

На правах рукописи

Соловьева Анна Юрьевна

**СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ:
ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

05.13.18 – математическое моделирование, численные методы
и комплексы программ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре теоретической и математической физики Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
доцент Елфимова Екатерина Александровна

Официальные оппоненты: Краков Михаил Самуилович,
доктор физико-математических наук, профессор,
Белорусский национальный технический
университет (г. Минск), профессор кафедры
ЮНЕСКО «Энергосбережение и
возобновляемые источники энергии»

Пелевина Дарья Андреевна,
кандидат физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
(г. Москва), доцент кафедры гидромеханики
механико-математического факультета

Ведущая организация: «Институт механики сплошных сред Уральского
отделения Российской академии наук» –
филиал ФГБУН Пермского федерального
исследовательского центра Уральского
отделения Российской академии наук (г. Пермь)

Защита состоится «15» мая 2019 года в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.25 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, к. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (<http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=288871>).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.285.25,
доктор физико-математических наук, профессор

Пименов В. Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований и степень ее разработанности.

Феррожидкости сочетают богатый набор физических, механических и физико-химических свойств жидких сред с сильным откликом на внешние магнитные поля. Это способствует активному применению феррожидкостей в приборо- и машиностроении: магнитоуправляемые узлы конструкций, вакуумные уплотнители, жидкие подшипники, амортизаторы, демпферные устройства и многое другое. С использованием феррожидкостей разрабатываются новые методы медицинской диагностики и лечения: магнитная очистка биотканей от загрязнения и токсинов, терапия раковых заболеваний (магнитная гипертермия), магнито-транспорт лекарств в пораженную область организма. Феррожидкости (магнитные жидкости, ферроколлоиды) представляют собой искусственно синтезируемые стабильные коллоидные системы ферромагнитных наночастиц, взвешенных в жидкости-носителе. В природе отсутствуют жидкие материалы, подобные феррожидкостям, способные ощутимо взаимодействовать с внешним магнитным полем. Создание такой системы, сочетающей текучесть и высокую намагниченность, являлось сложной научной задачей, которая привлекала ученых достаточно давно. Впервые устойчивые магнитные жидкости были синтезированы и систематически изучены научной группой Р. Розенцвейга в середине XX века. Феррожидкости стали объектом повышенного интереса не только со стороны экспериментаторов, но и теоретиков, поскольку аналитическое прогнозирование и анализ свойств таких сложных физических систем является непростой задачей. К настоящему времени в теоретическом изучении низкоконцентрированных магнитных жидкостей достигнуты значительные результаты.

Наиболее сильно реагируют на приложенное внешнее магнитное поле концентрированные феррожидкости, но для их промышленного применения необходимо создание надежных теоретических основ. Математическое моделирование свойств концентрированных феррожидкостей до сих пор остается вызовом для теоретиков, поскольку оно требует одновременного учета межчастичных взаимодействий, влияния внешнего магнитного поля и полидисперсности системы. Так, теоретическое описание межчастичного взаимодействия в дипольных системах крайне затруднено, поскольку оно является дальнедействующим и нецентральный, то есть зависит не только от расположения частиц, но и от ориентаций их магнитных моментов. Приложенное магнитное поле делает феррожидкость анизотропной средой, в которой ориентация магнитного момента каждой наночастицы определяется как внешним магнитным полем, так и магнитными полями, создаваемыми другими магнитными диполями. Полидисперс-

ность – это неотъемлемая характеристика реальных коллоидных систем, она способна влиять на все свойства феррожидкостей. Современные теории, учитывающие межчастичные диполь-дипольные взаимодействия в магнитных жидкостях, как правило, опираются на монодисперсные или бидисперсные модели, поскольку увеличение количества фракций влечет за собой большую сложность в вычислениях. Таким образом, поставленная задача в диссертационном исследовании о теоретическом описании полидисперсных концентрированных ферроколлоидов является актуальной и требует комплексного подхода.

Преимущество математического моделирования заключается в определении аналитических зависимостей между исследуемыми свойствами и режимными параметрами системы (размер, форма феррочастиц, температура, концентрация и т. п.). В диссертационном исследовании математическое моделирование феррожидкостей основывается на групповом разложении парной функции распределения в ряды, которые медленно сходятся и являются знакопеременными. Это приводит к тому, что учет большего количества слагаемых ряда не всегда приводит к улучшению результата, а сложность вычисления коэффициентов следующих порядков растет экспоненциально. Таким образом, математическое моделирование не позволяет точно рассчитать структурные и магнитные характеристики системы, и всякий раз полученные аналитические аппроксимации нуждаются в независимой проверке. Такой независимой оценкой является компьютерный вычислительный эксперимент, где заложена та же идеализированная модель, что и в теоретических расчетах, но при этом все свойства системы можно рассчитать точно с учетом всех многочастичных взаимодействий. Численная обработка модельных образцов феррожидкости позволяет значительно углубить представления о природе диполь-дипольных и стерических межчастичных взаимодействий в сильноконцентрированных системах. Сочетание техник математического и компьютерного моделирования открывает огромные возможности для исследований: теоретические аппроксимации способны прогнозировать поведение изучаемых систем, а компьютерный эксперимент позволяет тестировать теоретические результаты и определять области их применимости. Математическое и компьютерное моделирование – два мощных инструмента в проектировании новых материалов с заданными свойствами в сравнении с экспериментами, где поиск нужных свойств происходит методом проб и ошибок.

Цель работы заключается в математическом и компьютерном моделировании равновесных магнитных и структурных свойств полидисперсных феррожидкостей во внешнем постоянном магнитном поле для системы взаимодействующих дипольных феррочастиц с произвольным распределением частиц по размерам.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать математическую модель, позволяющую прогнозировать свойства реальных полидисперсных феррожидкостей во внешнем магнитном поле произвольной напряженности.
2. Построить новые аналитические зависимости намагниченности, начальной магнитной восприимчивости, парной функции распределения и структурного фактора рассеяния концентрированных магнитных жидкостей, учитывающие влияние гранулометрического состава.
3. Определить эффективные алгоритмы численного расчета магнитных характеристик и описания микроструктуры полидисперсной феррожидкости.
4. Разработать комплексы проблемно-ориентированных программ для проведения компьютерного моделирования магнитостатических и структурных свойств полидисперсных феррожидкостей.
5. Определить области применимости новых аналитических выражений путем сравнения теоретических аппроксимаций с данными компьютерного моделирования.
6. Интерпретировать результаты математического и численного моделирования магнитных и структурных свойств полидисперсных систем для понимания физических процессов, происходящих в реальных образцах феррожидкостей.
7. Протестировать полученные теоретические выражения на данных физических экспериментов, провести магнитогранулометрический анализ реальных образцов феррожидкостей.

Методы исследования, использованные в данной работе, включают в себя методы статистической механики и методы термодинамической теории возмущений, методы компьютерного моделирования с применением вероятностного подхода Монте-Карло, метод суммирования Эвальда для вычисления энергии взаимодействия в периодических системах, стандартные численные методы для обработки статистических данных, метод магнитогранулометрического анализа экспериментальных образцов феррожидкостей.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

1. Разработана математическая модель, одновременно учитывающая межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, произвольное распределение частиц по размерам, влияние внешнего магнитного поля для описания магнитостатических и структурных свойств концентрированных феррожидкостей.

2. Впервые получены аналитические выражения, позволяющие прогнозировать начальную магнитную восприимчивость и намагниченность феррожидкостей в области предельных концентраций феррочастиц.
3. Расширена область применимости аналитических аппроксимаций начальной магнитной восприимчивости и намагниченности полидисперсной феррожидкости за счет учета слагаемых высоких порядков по параметру интенсивности диполь-дипольного взаимодействия.
4. Разработаны комплексы программ, позволяющие численно моделировать магнитостатические и структурные свойства полидисперсной системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле.
5. На основе анализа численных результатов впервые установлено, что экстремально высокие магнитные характеристики реальных полидисперсных феррожидкостей при низких температурах вызваны, в основном, интенсивными межчастичными корреляциями между крупными частицами, диаметр которых превосходит средний диаметр системы более чем в два раза.
6. Теоретически доказано, что анизотропия парной функции распределения и структурного фактора рассеяния полидисперсного ферроколлоида во внешнем магнитном поле может возникать в отсутствие агрегатов феррочастиц.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Математическая модель феррожидкости, позволяющая прогнозировать структурные и магнитные свойства системы (парную функцию распределения, структурный фактор рассеяния, намагниченность, начальную магнитную восприимчивость) с учетом межчастичных диполь-дипольных взаимодействий, влияния внешнего магнитного поля и полидисперсности образца.
2. Теоретическое объяснение анизотропии парной функции распределения и структурного фактора рассеяния во внешнем магнитном поле для ферроколлоидов, не содержащих цепочечные агрегаты.
3. Теоретическое объяснение наблюдаемых в экспериментах экстремально высоких значений магнитной восприимчивости концентрированных феррожидкостей при низких температурах.
4. Разработанные комплексы программ для моделирования магнитных и структурных свойств полидисперсных систем дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле.
5. Результаты сравнения аналитических выражений начальной восприимчивости, намагниченности, парной функции распределения и структурного фактора с данными компьютерного моделирования и физических экспериментов.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в следующем: получены новые аналитические выражения для структурных и магнитоэлектрических характеристик полидисперсных феррожидкостей, позволяющие прогнозировать свойства этих систем с различным гранулометрическим составом во внешнем магнитном поле произвольной напряженности. Практическая значимость состоит в возможности применения построенной теории для проектирования новых мягких магнитных материалов с заданными свойствами. Практическую ценность также представляют разработанные комплексы программ, позволяющие численно описывать микроструктуру и макросвойства полидисперсных феррожидкостей.

Достоверность полученных результатов. Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием апробированных статистико-термодинамических методов исследования, математической строгостью получения аналитических выражений, согласованностью теоретических результатов с данными компьютерных и физических экспериментов. Достоверность результатов численного моделирования подтверждается успешным тестированием разработанных программных комплексов на модельных задачах, исследуемых в более ранних работах других авторов.

Личный вклад автора. Основные результаты работы, а именно детальное теоретическое исследование концентрированных феррожидкостей во внешнем магнитном поле, разработка новых методов и алгоритмов компьютерного моделирования полидисперсных дипольных систем, разработка программных комплексов получены автором лично. Проведение компьютерных экспериментов, систематизация результатов, подготовка научных публикаций принадлежат лично автору. Формулирование цели, постановка задач диссертационной работы, выбор общих методик исследований выполнены совместно с научным руководителем.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертации докладывались и обсуждались на 12 представительных международных и всероссийских научных форумах: 14-й Международной конференции по магнитным жидкостям (2016); Всероссийской конференции по магнитной гидродинамике (2012, 2015); Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям (2012, 2014); Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных нанодисперсных наносистем» (2013); 18-й, 19-й и 21-й Зимних школах по механике сплошных сред (2013, 2015, 2019); Московских международных симпозиумах по магнетизму (2014, 2017); Международной Балтийской конференции по магнетизму (2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 34 работы, среди которых 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus (из них 7 – в изданиях, входящих в систему цитирования Scopus, 6 – в журналах, индексируемых базой данных Web of Science), 5 статей в сборниках научных трудов, 2 комплекса программ, зарегистрированных в Федеральной службе по интеллектуальной собственности (Роспатент), а также 20 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав основного содержания, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 182 страницы машинописного текста. Диссертация содержит 30 рисунков, 7 таблиц, 130 ссылок на литературные источники и 8 приложений, где представлены громоздкие выводы формул, а также две копии свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко описан объект исследования, обоснована актуальность выбранной темы, обозначены цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения о достоверности и апробации результатов диссертационного исследования, а также приведено краткое описание структуры диссертации.

Первая глава «Обзор современных исследований феррожидкостей» позволяет оценить текущее состояние науки о ферроколлоидах. В главе рассмотрены особенности микроструктуры магнитных жидкостей, способы их стабилизации и технологии производства. Детально обсуждаются теоретические работы, направленные на изучение структурных и магнитостатических свойств феррожидкостей. Также приведены примеры экспериментальных исследований коллоидных систем и описаны методики компьютерного моделирования.

Обзор существующего научного материала показал, что существующие теоретические модели [1–8] не способны объяснить аномально высокие магнитные характеристики предельно концентрированных феррожидкостей при низких температурах [9–11]. Рассмотренные теории пригодны только для описания низкоконцентрированных систем, в которых интенсивность диполь-дипольных взаимодействий либо предельно слабая, либо настолько высока, что наблюдается самопроизвольное образование длинных структур, не характерных для реальных дипольных жидкостей. Также можно отметить, что влияние гранулометрического состава в классических теориях, описывающих ферроколлоиды, не учи-

тывается должным образом при моделировании как магнитостатических, так и структурных свойств ферроколлоидов. Наблюдаемая в экспериментах анизотропия структурного фактора может быть объяснена полидисперсностью, то есть наличием коротких цепочек из крупных частиц с большими магнитными моментами, однако современные теории, как правило, опираются на монодисперсные или бидисперсные модели [12–14]. В рамках проведенного обзора научных исследований феррожидкостей можно заключить, что для эффективного прогнозирования магнитных и структурных свойств концентрированных феррожидкостей, демонстрирующих сильный отклик на внешнее магнитное поле, необходимо создание такой теории, которая позволяла бы использовать произвольную функцию распределения феррочастиц по размерам.

Во второй главе «Моделирование структурных свойств полидисперсного ферроколлоида» с помощью методов статистической физики получены новые аналитические выражения для парной функции распределения, радиальной функции распределения и структурного фактора рассеяния полидисперсного ферроколлоида в постоянном однородном магнитном поле H . Математическая модель феррожидкости была представлена полидисперсной системой дипольных твердых сфер, состоящей из N частиц, однородно распределенными по всему объему феррожидкости V при температуре T с числовой концентрацией $\rho = N/V$. Каждая феррочастица i с диаметром магнитного ядра x_i обладала магнитным моментом m_i . При этом математическая модель не зависела от конкретного вида распределения феррочастиц по диаметрам магнитных ядер: оно может быть задано как дискретной, так и непрерывной функцией. Это делает теорию универсальной для сравнения с данными физических и компьютерных экспериментов, где распределение частиц по размерам задается разными способами.

Структура модельной феррожидкости была описана с помощью парной функции распределения $g(1, 2)$, имеющей смысл плотность вероятности того, что две произвольные феррочастицы находятся в положениях $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ в объеме системы и имеют направления магнитных моментов $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$. Была рассмотрена вспомогательная функция $g_\epsilon(1, 2)$ в рамках термодинамической теории возмущений, где базовой системой являлась жидкость твердых сфер U_{HS} , а в качестве возмущения использовалась дипольная энергия взаимодействия ϵU_D [15]:

$$g_\epsilon(1, 2) = g(1)g(2) \frac{N(N-1) \int d\mathbf{3} \dots \int d\mathbf{N} \exp(-\beta U_{HS} - \epsilon \beta U_D)}{\rho^2 \int d\mathbf{1} \dots \int d\mathbf{N} \exp(-\beta U_{HS} - \epsilon \beta U_D)}, \quad (1)$$

где $g(i)$ соответствуют решению Ланжевена для идеального парамагнитного газа феррочастиц, интегрирование $\int d\mathbf{i}$ имеет смысл усреднения по всем трансля-

ционными и ориентационными степенями свободы i -ой частицы с учетом влияния внешнего магнитного поля, а параметр $\beta = 1/k_B T$. Для вычисления функции $g(1, 2)$ проводилось разложение выражения (1) в ряд Маклорена по параметру ϵ , а затем полагалось $\epsilon = 1$:

$$g(1, 2) = g_s(1, 2) + \left[\frac{\partial g_\epsilon(1, 2)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=0} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 g_\epsilon(1, 2)}{\partial \epsilon^2} \right]_{\epsilon=0}. \quad (2)$$

где $g_s(1, 2)$ есть парная функция распределения системы твердых сфер. Ее общий вид может быть найден из выражения (1), если положить $\epsilon = 0$. Возникающие после дифференцирования дополнительные суммы $U_D = \sum_{i < j}^N U_D(i, j)$ внутри интегралов были перегруппированы с учетом комбинаторного пересчета. При этом соответствующие перегруппировки для U_D^2 отличались значительной громоздкостью. Результатом такого подхода стало аналитическое выражение парной функции распределения $g(1, 2)$ с точностью до слагаемых, линейных по концентрации ρ и квадратичных по дипольной энергии U_D . При этом были учтены сложные межчастичные взаимодействия между частицами, влияние внешнего магнитного поля на магнитные моменты феррочастиц, а также влияние гранулометрического состава модельной системы.

После проведения дополнительного усреднения парной функции распределения по ориентациям магнитных моментов первой и второй частиц была получена радиальная функция распределения $g(\mathbf{r})$, описывающая межчастичные корреляции в феррожидкостях. Графический анализ функции $g(\mathbf{r})$ показал выраженную анизотропию во внешнем магнитном поле даже в отсутствие агрегатов в бидисперсной модельной системе. На рисунке 1 представлен контурный портрет радиальной функции распределения во внешнем магнитном поле в плоскости расстояний, параллельных и перпендикулярных направлению внешнего поля H . В нулевом поле (рисунок 1 а) функция $g(\mathbf{r})$ является изотропной. С ростом внешнего магнитного поля H от 0 до 25 кА/м (рисунок 1 б) в области контакта частиц притягивающие корреляции усиливаются в направлении $r \parallel H$ (светлый цвет на графике) и ослабевают в перпендикулярном полю направлению (темный цвет на графике). Данное расширение и деформация белой зоны функции $g(\mathbf{r})$ при $H = 25$ кА/м вдоль оси r_{\parallel} имеет смысл объединения крупных феррочастиц в димеры по принципу «голова-хвост» вдоль направления поля H .

Рассчитанная радиальная функция распределения позволила исследовать структурный фактор рассеяния $S(\mathbf{q})$, который определяется через фурье-образ функции $g(\mathbf{r}) - 1$:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \int [g(\mathbf{r}) - 1] \exp[-i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{q})] d\mathbf{r}, \quad (3)$$

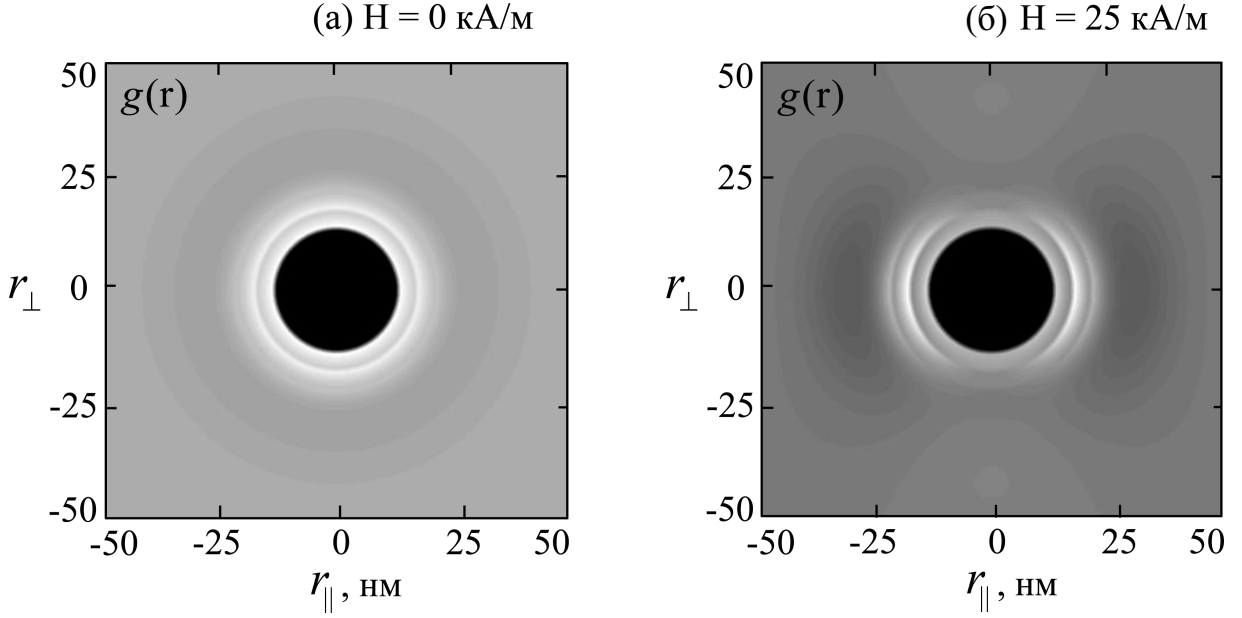


Рисунок 1: Контурный портрет радиальной функции распределения модельной бидисперсной системы в плоскости расстояний, параллельных и перпендикулярных направлению поля H : $H = 0$ кА/м (а), $H = 25$ кА/м (б). Модельная система включает 470 мелких частиц диаметра $x = 10$ нм и 30 крупных частиц диаметра $x = 18$ нм, толщина немагнитного слоя имеет значение 4 нм, температура $T = 293$ К, объемная концентрация феррочастиц 26 %.

где $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ – волновой вектор. Анализ анизотропии структурного фактора во внешнем магнитном поле H показал, что вслед за ростом напряженности H наблюдается увеличение первого максимума структурного фактора в направлениях $\mathbf{q} \parallel H$ из-за формирующихся под воздействием поля конфигураций феррочастиц по типу «голова-хвост». В перпендикулярном полю направлении с ростом интенсивности поля происходит ослабление всех экстремумов функции $S(\mathbf{q})$ из-за взаимной компенсации притягивающих и отталкивающих межчастичных корреляций.

В отсутствие внешнего магнитного поля удалось сравнить теоретический структурный фактор с экспериментальными измерениями малоуглового нейтронного рассеяния [16] для реального образца умеренно-концентрированной полидисперсной феррожидкости. Авторы работы [16] предложили лог-нормальный закон для описания функции распределения частиц по диаметрам магнитных ядер на основании полученных данных электронной микроскопии. Данный вид распределения был использован для вычисления теоретического структурного фактора, который продемонстрировал хорошее согласие с результатами эксперимента [16] при единственном подгоночном параметре – толщине немагнитного слоя феррочастиц.

Третья глава «Моделирование магнитных свойств полидисперсного ферроколлоида» посвящена выводу аналитических выражений статической намагниченности и начальной магнитной восприимчивости концентрированных полидисперсных феррожидкостей. Теоретический подход был основан на модифицированной теории среднего поля второго порядка (МТСП2) [6], которая широко известна в научной литературе. В рамках данной теории магнитные свойства феррожидкостей могут быть эффективно определены через парную функцию распределения $g(1, 2)$. Причем определение $g(1, 2)$ с точностью до степени U_D^k приводит к выражению для намагниченности порядка $\sim U_D^{k+1}$. То же самое можно сказать и про разложение $g(1, 2)$ по степеням концентрации ρ . Так, использование разложения $g(1, 2)$ в работе [6] с точностью до первых порядков U_D и ρ привело к выводу формулы намагниченности $M(H)$ с точностью до слагаемых U_D^2 и ρ^2 . В данной главе на базе метода работы [6], был представлен вывод намагниченности, включающей дополнительные слагаемые порядка U_D^3 , а также учитывающий полидисперсность системы. Кроме того, увеличение порядка по концентрации при расчете магнитных свойств в рамках данного подхода позволило продвинуться в область более высоких концентраций феррочастиц, по сравнению с областью применения аналитических выражений, полученных при описании структурных свойств феррожидкостей.

Начальная магнитная восприимчивость χ полидисперсной модельной феррожидкости была рассчитана двумя способами: путем дифференцирования полученного выражения намагниченности согласно стандартному определению χ и с помощью использования общей формулы Вертхейма [17]. При этом в рамках данных определений χ снова происходило увеличение порядков концентрации ρ и дипольной энергии U_D , которая в выражении восприимчивости учитывалась в виде специального параметра интенсивности диполь-дипольных взаимодействий λ , характеризующего отношение магнитной энергии двух частиц при их контакте к тепловой энергии. Оказалось, что в рамках первого подхода удастся вычислить больше слагаемых $\sim \rho^3 \lambda^4$, чем во втором. Однако при дальнейшем исследовании слагаемых данного порядка установлено, что «лишние» слагаемые как по отдельности, так и в совокупности приводят к некорректному поведению кривых намагничивания и восприимчивости. Данный факт является весьма обычным в статистической механике при описании многочастичных корреляций и не связан с ошибками в вычислениях. Несмотря на то, что общий подход Вертхейма приводит к более согласованному набору слагаемых $\sim \rho^3 \lambda^4$ для восприимчивости, он не может быть использован для описания намагниченности во внешних магнитных полях, так как заведомо ограничивается лишь областью малых H . Таким образом, среди найденных поправок более высокого

порядка по энергии дипольного взаимодействия была выделена эффективная часть, которая является уточнением выражений намагниченности и восприимчивости известной теории МТСР2 и расширяет область применимости данного подхода на полидисперсные системы. В связи с этим совокупность найденных выражений для $M(H)$ и χ названа теорией МТСР2+.

Далее в главе было показано, что новое разложение начальной магнитной восприимчивости в виде ряда по степеням концентрации корректно описывает значения χ только для полидисперсных систем с широким распределением частиц по размерам. В связи с этим было проведено преобразование найденного выражения χ к более универсальному виду дроби через логарифмическое представление свободной энергии Гельмгольца (ЛСЭ). Новая ЛСЭ-теория позволила дополнительно увеличить область применимости аналитического выражения начальной магнитной восприимчивости в сторону высоких концентраций феррочастиц и в область полидисперсных систем с узким распределением частиц по размерам.

В четвертой главе «Магнитогранулометрический анализ реальных образцов феррожидкостей» исследована эффективность построенной в диссертации математической модели феррожидкости с помощью аналитической обработки данных физических измерений. Магнитогранулометрический анализ является методом, позволяющим оценивать пригодность той или иной теоретической модели, оставаясь при этом зависящим от этой самой модели. Метод опирается на одновременное сопоставление экспериментальных данных намагничивания и теоретической кривой $M(H)$, где неизвестные параметры x_0 и a для Γ -распределения частиц по размерам определяются из условия наилучшего совпадения с результатами измерения. Определяемые параметры полидисперсности x_0 и a внутри группы образцов феррожидкостей, имеющих один и тот же дисперсный состав, но разную концентрацию, принимают плавающие значения и не равны константам. Степень разброса значений x_0 и a позволяет судить об адекватности теории, заложенной в магнитогранулометрический анализ.

Экспериментальные образцы феррожидкостей в работе [5] были получены путем добавления к исходному образцу некоторого объема керосина, а следовательно имели одинаковый дисперсный состав. Степень разбавления образцов варьировалась от 1 до 0.088. На основе измерений [5] были протестированы классические теории Ланжевена [1], теория среднего поля (ТСР) [2], средне-сферическая модель (ССМ) [3], термодинамическая теория возмущений (ТТВ) [4], модифицированная теория среднего поля (МТСР) [5], а также новые теории, разработанные в диссертации – МТСР2+ и ЛСЭ-теория. Показано, что среди всех рассмотренных теоретических моделей только МТСР2+ и ЛСЭ-теория от-

Таблица 1: Средний диаметр магнитного ядра феррочастиц $\langle x \rangle = x_0(a + 1)$ (нм), полученный в результате магнитогранулометрического анализа с использованием различных теорий: Ланжевена, ТСП, ССМ, ТТВ, МТСП, МТСП2+ (диссертация), ЛСЭ (диссертация).

Модель \ Образец	v_7 0.088	v_6 0.137	v_5 0.197	v_4 0.296	v_3 0.444	v_2 0.664	v_1 1
Ланжевен	7.1	7.2	7.0	6.4	6.3	6.3	6.0
ТСП	7.3	7.6	7.7	7.6	8.0	8.5	8.9
ССМ	7.3	7.5	7.5	7.1	7.2	7.2	6.9
ТТВ	7.3	7.4	7.4	6.9	6.7	6.5	5.6
МТСП	7.3	7.5	7.5	7.1	7.1	7.1	6.8
МТСП2+	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
ЛСЭ	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.3	7.4

лично согласуются между собой и позволяют добиться минимального разброса относительной ширины распределения частиц по размерам $s = 1/\sqrt{1+a}$ и среднего диаметра магнитных ядер феррочастиц $\langle x \rangle = x_0(a + 1)$ для всех семи образцов. Остальные теории при этом демонстрировали сильный разброс значений s и $\langle x \rangle$ как внутри одной модели, так и при сравнении результатов с другими теориями. Сравнительный анализ теоретических предсказаний для среднего диаметра магнитных ядер феррочастиц $\langle x \rangle$ представлен в таблице 1.

Дополнительно был проведен магнитогранулометрический анализ второй группы экспериментальных образцов [11], отличающихся между собой концентрацией феррофазы и также имеющих одинаковый дисперсный состав. Проведенные измерения начальной магнитной восприимчивости данных феррожидкостей в широкой области температур позволили оценить работоспособность теоретических моделей МТСП2, МТСП2+ и ЛСЭ-теории. Для сравнения теорий с экспериментальными данными во всей области температур были также учтены эффекты объемного сжатия жидкости-носителя при охлаждении и температурная зависимость намагниченности насыщения магнитного материала феррочастиц с помощью температурной коррекции Пшеничникова [18]. Исследуемые теории предсказали очень близкие значения $\langle x \rangle$ и s . Сравнение аналитических выражений начальной магнитной восприимчивости и физических измерений в широкой области температур показало, что только новая ЛСЭ-теория, разработанная в диссертационном исследовании, способна корректно описать экспериментальные данные для всех восьми образцов, в том числе экстремально высокие значения χ сильно-концентрированных полидисперсных ферроколлоидов при низких температурах (рисунок 2). Остальные теоретические модели не смогли предсказать сильный рост начальной магнитной восприимчивости с понижением температуры.

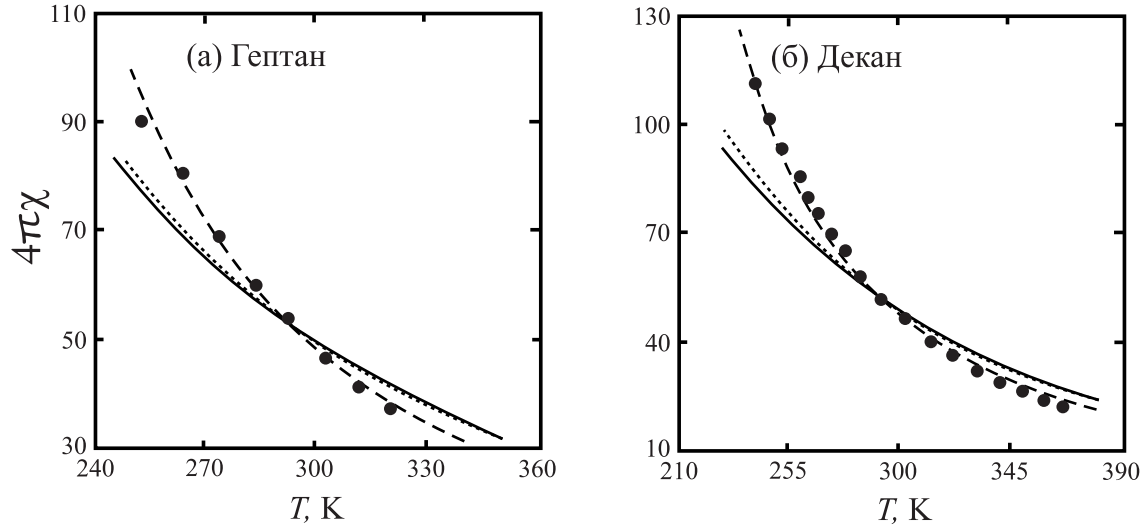


Рисунок 2: Начальная магнитная восприимчивость экспериментальных образцов: (а) – гептан (объемная концентрация $\simeq 51.4\%$); (б) – декан (объемная концентрация $\simeq 50.5\%$). Символами обозначены экспериментальные данные [11], сплошные линии соответствуют новой теории МТСП2+ (диссертация), длинный пунктир соответствует новой ЛСЭ-теории (диссертация), короткий пунктир соответствует классической теории МТСП2.

Пятая глава «Компьютерное моделирование полидисперсных феррожидкостей» посвящена описанию особенностей численного расчета структурных и магнитных свойств, а также содержит сравнительный анализ теоретических и численных результатов, полученных в диссертации. Компьютерные эксперименты были реализованы с помощью метода Монте-Карло [19, 20] в каноническом ансамбле NVT (при фиксированных значениях числа частиц, объема системы и температуры) для $N = 500$ в кубической ячейке со стороной L . Каждый шаг Монте-Карло моделирования включал в себя N попыток сдвинуть частицу или изменить ориентацию ее магнитного момента. Новое состояние системы принималось в том случае, если случайное число от 0 до 1 оказывалось меньше фактора Больцмана $\exp(-\Delta U/k_B T)$, зависящего от величины изменения общей потенциальной энергии. Дальнействующие диполь-дипольные взаимодействия были учтены при помощи суммирования Эвальда с использованием «металлических» граничных условий в периодической системе ячеек.

В связи со сложностью компьютерного моделирования радиальной функции распределения $g(\mathbf{r})$ в магнитном поле, структурные свойства феррожидкости были рассмотрены на базе бидисперсной системы, состоящей из крупных и мелких частиц. Функция $g(\mathbf{r})$ для численного расчета была представлена в виде суммы парциальных функций $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ с весовыми коэффициентами:

$$g(\mathbf{r}) = v_\alpha^2 g_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}) + 2v_\alpha v_\beta g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + v_\beta^2 g_{\beta\beta}(\mathbf{r}),$$

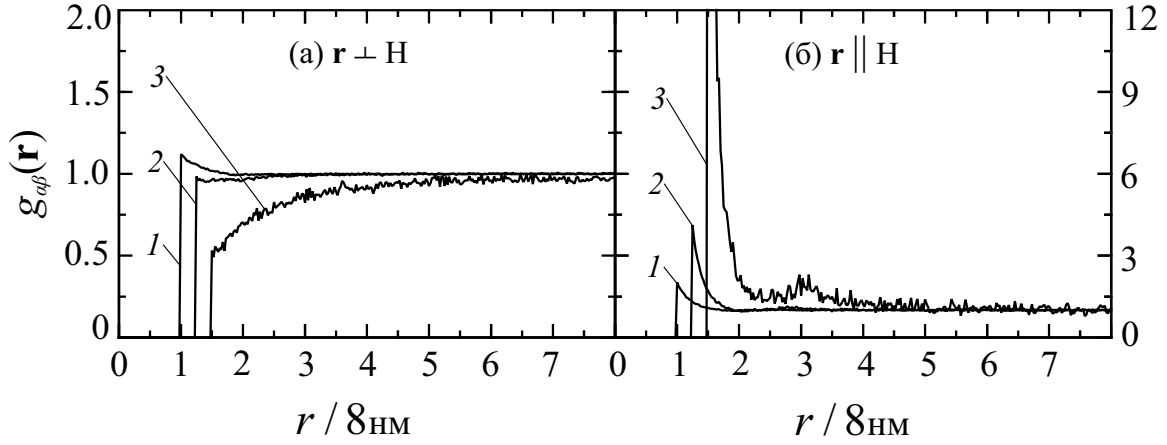


Рисунок 3: Результаты численного моделирования парциальных функций $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ бидисперсной системы со следующими параметрами: $N_1 = 450$, $x_1 = 8$ нм, $N_2 = 50$, $x_2 = 12$ нм. Напряженность внешнего магнитного поля $H = 50$ кА/м. Кривая 1 обозначает парные взаимодействия внутри фракции мелких частиц, кривая 2 – парные взаимодействия частиц из разных фракций, кривая 3 – взаимодействия внутри фракции крупных частиц.

где $v_{\alpha(\beta)} = N_{\alpha(\beta)}/N$ – это доля частиц типа $\alpha(\beta)$ в системе из N частиц. При вычислении каждой парциальной функции распределения во внешнем магнитном поле $H \parallel Oz$ были выделены два направления радиус-векторов \mathbf{r} между парами частиц. Так, расстояния $\mathbf{r} \perp H$ рассматривались только в плоскости xOy , а вектора $\mathbf{r} \parallel H$ были сонаправлены с осью Oz . Таким образом, при численном моделировании радиальной функции распределения бидисперсной системы во внешнем магнитном поле параллельно рассчитывались 6 функций, которые в начале компьютерного эксперимента содержали флуктуации существенной амплитуды, а по завершении 10^6 Монте-Карло шагов становились практически гладкими (рисунок 3).

Алгоритм численного расчета структурного фактора $S(\mathbf{q})$ также предполагал параллельное вычисление парциальных структурных факторов для двух направлений волновых векторов $\mathbf{q} \perp H$ и $\mathbf{q} \parallel H$ с помощью разбиения стандартной решетки волновых векторов на две особые группы. Сравнительный анализ теоретических кривых с данными компьютерного моделирования для структурных свойств показал, что внешнее однородное магнитное поле H в направлениях $\mathbf{r} \parallel H$ и $\mathbf{q} \parallel H$ значительно усиливает эффекты, связанные с проявлением полидисперсности в микроструктуре феррожидкости, по сравнению со случаем $H = 0$. Также наблюдалось отличное согласие теоретических и численных результатов в нулевом магнитном поле для объемной концентраций $\leq 15\%$ и в сильных полях для систем с объемной концентрацией феррофазы $\leq 7.5\%$, типичной для стандартных промышленных феррожидкостей.

Компьютерное моделирование равновесных магнитных свойств проводилось для дискретных полидисперсных систем, состоящих из 5 различных фракций частиц. Было обнаружено нестабильное поведение начальной магнитной восприимчивости при низких температурах. При вычислении кривой χ_L в нулевом магнитном поле продолжительность компьютерного моделирования достигала 25×10^6 МК-шагов при низких температурах. Даже для такого длинного компьютерного эксперимента наблюдалась высокая погрешность результатов порядка 5–10%. Исследование погрешности получаемых статистических данных проводилась с помощью процедуры оценки средних по блокам, описанной в [19]. Внешнее однородное магнитное поле способствовало быстрому упорядочению магнитных моментов частиц, что позволило сократить процесс компьютерного моделирования намагниченности до 5×10^6 МК-шагов. Проведенный компьютерный эксперимент выявил значительный рост начальной магнитной восприимчивости с появлением полидисперсности в системе. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показало, что полученное в диссертации новое выражение восприимчивости в форме дроби (ЛСЭ-теория) способно точнее реагировать на изменение гранулометрического состава модельной феррожидкости по сравнению с другими теориями и при этом успешно описывать в том числе и монодисперсные системы (рисунок 4). Сравнение теоретических кривых намагничивания МТСП2+ с экспериментальными данными показало отличное согласие результатов в широкой области параметров напряженности внешнего магнитного поля $H \leq 80$ кА/м и объемной концентрации феррочастиц $\leq 40\%$.

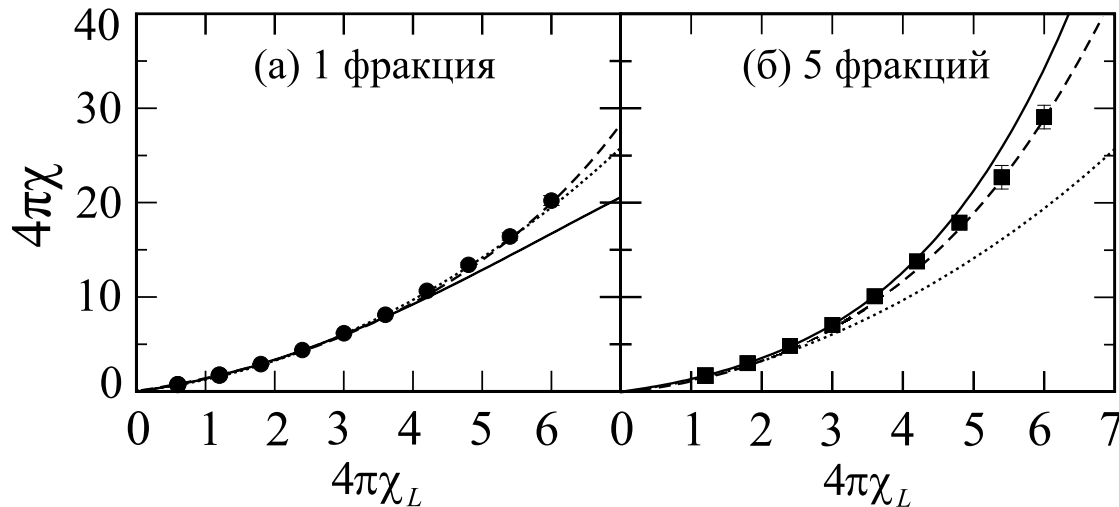


Рисунок 4: Начальная магнитная восприимчивость как функция восприимчивости Ланжевена χ_L : (а) – монодисперсная система; (б) – полидисперсная система. Символами обозначены результаты численного расчета, сплошные линии – теория МТСП2+, длинный пунктир – ЛСЭ-теория, короткий пунктир – теория МТСП2 [6]. Общая объемная концентрация – 30 %.

В шестой главе «Разработанные программные комплексы» приведены основные характеристики двух разработанных программных комплексов, позволяющих моделировать магнитные и структурные свойства полидисперсных систем. Начальная структура программных комплексов состояла из следующего набора файлов:

- файл *nvt.inc* – содержит глобальные переменные, массивы текущих координат частиц и направлений их магнитных моментов, а также другие величины, используемые в процедурах программы;
- файл *nvt.f* – содержит основной программный код, реализующий сам компьютерный эксперимент;
- файл с расширением *.cnf* – содержит информацию о начальном состоянии системы: положения феррочастиц и ориентации их магнитных моментов;
- файл с расширением *.inp* – содержит численные значения параметров системы, используемых в компьютерном эксперименте.

После запуска компьютерного эксперимента согласно алгоритму, приведенному в данной главе, в случае моделирования структурных свойств появлялись файлы типа *.gr*, *.sqpara* и *.sqperp*, которые содержали текущую статистику о функциях $g(\mathbf{r})$ и $S(\mathbf{q})$, обновляясь каждую 1000 МК-шагов. При этом запуск одной компьютерной симуляции позволяет рассчитать полные кривые $g(\mathbf{r})$ и $S(\mathbf{q})$, а не одну точку, как это происходит при расчете магнитных характеристик системы. В процессе моделирования магнитостатических свойств на каждом 20 МК-шаге текущие значения намагниченности и восприимчивости записывалась в файл с расширением *.magnet*, которые по завершении компьютерного эксперимента обрабатывались в системе автоматизированного проектирования *Mathcad* для получения усредненных характеристик и последующего сравнения с теорией. Также в данной главе описан дополнительный алгоритм построения начальной конфигурации для концентрированных систем, состоящих из частиц разного размера, поскольку простая расстановка частиц в узлах кубической гранецентрированной решетки при высоких плотностях могла вызвать пересечения частиц из-за полидисперсности системы.

Программные комплексы были написаны на процедурном языке программирования *Fortran*, который остается главным языком для крупномасштабных симуляций физических систем и моделирования молекулярных объектов, несмотря на то, что в современной индустрии *Fortran* используется редко. Свидетельства о государственной регистрации программ в Федеральной службе по интеллектуальной собственности (Роспатент) приведены в *Приложениях Ж и З*.

В **заклучении** подведены итоги проделанной работы, указываются возможные направления дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Построена математическая модель, описывающая микроструктуру полидисперсных ферроколлоидов во внешнем магнитном поле произвольной напряженности. Получены аналитические выражения парной функции распределения, радиальной функции распределения и структурного фактора рассеяния для дипольных систем с произвольным типом распределения частиц по размерам.
2. Получены аналитические формулы для равновесной намагниченности и начальной магнитной восприимчивости полидисперсной системы дипольных твердых сфер, содержащие важные поправки высокого порядка по энергии диполь-дипольного взаимодействия, которые позволяют напрямую учитывать дисперсный состав феррожидкости.
3. Разработан программный комплекс, позволяющий численно моделировать структурные свойства бидисперсных феррожидкостей и демонстрировать анизотропию радиальной функции распределения и структурного фактора во внешнем магнитном поле с помощью рассмотрения радиус-векторов и волновых векторов в разных направлениях относительно магнитного поля.
4. Разработан программный комплекс, позволяющий численно моделировать магнитные свойства полидисперсных феррожидкостей во внешнем однородном магнитном поле и поддерживающий до 5 различных фракций феррочастиц. Разработан алгоритм построения начальной расстановки частиц разного размера в системах высокой плотности.
5. Определена область применимости построенной теории через сравнение теоретических выражений структурных и магнитных свойств с проведенными численными расчетами. Повышение порядка по концентрации в математическом моделировании намагниченности и начальной магнитной восприимчивости способствовало расширению области применимости теории до высоких значений объемной концентрации $\leq 40\%$.
6. В отсутствие внешнего магнитного поля удалось сравнить теоретический структурный фактор с экспериментальными измерениями малоуглового нейтронного рассеяния для реального образца средне-концентрированной полидисперсной феррожидкости, получено хорошее согласие результатов.

7. Проведен магнитогранулометрический анализ двух групп реальных образцов феррожидкости. Получено отличное согласие экспериментальных кривых намагничивания и начальной магнитной восприимчивости с аналитическими выражениями, разработанными в диссертационной работе.

На основе анализа результатов математического и компьютерного моделирования сделаны следующие выводы:

- В полидисперсной системе сильные межчастичные корреляции между крупными частицами, главным образом, определяют структурные и магнитостатические свойства системы;
- Увеличение ширины распределения частиц по размерам ведет к более выраженному магнитному отклику системы;
- Полидисперсная система демонстрирует анизотропию парной функции распределения и структурного фактора во внешнем магнитном поле даже в отсутствие агрегатов из феррочастиц;
- Полидисперсность системы ведет к увеличению начальной магнитной восприимчивости, особенно в области низких температур.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus:

1. Elfimova E. A., Ekaterinchuk E. D., Solovyova A. Yu., Ivanov A. O. Magnetization of concentrated ferrofluids: an influence of multiparticle correlations // *Magnetohydrodynamics*, 2013. V. 49, № 1/2. P. 111–118. (0.56 п.л. / 0.2 п.л.) (Scopus, WoS)
2. Solovyova A. Yu., Elfimova E. A. Thermodynamics of bidisperse ferrofluids in the absence of external magnetic field // *Magnetohydrodynamics*, 2014. V. 50, № 3. P. 237–247. (0.69 п.л. / 0.5 п.л.) (Scopus, WoS)
3. Solovyova A. Yu., Elfimova E. A. Thermodynamics of bidisperse ferrofluids in zero external magnetic field: theory and simulations // *Solid State Phenomena*, 2015. V. 233–234. P. 331–334. (0.25 п.л. / 0.15 п.л.) (Scopus)
4. Solovyova A. Yu., Turysheva E. V., Elfimova E. A. Thermodynamics of dipolar square-well fluids // *Fluid Phase Equilibria*, 2015. V. 386. P. 125–133. (0.56 п.л. / 0.1 п.л.) (Scopus, WoS)

5. Solovyova A. Yu., Goldina O. A., Lebedev A. V., Ivanov A. O., Elfimova E. A. The initial magnetic susceptibility of polydisperse ferrofluids: a comparison between experiment and theory over a wide range of concentration // The Journal of Chemical Physics, 2016. V. 145. P. 084909–01–09. (0.56 п.л. / 0.3 п.л.) (Scopus, WoS)
6. Solovyova A. Yu., Vtulkina E. D., Goldina O. A. The effect of polydispersity on the magnetostatic properties of concentrated ferrofluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017. V. 431. P. 205–208. (0.25 п.л. / 0.21 п.л.) (Scopus, WoS)
7. Solovyova A. Yu., Elfimova E. A., Ivanov A. O., Camp P. J. Modified mean-field theory of the magnetic properties of concentrated, high-susceptibility, polydisperse ferrofluids // Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 2017. V. 96, № 5. P. 052609–01–15. (0.93 п.л. / 0.3 п.л.) (Scopus, WoS)

Патенты и программы:

8. Соловьева А.Ю. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014610517 «Моделирование термодинамических и магнитных свойств бидисперсной системы дипольных твердых сфер методом Монте-Карло». Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент). Зарегистрировано 13 января 2014 г.
9. Соловьева А.Ю. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017616222 «Намагниченность полидисперсной системы дипольных твердых сфер во внешнем однородном магнитном поле». Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент). Зарегистрировано 20 апреля 2017 г.

Список литературы

- [1] Шлиомис, М. И. Магнитные жидкости / М. И. Шлиомис // Успехи физических наук. — 1974. — Т. 112, N. 3. — С. 427–458.
- [2] Tsebers, A. O. Thermodynamic stability of magnetofluids / A. O. Tsebers // Magnetohydrodynamics. — 1982. — V. 18. — P. 137–142.
- [3] Morozov, K. I. The effect of magneto-dipole interactions on the magnetization curves of ferrocolloids / K. I. Morozov, A. V. Lebedev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1990. — V. 85. — P. 51–53.
- [4] Buyevich, Y. Equilibrium properties of ferrocolloids / Y. Buyevich, A. Ivanov // Physica A. — 1992. — V. 190. — P. 276–294.
- [5] Pshenichnikov, A. F. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids / A. F. Pshenichnikov, V. V. Mekhonoshin, A. V. Lebedev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1996. — V. 161. — P. 94–102.
- [6] Ivanov, A. O. Magnetogranulometric analysis of ferrocolloids: Second-order modified mean field theory / A. O. Ivanov, O. B. Kuznetsova // Colloid Journal. — 2006. — V. 68. — P. 430–440.
- [7] Szalai, I. Magnetization of multicomponent ferrofluids / I. Szalai, S. Dietrich // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2011. — V. 23, N. 32. — P. 326004–1–7.
- [8] Szalai, I. Comparison between theory and simulations for the magnetization and the susceptibility of polydisperse ferrofluids / I. Szalai, S. Nagy, S. Dietrich // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2013. — V. 25, N. 46. — P. 465108–1–8.
- [9] Pshenichnikov, A. F. Low-temperature susceptibility of concentrated magnetic fluids / A. F. Pshenichnikov, A. V. Lebedev // Journal of Chemical Physics. — 2004. — V. 121, N. 11. — P. 5455–5467.
- [10] Lebedev, A. V. Low-temperature magnetic fluid stabilized with mixed fatty acids / A. V. Lebedev // Colloid Journal. — 2010. — V. 72, N. 6. — P. 815–819.
- [11] Lebedev, A. V. Dipole interparticle interaction in magnetic fluids / A. V. Lebedev // Colloid Journal. — 2014. — V. 76, N. 3. — P. 334–341.

- [12] Elfimova, E. A. Theory and simulation of anisotropic pair correlations in ferrofluids in magnetic fields / E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, P. J. Camp // Journal of Chemical Physics. — 2012. — V. 116. — P. 194502–01–12.
- [13] Structure factor of model bidisperse ferrofluids with relatively weak interparticle interactions / E. Novak, E. Minina, E. Pyanzina et al. // Journal of Chemical Physics. — 2013. — V. 139. — P. 224905–01–14.
- [14] Парные корреляции в бидисперсной феррожидкости во внешнем магнитном поле: теория и компьютерное моделирование / У. Е. Нехорошкова, О. А. Гольдина, Ф. Д. Камп и др. // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 2014. — Т. 145, N. 3. — С. 508–524.
- [15] Hansen, J.-P. Theory of Simple Liquids, 2nd ed. / J.-P. Hansen, I. R. McDonald. — London : Academic Press, 1986.
- [16] Avdeev, M. V. Particle interaction in polydisperse magnetic fluids: Experimental aspects of small-angle neutron scattering applications / M. V. Avdeev // Journal of Molecular Liquids. — 2014. — V. 189. — P. 68–73.
- [17] Wertheim, M. S. Exact solution of the mean spherical model for fluids of hard spheres with permanent electric dipole moments / M. S. Wertheim // Journal of Chemical Physics. — 1971. — V. 55, N. 9. — P. 4291–4298.
- [18] Pshenichnikov, A. F. Equilibrium magnetization of concentrated ferrocolloids / A. F. Pshenichnikov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1995. — V. 145, N. 3. — P. 319–326.
- [19] Allen, M. P. Computer simulation of liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley. — Oxford University Press, 1989.
- [20] Frenkel, D. Understanding molecular simulation / D. Frenkel, B. Smit. — Academic Press, A Division of Harcourt. Inc., 1996.