате непосредственное влияние взаимодействий на процессы переноса в магнитной суспензии пока мало освещено в отечественной и зарубежной литературе, а другие тесно связанные проблемы, напротив, остаются предметом активных дискуссий на протяжении уже нескольких десятилетий. К таким проблемам относится механизм фазового расслоения магнитной жидкости с образованием в ней высококонцентрированных микрокапельных агрегатов, а также возможность спонтанного возникновение в суспензии крупномасштабной магнитной структуры и связанное с этим изменение её макроскопических свойств. Перечисленные проблемы, которым и посвящено диссертационное исследование, несомненно актуальны и представляют значительный интерес для развития физики и механики магнитных дисперсных систем.

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

**Научная новизна:**

1. Численно решена задача о гравитационной седиментации магнитных наночастиц в горизонтальном слое магнитной жидкости. Особенностью решения является прямой и точный учёт стерических и магнитодипольных взаимодействий между оседающими коллоидными частицами.

2. Установлены пределы применимости известных в литературе выражений для коэффициента броуновской градиентной диффузии магнитных частиц и предложена новая аппроксимационная формула, справедливая в более широком диапазоне энергий магнитодипольных взаимодействий.

3. Численно исследовано спонтанное ориентационное упорядочение дипольных моментов частиц в конечных объёмах магнитной суспензии, ограниченных жёсткими стенками. Продемонстрировано существенное влияние размера и формы контейнера на параметры перехода в упорядоченное состояние и на магнитную структуру системы.

4. Исследована динамика спонтанного перемагничивания в стержнеобразной жёсткой цепочке магнитных частиц, подверженной вращательному броуновскому движению. Обнаружена аналогия этого процесса с неелевской релаксацией одиночной суперпарамагнитной частицы.

5. Исследована динамика и равновесная структура одиночной гибкой цепочки магнитных частиц, взвешенной в вязкой среде. Определены условия перехода такой цепочки в состояние плотной квазисферической или тороидальной глобулы.

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

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Комплекс программ для численного моделирования ланжевеновской динамики взаимодействующих магнитных частиц, взвешенных в вязкой среде.

2. Аппроксимационные выражения для коэффициента градиентной диффузии, осмотического давления и свободной энергии магнитных коллоидных частиц.

3. Вывод о том, что в поле тяжести магнитодипольные взаимодействия могут привести к увеличению коэффициента сегрегации магнитных частиц на несколько порядков, не приводя при этом к фазовому расслоению системы.

4. Вывод о том, что в микрообъёме концентрированной магнитной суспензии, помещенной в контейнер с жёсткими стенками, при достаточно высоких энергиях магнитодипольных взаимодействий происходит спонтанное формирование крупномасштабной магнитной структуры, вид которой определяется формой контейнера.

5. Вывод о существовании глубокой аналогии между динамикой теплового перемагничивания стержнеобразной цепочки магнитных частиц и неелевской релаксацией одиночной суперпарамагнитной частицы с одноосной анизотропией.

6. Вывод о том, что для длинной гибкой цепочки магнитных наночастиц, взвешенной в вязкой среде, возможен переход в состояние компактной глобулы, но лишь при условии, что целостность цепочки поддерживается дополнительными межчастичными взаимодействиями, отличными от магнитодипольных.

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

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

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: V Краевая научно-практическая конференция «Физика для Пермского края» (Пермь, 2012); 1-я и 2-я Российская конференция по магнитной гидродинамике (Пермь, 2012, 2015); 15-я и 16-я Международная плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2012, 2014); XVIII и XIX Зимняя школа по механике сплошных сред (Пермь, 2013, 2015); IV и V Всероссийская научная конференция «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных систем» (Ставрополь, 2013, 2015); Mini-workshop meeting «Soft Magnetic Matter: Selected Topics» (Пермь, 2014); 9th International Pamir Conference on Fundamental and Applied MHD, Thermo Acoustics and Space Technologies (Рига, Латвия, 2014); Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014 (Москва, 2014); XXIV Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2015); 14th International Conference on Magnetic Fluids (Екатеринбург, 2016).

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

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

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

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

## Содержание работы

**Введение** содержит общую характеристику диссертационной работы. Здесь формулируется цель работы, приводится обоснование актуальности проводимых исследований, а также научной новизны, практической значимости и достоверности полученных результатов. Приводятся основные положения, выносимые на защиту. Завершает эту часть описание структуры диссертации.

**Первая глава** носит обзорный характер. Даются общие представления о магнитных суспензиях и проводится анализ современного состояния проблем, затрагиваемых в диссертационном исследовании.

**Вторая глава** содержит описание математической модели магнитной суспензии и методики расчётов. Сущность используемого в работе подхода заключается в следующем: вместо того, чтобы рассматривать суспензию в приближении сплошной среды и характеризовать её совокупностью скалярных и векторных полей (поля концентрации дисперсной фазы, скорости, намагниченности и т.д.), динамика каждой отдельной коллоидной частицы рассматривается индивидуально. Дело в том, что уравнения гидродинамики магнитной жидкости, вообще говоря, необходимо дополнить набором материальных соотношений (например, законом намагничивания и зависимостью коэффициента диффузии частиц от температуры и концентрации). В литературе точный вид таких соотношений отсутствует, имеются лишь приближения с ограниченной областью применимости. В то же время, выражения для парных потенциалов межчастичных взаимодействий имеют хорошо известный и относительно простой вид. Расчёт макроскопических свойств суспензии на основе численного анализа коллективной динамики взвешенных в ней частиц позволяет обойти ограничения на величину концентрации частиц и энергии их взаимодействия. Во всех рассматриваемых в работе задачах моделируемая система представляет собой совокупность из фиксированного конечного числа магнитных наночастиц ( $N$ ), взвешенных в вязкой немагнитной среде. Макроскопические потоки в системе отсутствуют. Предполагается, что магнитный момент  $\mu$  «вморожен» в тело частицы. Уравнения движения  $i$ -й

частицы в безразмерной форме имеют вид:

$$\dot{\mathbf{v}}_i^* = -\frac{\partial U_i^*}{\partial \mathbf{r}_i^*} - \gamma^{*T} \mathbf{v}_i^* + \boldsymbol{\zeta}_i^{*T}, \quad J^* \dot{\boldsymbol{\omega}}_i^* = -\boldsymbol{\mu}_i \times \frac{\partial U_i^*}{\partial \boldsymbol{\mu}_i} - \gamma^{*R} \boldsymbol{\omega}_i^* + \boldsymbol{\zeta}_i^{*R}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{v}_i^*$  и  $\boldsymbol{\omega}_i^*$  – линейная и угловая скорости частицы, точка означает производную по времени,  $\mathbf{r}_i^*$  – положение центра частицы,  $\gamma^{*T}$  и  $\gamma^{*R}$  – коэффициенты поступательного и вращательного трения,  $U_i^*$  – полная потенциальная энергия частицы,  $J^* = 0.1$  – момент инерции частицы,  $\boldsymbol{\zeta}_i^{*T}$  и  $\boldsymbol{\zeta}_i^{*R}$  – случайная броуновская сила и момент,  $\langle \boldsymbol{\zeta}_i^{*T(R)} \rangle = \mathbf{0}$ , где скобки означают усреднение по времени. Выполняется флуктуационно-диссипационная теорема:  $\langle \boldsymbol{\zeta}_i^{*T(R)}(t_1^*) \boldsymbol{\zeta}_j^{*T(R)}(t_2^*) \rangle = 6\gamma^{T(R)} \delta_{ij} \delta^*(t_1^* - t_2^*)$ . «Звёздочка» означает переход к безразмерным величинам: масштаб расстояния – диаметр частицы  $d$ , масштаб массы – масса частицы  $m$ , масштаб энергии – энергия броуновского теплового движения  $k_B T$ , где  $T$  – температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Уравнения (1) называются *уравнениями Ланжевена*. Если внешние условия стационарны, описываемая ими система со временем приходит в состояние термодинамического равновесия, в котором все её макроскопические характеристики слабо флуктуируют вблизи средних значений, которые не зависят от  $\gamma^{*T(R)}$ . В этом случае можно не учитывать зависимость подвижности частиц от их окружения, т.е. пренебречь гидродинамическими взаимодействиями. Коэффициенты трения поэтому полагаются постоянными  $\gamma^{*T(R)} = 1$ . Межчастичные взаимодействия рассматриваются в стандартном приближении *твёрдых дипольных сфер*:

$$U_i^* = \sum_{j, j \neq i} [u_{DD}^*(i, j) + u_{SR}^*(r_{ij}^*)], \quad u_{DD}^*(i, j) = \lambda \left( \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_j}{r_{ij}^{*3}} - \frac{3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}^*)(\hat{\boldsymbol{\mu}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}^*)}{r_{ij}^{*5}} \right), \quad (2)$$

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

где  $u_{DD}^*$  – потенциал диполь-дипольных (магнитодипольных) взаимодействий,  $\lambda = \mu_0 \mu^2 / 4\pi d^3 k_B T$  – параметр магнитодипольных взаимодействий,  $u_{SR}^*$  – потенциал стерических взаимодействий (приближение потенциала твёрдых сфер). Для моделирования ланжевенской динамики был создан специализированный программный комплекс. Для численного интегрирования уравнений (1) использовалась модификация алгоритма Верле для стохастических уравнений движения<sup>1</sup>, расчёт сил и моментов межчастичных взаимодействий выполнялся с использованием графических процессоров. Все вычисления проводились на кластере «Уран» ИММ УрО РАН.

В **третьей главе** проблема массопереноса в магнитной жидкости рассматривается на примере задачи о седиментации взаимодействующих магнитных наночастиц в плоском горизонтальном слое суспензии. Конкуренция

<sup>1</sup>Grønbech-Jensen et al. // Comput. Phys. Commun. – 2014. – Vol. 185. – P. 524.

между гравитационным осаждением и градиентной броуновской диффузией, стремящейся выровнять концентрацию дисперсной фазы в объёме системы, ведёт к формированию стационарного неоднородного распределения частиц по высоте, вид которого во многом зависит от типа и интенсивности межчастичных взаимодействий.

Моделируемая система представляет собой трёхмерную прямоугольную ячейку размерами  $L \times L \times L_z$ , заполненную фиксированным числом твёрдых дипольных сфер. Поле тяжести направлено против оси  $Z$ . Плоскости  $z = 0$  и  $z = L_z$  непроницаемы для частиц. Для имитации геометрии бесконечного плоского слоя вдоль осей  $X$  и  $Y$  на систему накладываются периодические граничные условия. Благодаря этому в плоскостях, перпендикулярных полю, частицы всегда будут распределены равномерно и свойства системы будут зависеть только от вертикальной координаты. Выражение для потенциальной энергии  $i$ -частицы дополняется её энергией в поле тяжести  $G\zeta_i$ , где  $G = \Delta\rho\nu g L_z / k_B T$  – безразмерный гравитационный параметр,  $\Delta\rho$  – разность плотностей материала частицы и жидкости-носителя,  $\nu$  – объём частицы,  $g$  – гравитационное ускорение,  $\zeta = z/L_z$  – нормированная  $z$ -координата ( $0 \leq \zeta \leq 1$ ). Результат моделирования – стационарный профиль  $\varphi = \varphi(\zeta)$ , где  $\varphi$  – локальная объёмная доля частиц на некоторой высоте  $\zeta$ . Вид профиля определяется задаваемыми на входе параметрами  $G$ ,  $\lambda$ , а также *средней* объёмной долей частиц в системе  $\bar{\varphi} = \nu N/V$ , где  $V = L^2 L_z$  – объём системы.

Данные моделирования используются для поиска аппроксимации для коэффициента градиентной диффузии магнитных наночастиц  $D$ . Выводится простое аналитическое соотношение, связывающее концентрационный профиль с коэффициентом диффузии:

$$\tilde{D}(\lambda, \varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} = -\varphi G, \quad (3)$$

где  $\tilde{D}(\lambda, \varphi) = D/D_0 K(\varphi)$ ,  $K(\varphi) = b(\varphi)/b_0$  – относительная гидродинамическая подвижность частицы,  $b(\varphi)$  – подвижность частицы в суспензии,  $b_0$  – подвижность частицы в несущей жидкости,  $D_0 = b_0 k_B T$  – эйнштейновский коэффициент диффузии. Функция  $\varphi = \varphi(\zeta)$  для различных значений  $\lambda$  получается как результат моделирования. Точный вид функции  $\tilde{D} = \tilde{D}(\lambda, \varphi)$  *неизвестен*. Значения  $\tilde{D}$  в широком диапазоне значений  $\lambda$  и  $\varphi$  получены нами из соотношения (3) и аппроксимированы выражением

$$\tilde{D}(\lambda, \varphi) = 1 + 2\varphi \frac{4 - \varphi}{(1 - \varphi)^4} - \left( e^{B(\lambda)\varphi} - e^{C(\lambda)\varphi} \right), \quad (4)$$

$$B(\lambda) = 1.3\lambda, \quad C(\lambda) = 1.3\lambda - 3\lambda^2 + 0.1\lambda^4 - 0.018\lambda^6.$$

Первые два слагаемых в выражении для  $\tilde{D}$  представляют собой известный коэффициент диффузии твёрдых сфер (получен в приближении Карнахана-Старлинга). О применимости аппроксимации (4) для описания расчётных профилей можно судить по рис. 1. Она справедлива при  $\lambda \lesssim 4$ . Большинство найденных в литературе приближений для коэффициента диффузии точно



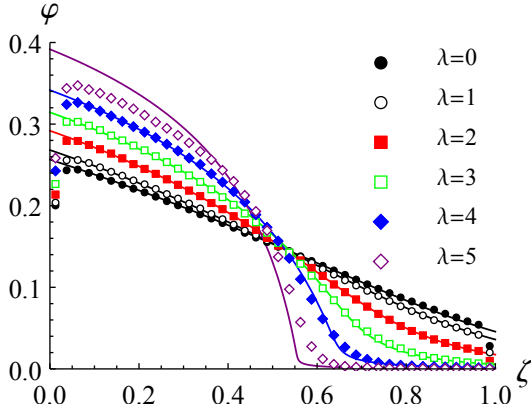


Рис. 1 — Концентрационные профили магнитных частиц.  $\bar{\varphi} = 0.15$ ,  $G = 5$ . Символы — результат моделирования, сплошные кривые получены в рамках приближения (4).

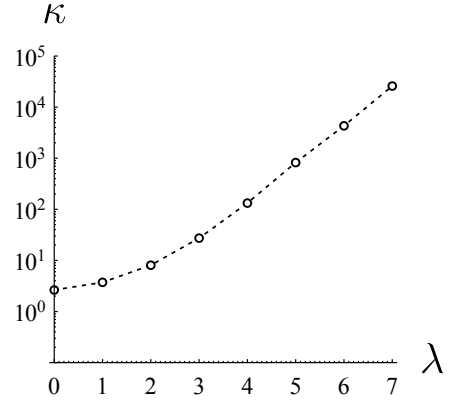


Рис. 2 — Коэффициент сегрегации частиц в поле тяжести как функция параметра взаимодействий  $\lambda$ . По вертикальной оси выбран логарифмический масштаб.  $\bar{\varphi} = 0.15$ ,  $G = 5$ .

описывают численные данные только при  $\lambda \leq 2$ . Теория «логарифмической свободной энергии»<sup>2</sup> хорошо работает при  $\lambda \lesssim 3$ . Дополнительно на основе найденной аппроксимации выводятся формулы для осмотического давления частиц  $\Pi$  и магнитодипольной поправки к свободной энергии магнитной жидкости  $\Delta F$ :

$$\frac{\nu\Pi}{k_B T} = \frac{\varphi + \varphi^2 + \varphi^3 - \varphi^4}{(1 - \varphi)^3} + \frac{1 - e^{B(\lambda)\varphi}}{B(\lambda)} - \frac{1 - e^{C(\lambda)\varphi}}{C(\lambda)}, \quad (5)$$

$$\frac{\Delta F}{Nk_B T} = \frac{1 - e^{C(\lambda)\varphi}}{C(\lambda)\varphi} - \frac{1 - e^{B(\lambda)\varphi}}{B(\lambda)\varphi} - \ln \frac{|C(\lambda)|}{B(\lambda)} + \text{Ei}(C(\lambda)\varphi) - \text{Ei}(B(\lambda)\varphi), \quad (6)$$

где  $\text{Ei}(x) = -\int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$  — интегральная показательная функция. Формулы демонстрируют отличное согласие с известными численными результатами других авторов.

Увеличение параметра  $\lambda$  с 0 до 7 ведёт к увеличению коэффициента сегрегации частиц  $\kappa = \varphi_{max}/\varphi_{min} - 1$  на несколько порядков (см. рис. 2). Кроме того, при высоких  $\lambda$  на расчётных профилях наблюдается область с высоким градиентом плотности, напоминающая межфазный слой Гиббса. Чтобы понять, могут ли магнитодипольные взаимодействия действительно привести к фазовому расслоению системы, проводится сравнение с жидкостью Леннард-Джонса, фазовое расслоение в которой хорошо изучено. Изотропное короткодействующее притяжение между сферами Леннард-Джонса характеризуется параметром взаимодействия  $\epsilon^*$ . Известно<sup>3</sup>, что расслоение наблюдается при  $\epsilon^* > \epsilon_c^* \simeq 0.92$ . Седиментация сфер Леннард-Джонса моделировалась методом ланжевеновской динамики, рассчитывалась относитель-

<sup>2</sup>Elfimova E. A., Ivanov A. O., Camp P. J. // Physical Review E. — 2012. — Vol. 86, no. 2. — P. 021126.

<sup>3</sup>Smit B. // J.Chem.Phys. — 1992. — Vol. 96, no. 11. — P. 8639–8640.

ная толщина переходного слоя  $\Psi = 1/\max_{\zeta} (|\partial\varphi/\partial\zeta|)$ . Зависимость  $\Psi = \Psi(\epsilon^*)$  оказалась отчетливо разделена на участок быстрого спада при  $\epsilon^* < \epsilon_c^*$  и пологий участок при  $\epsilon^* > \epsilon_c^*$  (см. рис. 3). Зависимость  $\Psi = \Psi(\lambda)$  для дипольных

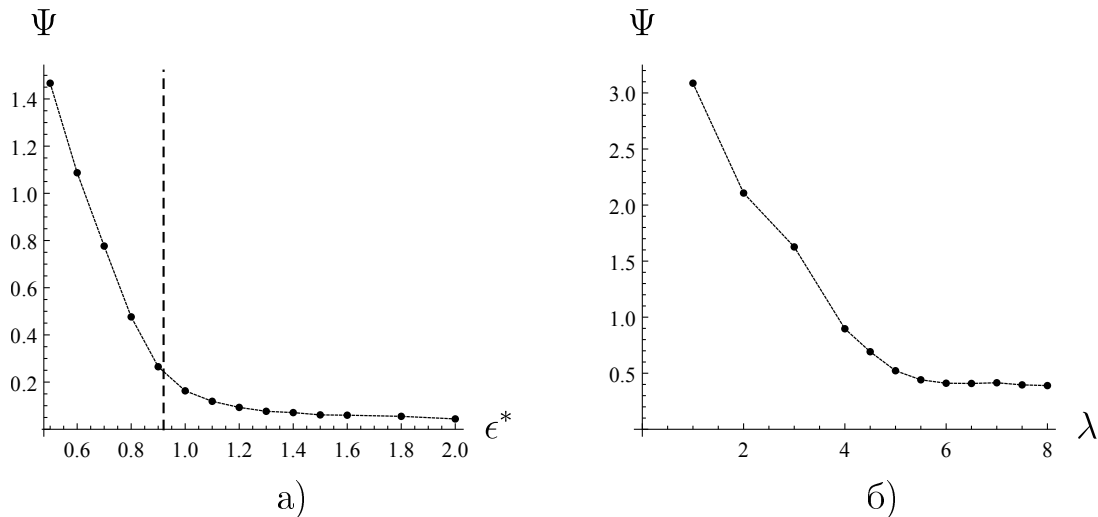


Рис. 3 — Зависимость относительной толщины переходного слоя концентрационного профиля от параметра взаимодействий: а) для сфер Леннард-Джонса, вертикальный пунктир — критическая точка  $\epsilon_c^* = 0.92$ ; б) для твёрдых дипольных сфер.  $\bar{\varphi} = 0.15$ ,  $G = 5$ .

сфер аналогична. Основываясь только лишь на подобии двух кривых, можно предположить, что фазовое расслоение в системе твёрдых дипольных сфер происходит в диапазоне  $4 < \lambda < 6$ . Однако возможность истинного фазового расслоения в дипольной жидкости ставит под сомнение поведение двух систем при снятии поля тяжести. Показано, что жидкость Леннард-Джонса сохраняет сильную неоднородность в отсутствие гравитации при  $\epsilon^* > \epsilon_c^*$ , а система дипольных сфер быстро восстанавливает однородность даже при  $\lambda = 7$ .

Показано, что плотная гексагональная упаковки частиц формируется вблизи дна моделируемого слоя при  $\varphi \geq 50\%$ . Это явление обусловлено в первую очередь стерическими взаимодействиями и имеет место в том числе при  $\lambda = 0$ . Увеличение  $\lambda$  приводит к увеличению объема, занятого плотной фазой. При снятии внешнего поля плотная упаковка не сохраняется даже при высоких  $\lambda$ . Кроме того, при  $\lambda \geq 5$  в системе возникает спонтанная намагниченность. Распределение намагниченности оказывается неоднородно по высоте, однако всюду в системе вектор намагниченности ориентирован строго в плоскости слоя. Это объясняется тем, что появление нормальной к слою компоненты намагниченности энергетически невыгодно, т.к. приводит к появлению больших размагничивающих полей.

Проблема ориентационного упорядочения в суспензии магнитных частиц более подробно рассматривается в **четвёртой главе**. Вопрос о том, могут ли магнитодипольные взаимодействия привести к спонтанному переходу магнитной суспензии в ориентационно упорядоченное состояние, остаётся дискуссионным в течение нескольких десятилетий. Если переход возможен, это должно оказать существенное влияние на чувствительность жидкости к внеш-

нему полю и на её реологические свойства. Переход до сих пор не наблюдался экспериментально, его убедительные теоретические описания отсутствуют. Однако упорядочение многократно наблюдали с помощью численного моделирования методами Монте-Карло и молекулярной (ланжевендовской) динамики. Традиционно при численном моделировании дипольных систем на них накладывают периодические граничные условия, чтобы имитировать поведение макроскопического объёма с помощью конечного числа частиц. В данной работе исследуется возможность ориентационного упорядочения в малом объёме магнитной суспензии, ограниченном жёсткими стенками. Это позволило показать, что упорядочение не является артефактом наложения конкретных граничных условий, а также изучить влияние формы контейнера на характер магнитной структуры системы. Недостатком используемого подхода является сильная зависимость результатов расчётов от числа частиц. Линейные размеры моделируемых систем не превышают нескольких сотен диаметров частиц, т.е. это *микроскопические* системы.

Рассматривается поведение частиц в контейнерах сферической и цилиндрической формы. Внешние силовые поля отсутствуют. Объёмная доля частиц лежит в диапазоне  $0.3 \leq \varphi \leq 0.4$  (т.к. внешних полей нет, система преимущественно пространственно однородна и уже нет смысла разделять  $\varphi$  и  $\bar{\varphi}$ ). Показано, что упорядочение моментов становится возможно при  $\lambda > 4$ . Как и в случае плоского слоя, моменты частиц вблизи стенок всегда направлены по касательным к ним, чтобы исключить появление размагничивающих полей. Крупномасштабная структура сферы и цилиндра с аспектным отношением (отношением длины к диаметру)  $\Lambda \leq 1$ , имеет вихреобразный характер (см. рис. 4). Такое состояние характеризуется близким к единице приведенным тороидным моментом  $\langle Q \rangle = \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^C \times \boldsymbol{\mu}_i / r_i^C \right| \right\rangle / \mu N$ , где  $\mathbf{r}_i^C$  – расстояние от центра частицы до центра тяжести системы. На рис. 5 приведена зависимость параметров ориентационного порядка цилиндра от его аспектного отношения. При  $\Lambda > 20$  дипольный момент  $\langle P \rangle = \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \right| \right\rangle / \mu N$  резко возрастает, частицы оказываются сонаправлены параллельно оси цилиндра. Таким образом, в случае сильно вытянутого (иглообразного) контейнера возможна однородная спонтанная намагниченность.

Как предельный случай вытянутого цилиндра рассматривается стержнеобразная цепочка магнитных частиц. Центры частиц закреплены на оси цепочки, соседние частицы плотно прилегают друг к другу. Моменты частиц сохраняют полную ориентационную свободу. Обнаружено, что при  $\lambda \gg 1$  ориентация всех моментов становится одинаковой, и величина полного момента  $\langle P \rangle$  близка к единице. Переход от хаотичной ориентации моментов частиц к спонтанному упорядочению происходит в некотором диапазоне параметров  $\lambda$ , который уменьшается по мере увеличения числа частиц. При  $N > 100$  упорядочение происходит при  $\lambda \gtrsim 1.5$ . Также было обнаружено, что проекция полного момента на ось цепочки ( $P_z$ ) с течением времени непрерывно меняет знак (см. рис. 6), а частота таких перемагничиваний зависит от параметра  $\lambda$ . Была рассчитана приведенная частота  $\mathcal{V}(\lambda) = n_{rev}(\lambda) / n_{rev}(0)$ , где  $n_{rev}(\lambda)$  – число смен знака  $P_z$  за фиксированный промежуток времени. Зависимость  $\mathcal{V} = \mathcal{V}(\lambda)$  удалось количественно описать с помощью известной формулы

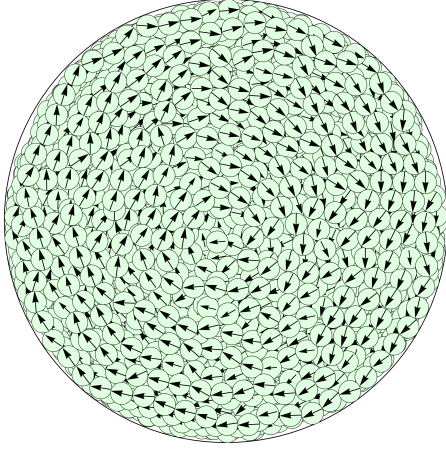


Рис. 4 — Мгновенное распределение моментов частиц в цилиндрическом контейнере с аспектным отношением  $\Lambda = 0.4$ .  $N = 2048$ ,  $\varphi = 0.4$ ,  $\lambda = 8$ .

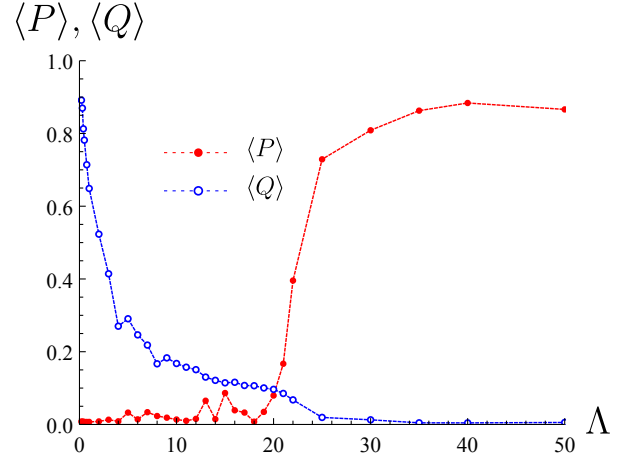


Рис. 5 — Зависимость параметров магнитного порядка цилиндрического контейнера от его аспектного отношения.  $N = 2048$ ,  $\varphi = 0.4$ ,  $\lambda = 8$ .

для неелевского времени релаксации  $\tau_N$  суперпарамагнитной частицы с одноосной анизотропией<sup>4</sup> (см. рис. 7):

$$\mathcal{V}(\lambda) = \frac{\tau_D}{\tau_N(\tilde{\sigma}(\lambda))}, \quad \tau_N(\sigma) = \tau_D \frac{e^\sigma - 1}{2\sigma} \left( \frac{1}{1 + 1/\sigma} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} + 2^{-\sigma-1} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где  $\sigma$  – безразмерная константа анизотропии неелевской частицы,  $\tilde{\sigma}(\lambda) = a\lambda^b$  – эффективная константа анизотропии цепочки,  $a$  и  $b$  – подгоночные параметры порядка единицы, зависящие от  $N$ .

**Пятая глава** посвящена исследованию одиночной гибкой цепочки магнитных частиц в вязкой среде. Основное внимание сосредоточено на возможности спонтанного схлопывания цепочки в плотное квазисферическое образование, называемое «глобулой». Целесообразность такого исследования связана с тем, что существование перехода «клубок – глобула» в суспензии твёрдых дипольных сфер обосновывается в целом ряде теоретических работ. Предполагается, что глобулы играют роль центров нуклеации, провоцируя фазовое расслоение суспензии. Но хотя формирование цепочечных агрегатов типично для численного эксперимента, ни образования глобул, ни фазового расслоения наблюдать, как правило, не удаётся. Возможная причина противоречия: количества частиц, которое задействуется в моделировании, недостаточно для формирования цепочек необходимой длины<sup>5</sup>. В данной работе длина цепочки может быть произвольно велика. Цепочка определяется как пронумерованный набор из  $N$  твёрдых дипольных сфер такой, что  $r_{i,i+1} \leq r_{bond}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N - 1$ , где  $r_{bond}$  – задаваемый на входе параметр. Чтобы не допустить её распада под влиянием броуновского движения на отдельные агрегаты, мы вводим вспомогательный потенциал связи  $u_{bond}^*(i, i \pm 1) = u_{SR}^*(r_{bond}^* + 1 - r_{i,i \pm 1}^*)$ , который не даёт центрам соседних ча-

<sup>4</sup>Coffey W.T., et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – Vol. 131, No. 3. – P. L301-L303.

<sup>5</sup>Zubarev A. Y., Iskakova L. Y. // Phys. Rev. E. – 2003. – Vol. 68, No. 6. – P. 061203.

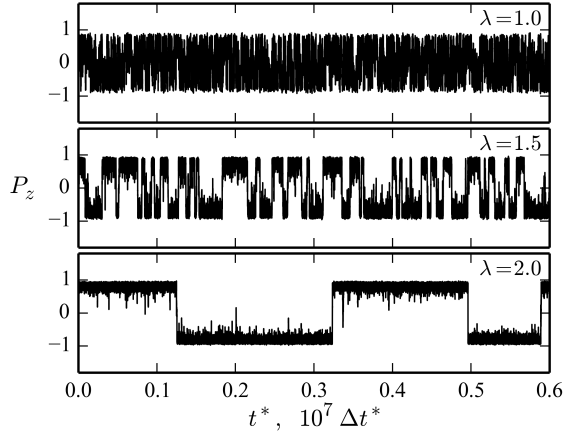


Рис. 6 — Тепловые флуктуации  $z$ -компоненты приведенного дипольного момента стержнеобразной цепочки при различных значениях параметра  $\lambda$ ,  $N = 10$ .

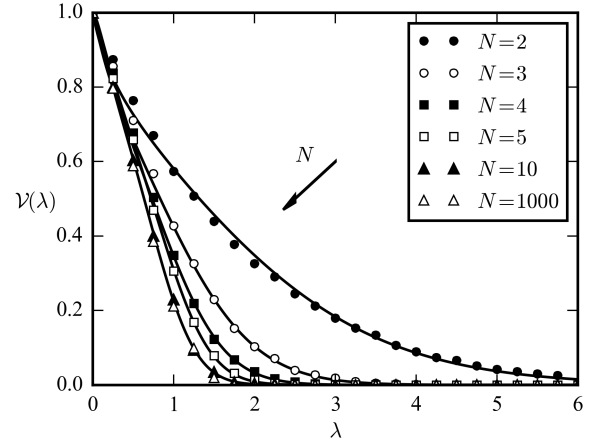


Рис. 7 — Частота перемагничивания стержнеобразной цепочки как функция параметра  $\lambda$ . Символы — результат моделирования, сплошные линии соответствуют аппроксимации (7).

стиц разойтись сильнее, чем на расстояние  $r_{bond}$ . Можно считать, что частиц связаны гибкими нерастяжимыми нитями длиной  $r_{bond}$ .

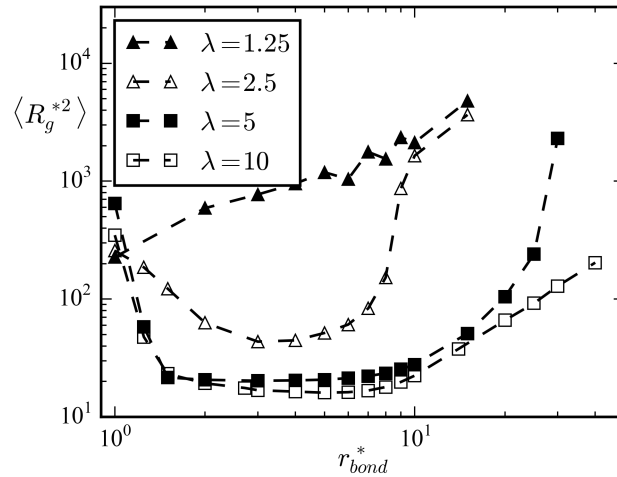


Рис. 8 — Средний квадрат радиуса гирации гибкой цепочки как функция длины связи  $r_{bond}^*$  при различных значениях  $\lambda$ ,  $N = 400$ .

В первую очередь рассматриваются цепочки, для которых  $r_{bond}^* = \sqrt[3]{2\lambda}$ , что отвечает максимальному расстоянию между центрами двух частиц, при котором энергия их магнитодипольного взаимодействия в конфигурации «голова – хвост» ещё превышает  $k_B T$ . Показано, что приведенный магнитный момент систем с  $N = 2, 3$  с ростом  $\lambda$  стремится к единице, цепочки с  $4 < N \lesssim 20$  при  $\lambda \gtrsim 6$  замыкаются в кольца с малым магнитным моментом, наиболее крупные цепочки с  $N > 100$  при  $\lambda \gtrsim 4$  образуют квазисферические глобулы без выраженного магнитного упорядочения. При  $\lambda \geq 8$  эта конфигурация сменяется тороидальной глобулой с выраженным азимутальным упорядочением диполей. Далее влияние параметра  $r_{bond}^*$  на организацию частиц в длинных цепочках исследуется более детально. Строятся зависимости средне-

го квадрата радиуса гирации  $\langle R_g^{*2} \rangle = \langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i^{*C})^2 \rangle / N$ , характеризующего линейный размер системы частиц, от  $r_{bond}^*$  (см. рис. 8). При  $r_{bond}^* = 1$  цепочка замыкается в петлю и не проявляет никакой тенденции к формированию плотных трехмерных кластеров (см. рис. 9а). Глобулы наблюдаются только

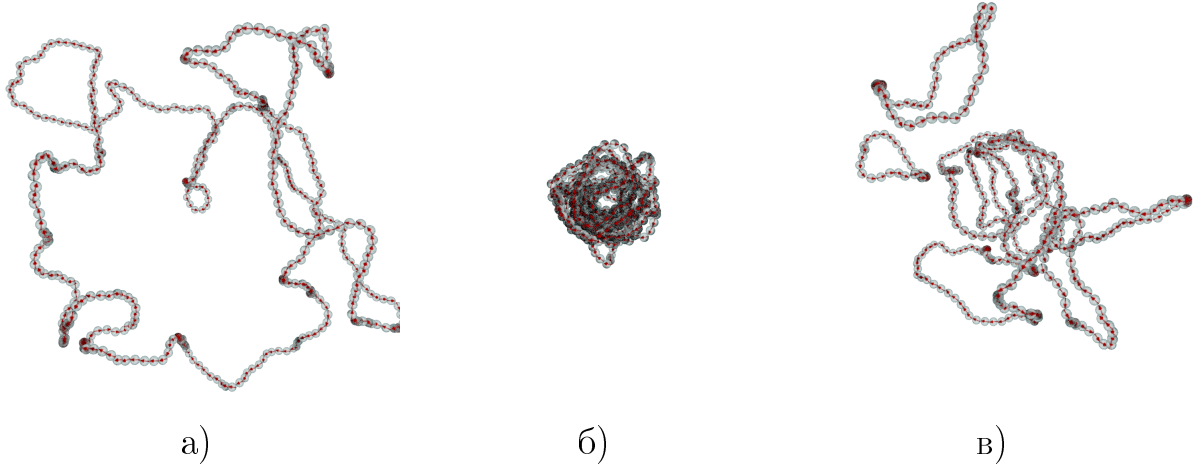


Рис. 9 — Мгновенные снимки типичных конфигураций длинной гибкой цепочки при высоких значениях параметра магнитодипольного взаимодействия.  $N = 400$ ,  $\lambda = 10$ . а)  $r_{bond}^* = 1$ ; б)  $r_{bond}^* = 10$ ; в)  $r_{bond}^* = 30$ .

в ограниченном диапазоне  $2 \leq r_{bond}^* \leq 10$  (см. рис. 9б), при дальнейшем увеличении  $r_{bond}^*$  (т.е. при переходе к пределу разреженной системы свободных частиц) глобула распадается на отдельные кольца (см. рис. 9в).

В **заключении** приведены основные итоги диссертационного исследования, рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

## Основные результаты и выводы

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

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

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

4. Показано, что в микрообъёме концентрированной магнитной жидкости, ограниченном жёсткими стенками, возможно спонтанное упорядоче-

ние дипольных моментов частиц при достаточно высоких значениях  $\lambda$ . Форма образца оказывает решающее влияние на его крупномасштабную магнитную структуру. В случае иглообразного контейнера наблюдается однородная спонтанная намагниченность. В прочих рассмотренных случаях имеет место неоднородное вихреобразное распределение намагниченности.

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

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

## Публикации автора по теме диссертации

1. *Pshenichnikov A. F., Kuznetsov A. A.* Equilibrium susceptibility of concentrated ferrocolloids: Monte Carlo simulation // *Magnetohydrodynamics*. — 2013. — Vol. 49, no. 1/2. — Pp. 101–109.
2. *Pshenichnikov A. F., Kuznetsov A. A.* Sedimentation of particles in concentrated magnetic fluids: numerical simulation // *Magnetohydrodynamics*. — 2015. — Vol. 51, no. 3. — Pp. 551–560.
3. *Pshenichnikov A. F., Kuznetsov A. A.* Self-organization of magnetic moments in dipolar chains with restricted degrees of freedom // *Physical Review E*. — 2015. — Vol. 92, no. 4. — P. 042303.
4. *Пшеничников А. Ф., Кузнецов А. А.* Влияние магнитодипольных взаимодействий на равновесную намагниченность ферроколлоидов: численное моделирование // *Вестник Пермского Университета. Серия: Физика*. — 2012. — Т. 19, № 1. — С. 47–53.
5. *Пшеничников А. Ф., Кузнецов А. А.* Самоорганизация в квазиодномерной системе твёрдых дипольных сфер // *Вестник Пермского Университета. Серия: Физика*. — 2014. — Т. 26, № 1. — С. 21–31.
6. *Пшеничников А. Ф., Кузнецов А. А.* Магнитная жидкость в зазоре пермеаметра: численное моделирование // *Сборник научных трудов 15-й Международной плесской научной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям*. — Плёс, 2012. — С. 135–140.

7. *Кузнецов А. А., Пшеничников А. Ф.* Самоорганизация в квазиодномерных системах твёрдых дипольных сфер // Сборник научных трудов IV Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». — Ставрополь, 2013. — С. 151—156.
8. *Kuznetsov A. A., Pshenichnikov A. F.* Segregation in the dipolar hard sphere system: numerical simulation // Proceedings of 9th International Pamir Conference on Fundamental and Applied MHD, Thermo Acoustics and Space Technologies. Vol. 2. — Riga, Latvia, 2014. — Pp. 283–287.
9. *Кузнецов А. А., Пшеничников А. Ф.* О седиментации частиц в концентрированных магнитных жидкостях // Сборник научных трудов 15-й Международной плесской научной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям. — Плёт, 2014. — С. 46—51.
10. *Кузнецов А. А., Пшеничников А. Ф.* Численное моделирование ансамбля твердых дипольных сфер: начальная восприимчивость и ориентационное упорядочение диполей // Сборник научных трудов V Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». — Ставрополь, 2015. — С. 169—175.
11. *Кузнецов А. А., Пшеничников А. Ф.* Исследование равновесных свойств концентрированных дипольных систем методом молекулярной динамики // XXIV Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках». Материалы конференции. — Пермь, 2015. — С. 235—239.