

DOI: [10.7242/1999-6691/2021.14.3.22](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2021.14.3.22)

УДК 532.5

ВЛИЯНИЕ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АНСАМБЛЕ НЕПОДВИЖНЫХ СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ ФЕРРОЧАСТИЦ НА СТАТИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

С.А. Сокольский

Уральский математический центр, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская Федерация

Исследовано влияние межчастичного диполь-дипольного взаимодействия на статические, термодинамические и магнитные свойства ансамбля неподвижных суперпарамагнитных частиц, находящегося во внешнем магнитном поле. Релаксация магнитных моментов феррочастиц в модели происходила по неелевскому механизму. Направления осей лёгкого намагничивания всех частиц предполагались параллельными друг другу, но находились под углом к направлению действия внешнего магнитного поля. Ориентация осей описывалась с помощью полярного и азимутального углов. Потенциальная энергия изучаемой системы частиц включала в себя одночастичное диполь-осевое взаимодействие, одночастичное диполь-полевое взаимодействие и дальнедействующие межчастичные диполь-дипольные корреляции. Рассмотрены два варианта распределения феррочастиц по объёму цилиндрического контейнера: в узлах простой кубической решётки и случайным образом. Цилиндрическая модель изучена теоретически путём разложения свободной энергии Гельмгольца в классический вириальный ряд с точностью до второго вириального коэффициента. Для улучшения сходимости и упрощения вычислений предлагается использовать логарифмическое преобразование свободной энергии, поскольку итоговая функция в виде логарифма является гораздо менее чувствительной к ограничению числа слагаемых исследуемого ряда. С помощью этого подхода проведена оценка вклада диполь-дипольных взаимодействий в различные свойства исследуемой системы, в такие как начальная магнитная восприимчивость, статическая намагниченность и теплоёмкость. Для каждого параметра приводится графическая визуализация полученных результатов, позволяющая сравнить их при произвольном и кубическом распределении феррочастиц. Данное исследование предоставляет важную информацию, необходимую для разработки и синтеза новых магнитных материалов с контролируемыми свойствами.

Ключевые слова: суперпарамагнитные частицы, свободная энергия Гельмгольца, вириальное разложение, ряды Майера, намагниченность, восприимчивость, теплоёмкость

INFLUENCE OF THE INTERPARTICLE INTERACTION OF THE ENSEMBLE OF IMMOBILIZED SUPERPARAMAGNETIC FERROPARTICLES ON THE STATIC, MAGNETIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE SYSTEM

S.A. Sokolsky

Ural Mathematical Center, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

This paper presents a study of the effect of the interparticle dipole-dipole interaction on the static, thermodynamic, and magnetic properties of the ensemble of stationary superparamagnetic particles in the external magnetic field. The relaxation of the magnetic moment of the model ferroparticles occurred by the Néel mechanism. The directions of the easy axes of all particles were assumed to be parallel to each other, but at the angle to the direction of the external magnetic field. The direction of the easy axes was described using the polar and azimuth angles. The potential energy of the system includes a single-particle dipole-axial interaction, a single-particle dipole-field interaction and long-range interparticle dipole-dipole correlations. In the system, two variants of the distribution of ferroparticles over the volume of the container are considered: in the nodes of a simple cubic lattice and randomly. The described model is studied theoretically by expanding the Helmholtz free energy into a classical virial series up to the second virial coefficient. Using the new theory, the contribution of dipole-dipole interactions in the changes in the magnetic susceptibility, magnetization, and heat capacity of the system is estimated, and the results are represented graphically. Important information necessary to the development and synthesis of new magnetic materials with controlled properties is provided.

Key words: superparamagnetic particles, Helmholtz free energy, virial expansion, Mayer series, magnetization, initial susceptibility, heat capacity

1. Введение

«Умные» материалы — это специальные материалы, обладающие одним или несколькими свойствами, которые могут быть значительно изменены внешним воздействием, например, магнитным полем. К таким материалам относятся магнитные композиты, которые получают путём встраивания магнитных наночастиц в жидкую или полимерную матрицу. Примерами таких композитов являются феррожидкости, магнитные эластомеры, феррогели, магнитные эмульсии и различные биосовместимые магнитные наполнители. Сегодня такие материалы широко используются в медицине, поскольку они активно реагируют на приложенные магнитные поля. Например, они являются незаменимым инструментом при магнитной гипертермии, при которой перемагничивание магнитных наночастиц в переменном магнитном поле приводит к отмиранию опухолевых клеток. Реакция магнитных композитов на приложенное магнитное поле в наноразмерных частицах определяется двумя основными физическими механизмами ориентационной релаксации магнитного момента: броуновским вращением частиц

с фиксированными магнитными моментами и суперпарамагнитным неелевским вращением магнитных моментов внутри частиц за счёт тепловых флуктуаций. В ансамблях наночастиц, помещённых в некоторые жидкие носители, известные как феррожидкости, имеют место оба механизма. Внедрение наночастиц в полимерную матрицу или биологические ткани ведёт к потере как поступательной, так и ориентационной свободы. В этом случае суперпарамагнитная неелевская релаксация становится основным механизмом, определяющим магнитные свойства ансамблей таких неподвижных наночастиц.

Сегодня существует множество устоявшихся методов синтеза, позволяющих изготавливать магнитный композит с разнообразными нано- и микроскопическими текстурами. Различное распределение магнитных наночастиц внутри образца приводит к значительному изменению его объёмных свойств. Кроме того, межчастичные диполь-дипольные взаимодействия оказывают сильное влияние на макросвойства системы, и это по-разному проявляется в композитах на жидкой или полимерной основе. Так, сильные межчастичные диполь-дипольные взаимодействия в феррожидкости приводят к агрегации [1–4], тогда как в системе неподвижных магнитных наночастиц межчастичные взаимодействия могут быть причиной только для структурирования магнитных моментов наночастиц, поскольку сами частицы остаются неподвижными [5–7]. Влияние диполь-дипольных взаимодействий на объёмные свойства феррожидкостей хорошо изучено теоретически [8–12], экспериментально [4, 13–15] и с помощью методов компьютерного моделирования [4, 9–12, 16]. Однако разработка теории, учитывающей диполь-дипольные взаимодействия в системе неподвижных суперпарамагнитных наночастиц, все еще остается сложной задачей.

В последних работах с использованием статистико-механической теории и компьютерного моделирования исследован магнитный отклик системы неподвижных взаимодействующих однодоменных наночастиц, распределённых случайным образом или размещённых в узлах простой кубической решётки внутри неявной твёрдой матрицы. В работе [17] рассматривались суперпарамагнитные частицы с одноосной магнитной анизотропией. Релаксация магнитных моментов частиц происходила по неелевскому механизму. Лёгкие оси были расположены в соответствии с определёнными текстурами: выровнены параллельно или перпендикулярно внешнему магнитному полю или занимали случайное место. Установлено, что начальная магнитная восприимчивость магнитных материалов с различной текстурой сильно зависит от энергии магнитной анизотропии кристалла σ , измеряемой в единицах тепловой энергии. Все случаи взаимодействия между наночастицами приводили к росту начальной восприимчивости, но у параллельной текстуры она увеличивалась гораздо сильнее, чем у перпендикулярной или случайной текстуры. В [7] предполагалось, что наночастицы внедряются в узлы простой кубической решётки (Simple Cubic Lattice of Ferroparticles — SCLF) и релаксация магнитных моментов наночастиц происходит по броуновскому механизму. Частицы не обладали собственной магнитной анизотропией, но могли вращаться в узлах решётки под действием внешнего магнитного поля и в результате межчастичных дипольных взаимодействий. Магнитные свойства SCLF сравнивались с магнитными свойствами феррожидкости, моделируемой системой дипольных твёрдых сфер (Dipole Hard Spheres — DHS). Установлено, что при слабых диполь-дипольных взаимодействиях намагниченность DHS и SCLF одинакова. При сильной и умеренной дипольной связи и слабом магнитном поле система DHS намагничивается выше, чем система SCLF, в то время как при более сильных полях наблюдается противоположная тенденция. В статье [7] обсуждаются причины такого поведения.

Работы [7, 17] демонстрируют, как различные распределения магнитных наночастиц внутри образца могут изменять его макросвойства. Тем не менее, теория диполь-дипольных взаимодействий в системе неподвижных суперпарамагнитных частиц остаётся незавершённой. В отличие от предыдущих работ, где рассматривались только параллельный и перпендикулярный случаи расположения осей лёгкого намагничивания относительно внешнего магнитного поля, в настоящей работе с использованием статистико-механического подхода анализируются термодинамические и магнитные свойства ансамбля неподвижных монодисперсных суперпарамагнитных частиц, расположенных в узлах простой кубической решётки случайным образом, а их оси лёгкого намагничивания выровнены параллельно друг другу и расположены под произвольным углом к внешнему магнитному полю.

2. Модель

Изучаемый образец представляет собой монодисперсную систему из N неподвижных суперпарамагнитных сферических частиц, на которые воздействует внешнее магнитное поле. Все частицы имеют одинаковый диаметр магнитного ядра x и магнитный момент $m = v_m M_s$, где M_s — намагниченность насыщения магнитного материала, а $v_m = \pi x^3/6$ — объём магнитного ядра. Магнитный момент и радиус-вектор i -й частицы равны, соответственно, $\mathbf{m}_i = m_i \boldsymbol{\Omega}_i$ и $\mathbf{r}_i = r_i \hat{\mathbf{r}}_i$, где $\boldsymbol{\Omega}_i = (\sin \omega_i \cos \xi_i, \sin \omega_i \sin \xi_i, \cos \omega_i)$ и $\hat{\mathbf{r}}_i = (\sin \tau_i \cos \phi_i, \sin \tau_i \sin \phi_i, \cos \tau_i)$ являются единичными векторами. Каждый магнитный момент стремится быть параллельным или антипараллельным оси лёгкого намагничивания, которая обуславливает два основных положения. Направление приложенного магнитного поля \mathbf{H} параллельно оси Oz , то есть $\mathbf{H} = H\mathbf{h} = H(0, 0, 1)$. Образец имеет форму цилиндра, сильно

вытянутого вдоль оси Oz . Данная форма используется для того, чтобы избежать возникновения размагничивающих полей. Предполагается, что все простые оси параллельны друг другу и могут быть описаны одним вектором \mathbf{n} , который определяется углами θ и φ . При этом θ — угол между векторами \mathbf{H} и \mathbf{n} : $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$, φ — полярный угол в плоскости Oxy . Система координат, направление внешнего магнитного поля и ось лёгкого намагничивания проиллюстрированы на рисунке 1.

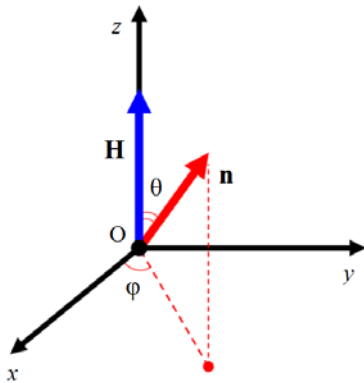


Рис. 1. Система координат; ось Oz параллельна направлению приложенного внешнего магнитного поля \mathbf{H}

Неелевская энергия задается в виде функции, зависящей от угла между вектором \mathbf{n} и магнитным моментом \mathbf{m}_i :

$$U_N(i) = -Kv_m (\mathbf{\Omega}_i \cdot \hat{\mathbf{n}})^2,$$

где $\hat{\mathbf{n}}$ — единичный вектор, а K — константа магнитной кристаллографической анизотропии (является характеристикой материала).

Энергия Зеемана описывает взаимодействие между магнитным моментом \mathbf{m}_i и однородным внешним магнитным полем \mathbf{H}

$$U_m(i) = -\mu_0 (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}) = -\mu_0 mH \cos \omega_i,$$

с учётом силы и направленности приложенного магнитного поля \mathbf{H} ; μ_0 — магнитная проницаемость среды.

Парное диполь-дипольное взаимодействие i -й и j -й частиц находится с помощью анизотропного потенциала U_d :

$$U_d(ij) = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi r_{ij}^3} [(\mathbf{\Omega}_i \cdot \mathbf{\Omega}_j) - 3(\mathbf{\Omega}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\mathbf{\Omega}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})],$$

где $\mathbf{r}_{ij} = r_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ означает вектор длиной $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, соединяющий центры i -й и j -й частиц.

Полная потенциальная энергия, нормированная на тепловую энергию (на постоянную Больцмана) $k_B T = \beta^{-1}$, определяется в следующем виде:

$$\beta U = \beta \sum_{j>i=1}^N U_d(ij) - \alpha \sum_{i=1}^N (\mathbf{\Omega}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}) - \sigma \sum_{i=1}^N (\mathbf{\Omega}_i \cdot \hat{\mathbf{n}})^2.$$

Здесь: $\alpha = \beta \mu_0 mH$ — параметр Ланжевена; $\sigma = \beta v_m K$ — безразмерный параметр анизотропии; $\hat{\mathbf{n}}$ — единичный вектор.

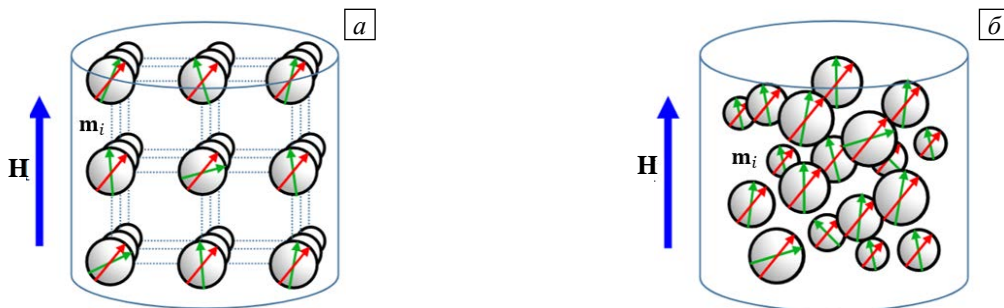


Рис. 2. Монодисперсная система неподвижных однодоменных суперпарамагнитных феррочастиц во внешнем магнитном поле \mathbf{H} : частицы находятся в узлах простой кубической решётки (а); распределены случайным образом (б)

Расположение частицы в той или иной точке объёма описывается с помощью функции вероятности, определённой через дельта-функцию: $p(\mathbf{r}_k) = \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^{(0)})$. Будут рассмотрены два типа распределения частиц по объёму: в узлах простой кубической решётки и случайным образом. Обе текстуры показаны на рисунке 2.

Для более детального описания модели и её магнитной восприимчивости воспользуемся стандартным параметром — начальной восприимчивостью Ланжевена:

$$\chi_L = \frac{4\pi\mu_0\rho m^2}{3k_B T},$$

где ρ — числовая концентрация феррочастиц в образце.

3. Разложение свободной энергии Гельмгольца для ансамбля неподвижных частиц

Для исследования магнитных и термодинамических свойств системы будем использовать классический приём для подобной задачи — разложение свободной энергии Гельмгольца F в вириальный ряд [18–22]. Запишем определение F через конфигурационный интеграл Z , который описывает все отклонения системы от идеального состояния:

$$\beta F = -\ln(Z).$$

Для того чтобы установить вклад диполь-дипольных взаимодействий в изменение параметров системы, представим F в виде двух слагаемых:

$$F = F_{id} + \Delta F.$$

Первое слагаемое F_{id} соответствует идеальной термодинамической системе невзаимодействующих суперпарамагнитных наночастиц в приложенном магнитном поле. Второе слагаемое ΔF показывает вклад диполь-дипольных взаимодействий в свободную энергию Гельмгольца.

Для удобства введём следующие обозначения: ΔF^{SCLF} и ΔF^{RANDOM} — вклад в свободную энергию Гельмгольца диполь-дипольных взаимодействий, соответственно, при расположении частиц в узлах кубической решётки и их случайном распределении.

3.1. Идеальная суперпарамагнитная система

Свободная энергия Гельмгольца для идеальной системы суперпарамагнитных невзаимодействующих частиц в приложенном магнитном поле — F_{id} , примет следующий вид:

$$\beta F_{id} = -\ln(Z_{id}),$$

$$Z_{id} = \prod_{k=1}^N \int p(\mathbf{r}_k) \exp\left(\sum_{i=1}^N \left[\exp\left[\alpha \cos \omega_i + \sigma(\boldsymbol{\Omega}_i \cdot \hat{\mathbf{n}})^2\right]\right]\right) d\mathbf{r}_k d\boldsymbol{\Omega}_k. \quad (1)$$

Здесь $d\mathbf{r}_k$ и $d\boldsymbol{\Omega}_k$ означают усреднения по всем возможным местоположениям и направлениям магнитного момента k -й частицы:

$$d\mathbf{r}_k = r_k^2 \sin \theta_k dr_k d\theta_k d\varphi_k,$$

$$d\boldsymbol{\Omega}_k = \frac{1}{4\pi} \sin \omega_k dr_k d\omega_k d\xi_k;$$

$\boldsymbol{\Omega}_i$ — вектор, описывающий направление магнитного момента.

Как видно из определения (1), Z_{id} зависит только от одночастичных типов взаимодействия: магнитный момент–магнитное поле и магнитный момент–лёгкая ось. Этот идеальный случай полностью пренебрегает межчастичными диполь-дипольными взаимодействиями, которые зависят от расположения частиц в объёме образца. Принимая во внимание правило нормализации как для решётки, так и для случайного распределения

$$\int p(\mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_k = 1,$$

можно заключить, что все частицы эквивалентны друг другу при осуществлении интегрирования. Это позволяет переписать выражение для Z_{id} следующим образом:

$$Z_{id} = \left(\int \exp \left[\alpha \cos \omega_1 + \sigma (\mathbf{\Omega}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \right] d\mathbf{\Omega}_1 \right)^N.$$

Результат может быть найден численно для фиксированного направления вектора $\hat{\mathbf{n}}$ и каждого набора параметров α и σ . Заметим также, что конфигурационный интеграл в свободной энергии Гельмгольца для идеальной системы не будет обуславливаться температурой и концентрацией частиц:

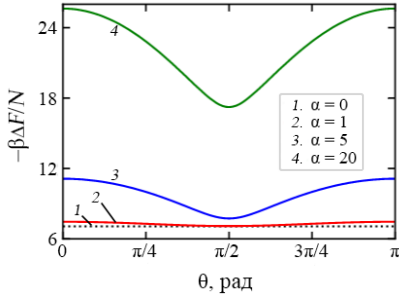


Рис. 3. Свободная энергия Гельмгольца как функция угла $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$ для идеальной системы суперпарамагнитных частиц с $\chi_L = 1,25$, $\sigma = 10$ и различными значениями параметра α : 0 (кривая 1); 1 (2); 5 (3); 20 (4)

$$\frac{\beta F_{id}}{N} = -\ln \left(\int \exp \left[\alpha \cos \omega_1 + \sigma (\mathbf{\Omega}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \right] d\mathbf{\Omega}_1 \right). \quad (2)$$

Для идеального случая в нулевом магнитном поле отсутствует зависимость интеграла от угла θ . Также при любых параметрах он не связан с углом ϕ . Система полностью изотропна при вращении в плоскости Oxy .

На рисунке 3 видно, что при увеличении напряжённости внешнего магнитного поля появляется минимум в точке $\pi/2$. Параллельные конфигурации кривых энергии, при которых ось анизотропии расположена вдоль вектора магнитного поля ($\theta = 0$ и $\theta = \pi$), показывают более быстрый рост свободной энергии, чем при перпендикулярной конфигурации ($\theta = \pi/2$).

3.2. Диполь-дипольное взаимодействие

Рассмотрим вклад диполь-дипольных взаимодействий в свободную энергию Гельмгольца

$$\beta \Delta F = -\ln \left(\frac{Z}{Z_{id}} \right),$$

$$\frac{Z}{Z_{id}} = \frac{1}{Z_{id}} \prod_{k=1}^N \int p(\mathbf{r}_k) \exp \left(-\sum_{j>i=1}^N U_d(ij) + \sum_{i=1}^N \left[\exp \left[\alpha \cos \omega_i + \sigma (\mathbf{\Omega}_i \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \right] \right] \right) d\mathbf{r}_k d\mathbf{\Omega}_k.$$

Перепишем последнее выражение в более компактной форме:

$$\frac{Z}{Z_{id}} = \prod_{k=1}^N \int p(\mathbf{r}_k) \prod_{j>i=1}^N (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_k d\Psi_k,$$

где $f_{ij} = (\exp(-\beta U_d(ij)) - 1)$ — функция Майера, а $d\Psi_k$ — усреднение Больцмана по ориентации магнитного момента k -й наночастицы:

$$d\Psi_k = \frac{\exp \left[\alpha \cos \omega_k + \sigma (\mathbf{\Omega}_k \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \right] d\mathbf{\Omega}_k}{\int \exp \left[\alpha \cos \omega_1 + \sigma (\mathbf{\Omega}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \right] d\mathbf{\Omega}_1}.$$

Обобщив все имеющиеся данные, можно получить окончательный вид конфигурационной части свободной энергии Гельмгольца и записать итоговое выражение в случае распределения частиц в узлах кубической решётки:

$$\frac{\beta \Delta F^{SCLF}}{N} = -\frac{1}{2} \sum_{j=2}^N f_{1j}^{(0)}, \quad (3)$$

где $f_{ij}^{(0)} = \int p(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \int p(\mathbf{r}_j) f_{ij} d\mathbf{r}_j$ является функцией Майера для 1-й и j -й наночастиц, расположенных в решётке, а $\langle f_{ij}^{(0)} \rangle$ — усреднение Больцмана по ориентации магнитного момента 1-й и j -й наночастиц:

$$\langle f_{ij}^{(0)} \rangle = \int f_{ij}^{(0)} d\Psi_1 d\Psi_j.$$

Определение ΔF из (3) справедливо для регулярных типов распределения наночастиц в объёме системы, таких как SCLF или другие решётки. Для случайного размещения магнитных наночастиц в объёме образца необходимо усреднить (3) по всем возможным случайным конфигурациям. Это означает, что в пределе каждая j -я частица в сумме (3) может занимать любое положение в объёме образца, за исключением положения 1-й частицы:

$$\frac{\beta\Delta F^{RANDOM}}{N} = -\frac{1}{2} \sum_{j=2}^N \int \langle f_{1j} \rangle \frac{dr_{1j}}{V} = -\frac{N}{2V} \int \langle f_{12} \rangle dr_{12} = -\frac{\rho}{2} \int \langle f_{12} \rangle dr_{12}, \quad (4)$$

где $\rho = N/V$ — плотность распределения частиц по объёму.

Функцию Майера f_{ij} разложим в ряд до членов со вторым порядком дипольной энергии U_d включительно:

$$f_{12} = -\beta U_d(12) + \frac{1}{2!} [-\beta U_d(12)]^2 + O(U_d^3),$$

$$f_{1j}^{(0)} = -\beta U_d(1j) + \frac{1}{2!} [-\beta U_d(1j)]^2 + O(U_d^3).$$

Для кубической решётки конфигурационную часть свободной энергии Гельмгольца (3) можно записать в виде:

$$\frac{\beta\Delta F^{SCLF}}{N} \approx -\frac{1}{2}(b_1 + b_2),$$

где

$$b_1 = \sum_{j=2}^N \langle -\beta U_d(1j) \rangle, \quad b_2 = \frac{1}{2!} \sum_{j=2}^N \langle (-\beta U_d(1j))^2 \rangle.$$

Усреднив коэффициенты b_1 и b_2 по направлению магнитного момента, получим итоговое выражение для ΔF^{SCLF} в логарифмическом виде:

$$\frac{\beta\Delta F^{SCLF}}{N} = -\ln \left\{ 1 + 0,5\chi_L \left[Q_z^2 - 0,5Q_x^2 - 0,5Q_y^2 \right] + \right. \\ \left. + 0,5\chi_L^2 \left[0,381(Q_{xx}^2 + Q_{yy}^2 + Q_{zz}^2) + 0,098(Q_{xx}Q_{yy} + Q_{xx}Q_{zz} + Q_{yy}Q_{zz}) - 0,282(Q_{xy}^2 + Q_{xz}^2 + Q_{yz}^2) \right] \right\}. \quad (5)$$

Аналогичным образом запишем конфигурационную часть свободной энергии Гельмгольца для случайного распределения (4):

$$\frac{\beta\Delta F^{RANDOM}}{N} \approx -\frac{\rho}{2}(b_1 + b_2),$$

где

$$b_1 = \int \langle -\beta U_d(12) \rangle d\mathbf{r}_{12}, \quad b_2 = \frac{1}{2!} \int \langle (-\beta U_d(12))^2 \rangle d\mathbf{r}_{12}.$$

Усреднив коэффициенты b_1 и b_2 по направлению магнитного момента, придём к итоговому выражению для ΔF^{RANDOM} в логарифмическом виде:

$$\frac{\beta\Delta F^{RANDOM}}{N} = -\ln \left\{ 1 + 0,5\chi_L \left[Q_z^2 - 0,5Q_x^2 - 0,5Q_y^2 \right] + \right. \\ \left. + 0,1\chi_L\lambda \left[2(Q_{xx}^2 + Q_{yy}^2 + Q_{zz}^2) + Q_{xy}^2 + Q_{xz}^2 + Q_{yz}^2 + 3(Q_{xx}Q_{yy} + Q_{xx}Q_{zz} + Q_{yy}Q_{zz}) \right] \right\}, \quad (6)$$

где $\lambda = (\mu_0 m^2 \beta) / (4\pi d^3)$ — безразмерный параметр, описывающий интенсивность магнитного взаимодействия двух частиц в единицах тепловой энергии.

Для упрощения итоговой формы записи использовались вспомогательные функции Q_x , Q_y , Q_z , Q_{xy} , Q_{xz} , Q_{yz} , Q_{xx} , Q_{yy} и Q_{zz} , которые имеют вид:

$$\begin{aligned} Q_x(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \sin \omega_1 \cos \xi_1 d\Psi_1, \\ Q_y(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \sin \omega_1 \sin \xi_1 d\Psi_1, \\ Q_z(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \cos \omega_1 d\Psi_1, \\ Q_{xy}(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \sin^2 \omega_1 \sin \xi_1 \cos \xi_1 d\Psi_1, \\ Q_{xz}(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \sin \omega_1 \cos \omega_1 \cos \xi_1 d\Psi_1, \\ Q_{yz}(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \sin \omega_1 \cos \omega_1 \sin \xi_1 d\Psi_1, \\ Q_{xx}(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \sin^2 \omega_1 \cos^2 \xi_1 d\Psi_1, \\ Q_{yy}(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \sin^2 \omega_1 \sin^2 \xi_1 d\Psi_1, \\ Q_{zz}(\alpha, \sigma, \hat{\mathbf{n}}) &= \int \cos^2 \omega_1 d\Psi_1. \end{aligned}$$

3.3. Сравнение результатов

Заметим, что первые члены в правой части выражений (5) и (6), содержащие магнитную энергию взаимодействия частиц первого порядка, совпадают по виду. Теоретический учёт различий в структурах пространственного расположения частиц возможен только при увеличении порядка этой энергии. Выражение (5) содержит полный квадрат восприимчивости Ланжевена χ_L^2 , в то время как в выражение (6) входит произведение $\chi_L \lambda$. Задавая только значение восприимчивости Ланжевена, невозможно однозначно найти параметр λ . Поэтому, для определённости, выберем величину λ исходя из условия: $\chi_L \lambda = \chi_L^2$, то есть будем считать, что $\lambda = \chi_L$. Подобное ограничение вводится для того, чтобы на конкретном примере сравнить два разных выражения свободной энергии, отвечающих двум моделям размещения частиц в образце.

Соотношение $\lambda = \chi_L$ справедливо для системы с фиксированной объёмной концентрацией частиц $\rho_0 = 0,125$, что соответствует образцу с умеренной концентрацией и не должно приводить к каким-либо неожиданным эффектам. Отследим поведение ΔF для решётки и случайного распределения, зафиксировав $\chi_L = 1,25$, что позволит рассмотреть широкий диапазон параметров анизотропии. Положим $\lambda = 1,25$ и $\sigma = 10$.

При анализе графиков ΔF для решётки как функции азимутального угла θ (Рис. 4) можно заметить, что при всех параметрах всегда существует два минимума. Также просматривается чёткая зависимость от угла φ . При этом график для $\varphi = \pi/3$ совпадает с графиком для $\varphi = \pi/6$, а график $\varphi = \pi/2$ — с графиком для $\varphi = 0$. Вследствие этого дополнительные случаи $\varphi = \pi/3$ и $\varphi = \pi/2$ на рисунке не представлены.

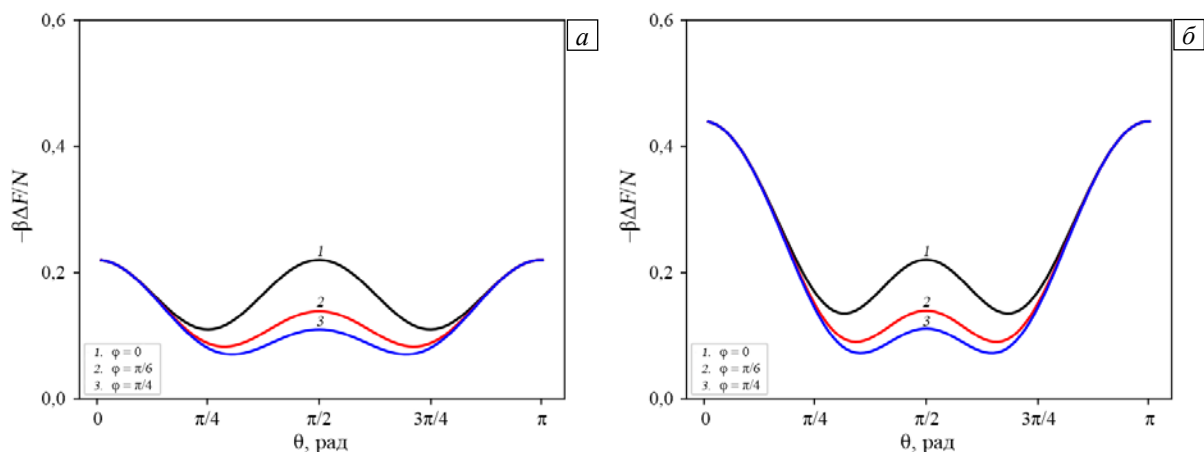


Рис. 4. Вклад диполь-дипольных взаимодействий: ΔF как функция, зависящая от угла $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$, для кубической решётки с $\chi_L = 1,25$, $\sigma = 10$ и различными значениями внешнего магнитного поля: $\alpha = 0$ (а); $\alpha = 1$ (б); $\alpha = 5$ (в); $\alpha = 20$ (г)

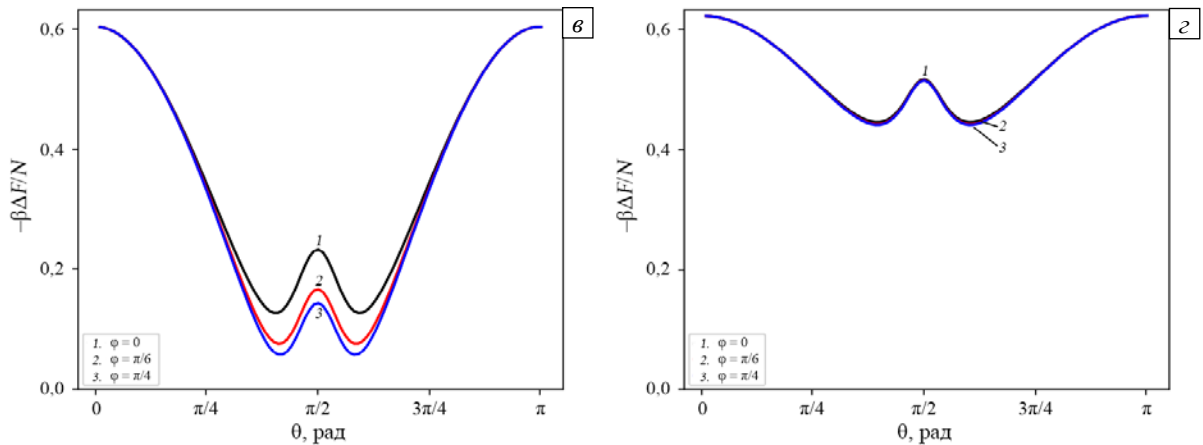


Рис. 4. Продолжение

В случае нулевого магнитного поля (см. Рис. 4а) при $\varphi = 0$ три максимума расположены на одном уровне. Физическая причина двух минимумов в точках $\theta = \pi/4$ и $\theta = 3\pi/4$ при $\varphi = 0$ заключается в том, что при этих значениях угла диполи, находящиеся в ориентации «голова-хвост» оказываются расположенными по диагонали пространственной решётки, а значит, расстояние между диполями будет максимальным. Это приводит к уменьшению энергии их взаимодействия. При увеличении угла φ от 0 до $\pi/4$ диполи удаляются друг от друга, и как следствие, средний максимум смещается вниз относительно правого и левого максимумов. На рисунке 4б видно, что появление внешнего магнитного поля малой напряжённости заметно увеличивает частоту диполь-дипольных взаимодействий только для параллельных конфигураций при $\theta = \pi/4$ и $\theta = \pi$. Максимум в точке $\theta = \pi/2$ практически не движется вверх, но в то же время к этой точке смещаются два минимума. Все особенности, отмеченные в предыдущем случае, проявляются отчётливее с увеличением внешнего магнитного поля (см. Рис. 4в). Для сильных магнитных полей, показанных на рисунке 4з, соответствующих состоянию магнитного насыщения системы, чувствительность к величине угла φ исчезает, а также имеет место вертикальный сдвиг среднего локального максимума и двух минимумов вверх, что в предыдущих случаях не наблюдалось.

Рассматривая графики ΔF для случайного распределения как функции азимутального угла θ (Рис. 5), можно прийти к следующим выводам: зависимость ΔF от угла φ отсутствует при любых параметрах. Система полностью изотропна при вращении в плоскости Oxy . Как и в идеальном случае, отсутствует зависимость от угла θ в нулевом магнитном поле. С увеличением напряжённости внешнего магнитного поля появляются два минимума, которые приближаются к $\theta = \pi/2$ с ростом параметра α . Параллельные конфигурации, при которых ось анизотропии расположена вдоль вектора магнитного поля, то есть $\theta = \pi/4$ и $\theta = \pi$, показывают более быстрый рост ΔF , чем перпендикулярная конфигурация $\theta = \pi/2$. С усилением поля наблюдается не только вертикальное движение графика вверх, но и увеличение высоты его прогиба.

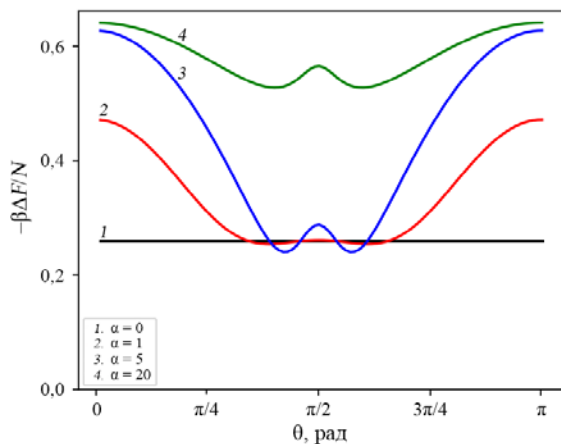


Рис. 5. Вклад диполь-дипольных взаимодействий: ΔF как функция, зависящая от угла $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$, для случайного распределения с $\chi_L = 1,25$, $\sigma = 10$ и различными значениями внешнего магнитного поля α : 0 (кривая 1); 1 (2); 5 (3); 20 (4)

В сильном магнитном поле ($\alpha = 20$), в состоянии магнитной насыщенности системы, происходит вертикальный сдвиг среднего локального максимума и двух минимумов вверх, что отсутствует для $\alpha = 1$ и $\alpha = 5$, при этом вклад диполь-дипольных взаимодействий в свободную энергию для параллельных конфигураций практически не изменяется по сравнению с состоянием в поле $\alpha = 5$.

Обобщая результаты, полученные для кубической решётки и случайного распределения, можно сделать следующие выводы:

– состояние магнитного насыщения не зависит от угла φ . Различие между двумя видами текстуры образца заключается в зависимости от угла φ во всех случаях, кроме состояния магнитного насыщения; случайное

распределение полностью изотропно при вращении в плоскости Oxy ;

– в нулевом магнитном поле ΔF для кубической решётки зависит от угла θ , в то время как для случайного распределения такой зависимости нет;

– при обеих текстурах графики имеют похожий характер с двумя минимумами и тремя максимумами при параллельной ($\theta = \pi/4$ и $\theta = \pi$) и перпендикулярной ($\theta = \pi/2$) направленности векторов.

4. Результаты

4.1. Начальная магнитная восприимчивость

Начальную магнитную восприимчивость рассчитаем, используя аналитическое выражение свободной энергии Гельмгольца:

$$\chi = \chi_{id} - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial H^2} \Big|_{H=0},$$

где χ_{id} означает начальную магнитную восприимчивость идеальной системы без диполь-дипольного взаимодействия

$$\chi_{id} = - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F_{id}}{\partial H^2} \Big|_{H=0}.$$

На рисунке 6 изображены графики начальной магнитной восприимчивости как функции, зависящей от угла θ , для решётки — χ_{SCLF} , и случайной структуры — χ_{random} . Как видим, восприимчивость достигает своего минимума в случае перпендикулярного положения осей легкого намагничивания относительно внешнего магнитного поля, то есть когда $\theta = \pi/2$. Такое поведение наблюдается как для кубического, так и случайного распределения феррочастиц. Но при переходе их положения из перпендикулярного к параллельному становятся заметными изменения в поведении графиков: для случайного распределения рост исходной магнитной восприимчивости происходит более резко, в то время как для кубической решётки он носит плавный характер.

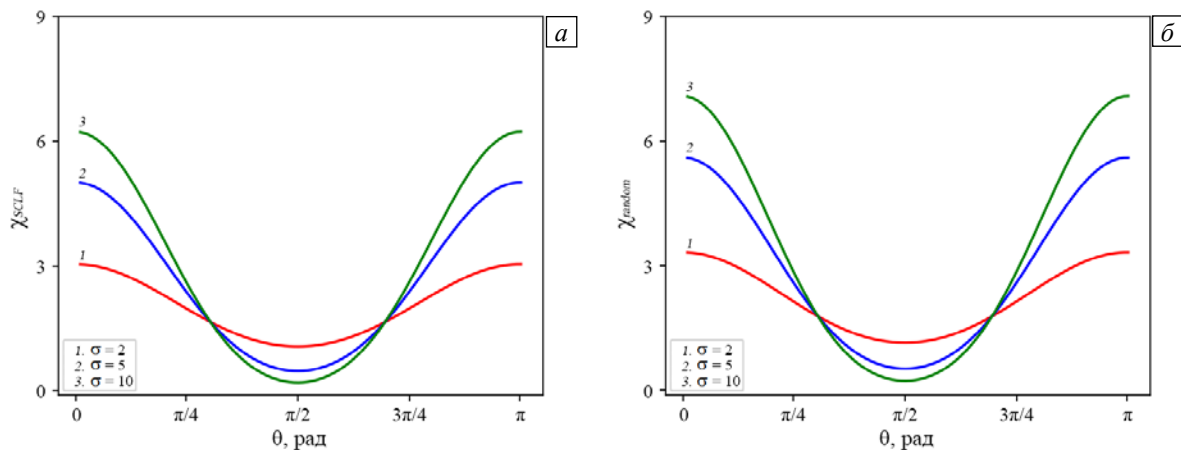


Рис. 6. Начальная магнитная восприимчивость как функция, зависящая от угла $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$, для кубической решётки (а) и случайного распределения (б) при различных значениях параметра анизотропии σ : 2 (кривая 1); 5 (2); 10 (3)

4.2. Статическая намагниченность

Аналитический вид скалярной намагниченности аналогично получим через свободную энергию Гельмгольца:

$$M = M_{id} - \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\beta \Delta F}{N} \right),$$

где $M_{id} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\beta F_{id}}{N} \right)$.

Выражение для ΔF в формуле намагниченности можно упростить, отбросив часть слагаемых. Так, в соотношениях (3) и (4) следует учитывать только функции Q_z , Q_{xx} , Q_{yy} и Q_{zz} , поскольку лишь они будут давать ненулевой вклад во внешнем магнитном поле:

$$Q_z(\sigma = 0) = L(\alpha),$$

$$Q_{xx}(\sigma = 0) = Q_{yy}(\sigma = 0) = \frac{L(\alpha)}{\alpha},$$

$$Q_{zz}(\sigma = 0) = 1 - 2\frac{L(\alpha)}{\alpha},$$

остальные же слагаемые Q_x , Q_y , Q_{xy} , Q_{xz} и Q_{yz} при $\sigma = 0$ будут равны нулю.

На рисунке 7 представлены графики статической намагниченности как функции, зависящей от угла θ , для решётки (M_{SCLF}) и случайной структуры (M_{random}) соответственно. Как видно, в слабом поле ($\alpha = 1$) вклад диполь-дипольных взаимодействий особенно заметен. С увеличением напряжённости поля ($\alpha \geq 5$) магнитные моменты выравниваются вдоль поля и уже не демонстрируют столь выраженного влияния друг на друга.

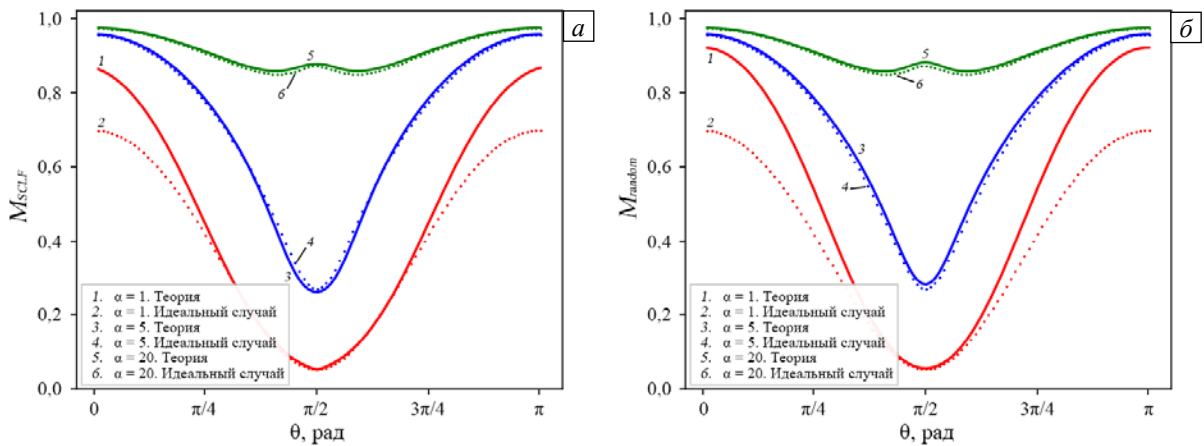


Рис. 7. Статическая намагниченность M как функция, зависящая от угла $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$, для кубической решётки (а) и случайного распределения (б) при $\chi_L = 1,25$, $\sigma = 10$ и различных значениях внешнего магнитного поля α : 1 (кривая 1); 5 (3) и 20 (5); пунктирные кривые 2, 4, 6 отвечают идеальной системе

4.3. Теплоёмкость

Формула для теплоёмкости, выраженная через конфигурационный интеграл, выглядит следующим образом:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right).$$

Запишем её как

$$C_V = k_B \left[\chi_L^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \chi_L^2} + \alpha^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \alpha^2} + \sigma^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \sigma^2} + 2\chi_L \alpha \frac{\partial}{\partial \chi_L} \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \alpha} \right) + 2\chi_L \sigma \frac{\partial}{\partial \chi_L} \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \sigma} \right) + 2\alpha \sigma \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \sigma} \right) \right].$$

Глядя на формулы (1), (4) и (5), можно сделать вывод, что $\ln(Z) \sim F \sim N$, следовательно, при рассмотрении графиков теплоёмкости приемлема конструкция $C_V / (Nk_B)$.

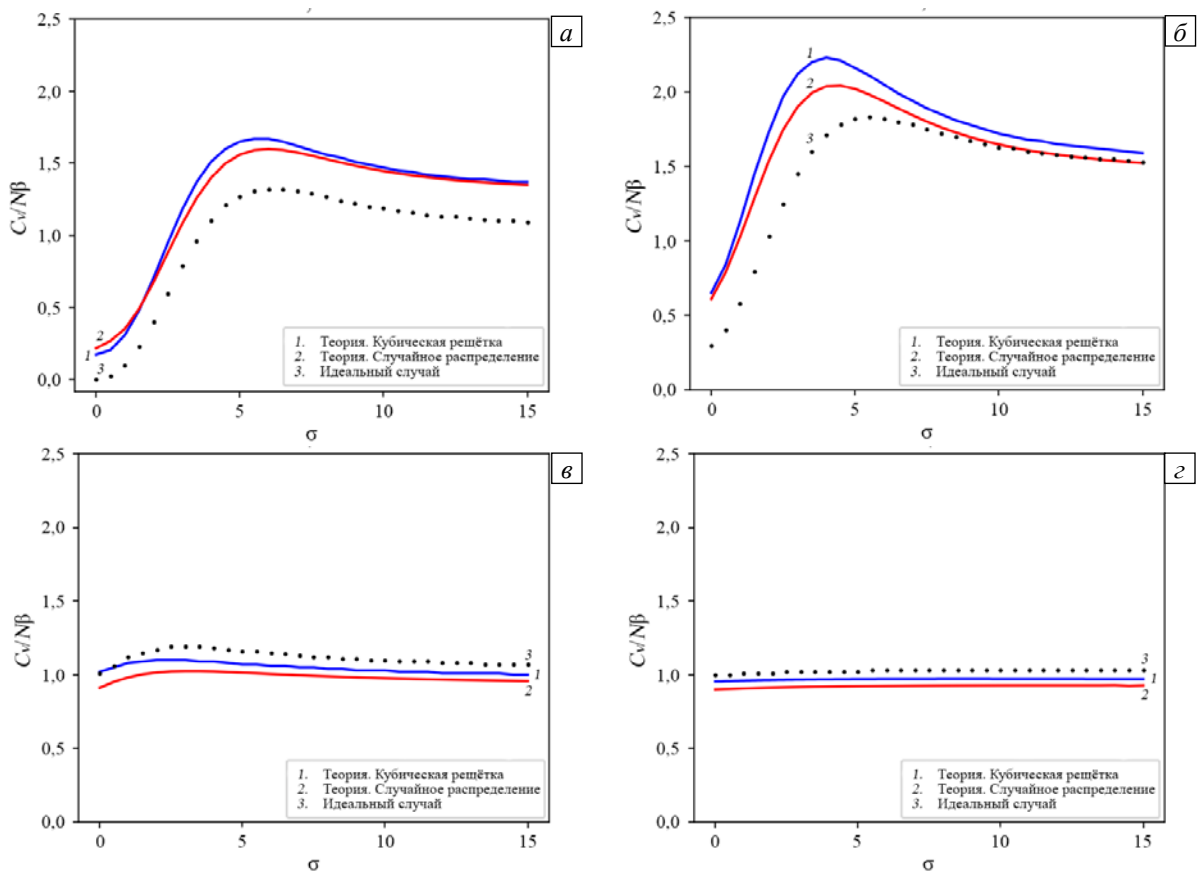


Рис. 8. Теплоёмкость C_V как функция, зависящая от параметра анизотропии σ , для кубической решётки и случайного распределения с $\chi_L = 1,25$, $\theta = 0$ и различными значениями внешнего магнитного поля α : 0 (а), 1 (б), 5 (в), 20 (г)

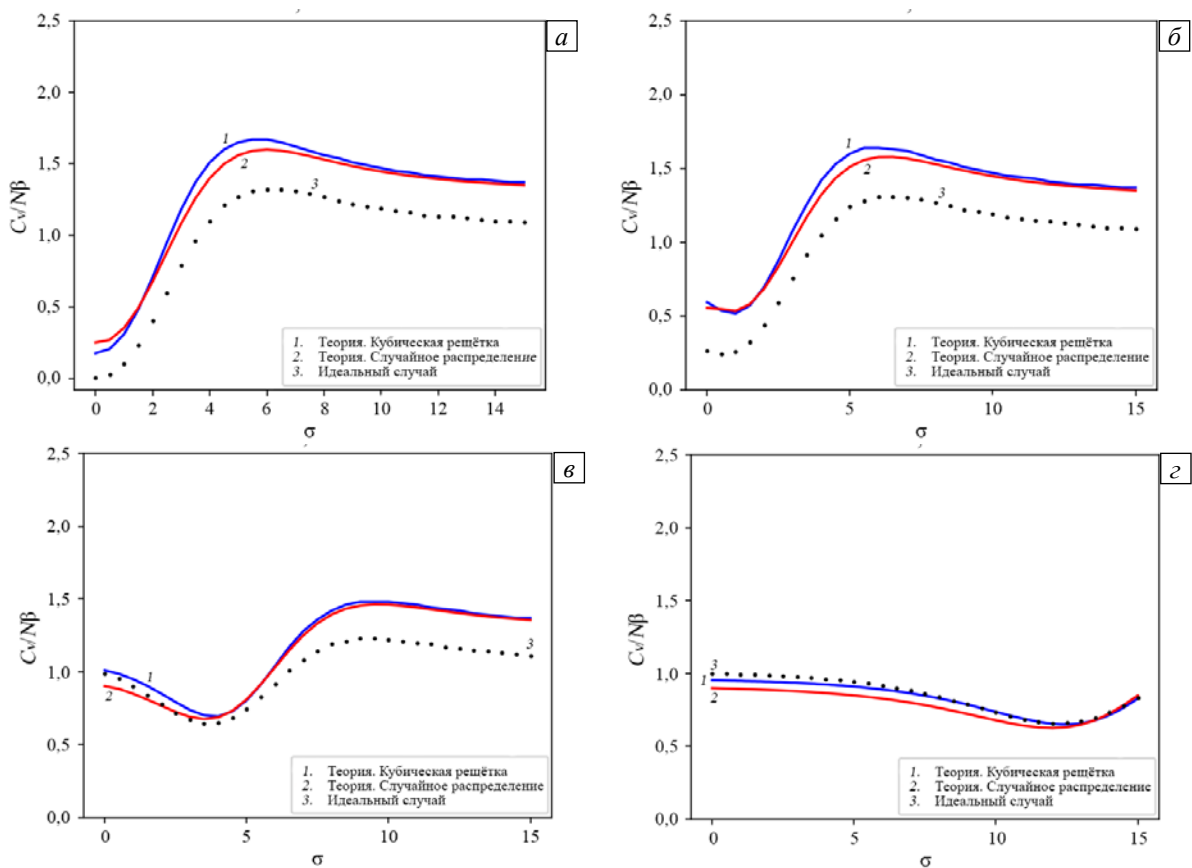


Рис. 9. Теплоёмкость C_V как функция, зависящая от параметра анизотропии σ , для кубической решётки и случайного распределения при $\chi_L = 1,25$, $\theta = \pi/2$ и различных значениях внешнего магнитного поля α : 0 (а), 1 (б), 5 (в), 20 (г)

На рисунках 8 и 9 показаны графики теплоёмкости как функции параметра анизотропии σ для кубической решётки и случайного распределения при различных значениях внешнего магнитного поля α , а также при параллельном ($\theta = 0$) и перпендикулярном ($\theta = \pi/2$) положении осей легкого намагничивания относительно внешнего магнитного поля. Как видно из графиков, для сильного поля ($\alpha = 20$) предлагаемый подход дает результаты, почти совпадающие с идеальным случаем, в то время как при слабом поле или его полном отсутствии вклад диполь-дипольных взаимодействий становится значительно заметнее.

5. Заключение

В отличие от прошлых работ, посвященных данной тематике, где обсуждались только перпендикулярный и параллельный случаи взаимного расположения осей лёгкого намагничивания и внешнего магнитного поля, в настоящей работе с использованием статистико-механического подхода рассмотрен более общий случай произвольного угла. Из построенной с учётом этого теории вытекают изученные ранее частные случаи, что подтверждает её общность. Помимо этого, проведён сравнительный анализ поведения системы для кубической и произвольной конфигураций. С помощью обобщённой теории осуществлен анализ статических, магнитных и термодинамических свойств системы неподвижных суперпарамагнитных частиц, находящихся во внешнем магнитном поле, для произвольного угла между осями лёгкого намагничивания частиц и внешним магнитным полем. Потенциальная энергия системы включала в себя одночастичное диполь-осевое взаимодействие, одночастичное диполь-полевое взаимодействие и дальнедействующие межчастичные диполь-дипольные корреляции. Исследовано два вида расположения частиц в системе: в узлах кубической решётки и случайным образом. Для обеих текстур получено теоретическое выражение для свободной энергии Гельмгольца в логарифмической форме. В развитие теории диполь-дипольных взаимодействий в системе неподвижных суперпарамагнитных частиц использовалось разложение свободной энергии Гельмгольца в классический вириальный ряд. Данный подход обладает рядом недостатков, например, знакопеременность ряда и медленная сходимость. Для ослабления данных эффектов в работе прибегали к логарифмическому преобразованию свободной энергии, так что конечная функция в виде логарифма оказывается гораздо менее чувствительной к ограничению числа членов ряда и позволяет расширить область применимости развиваемой теории до умеренных плотностей наночастиц в образце. На основе полученных формул для свободной энергии Гельмгольца исследован некоторый диапазон свойств системы феррочастиц: начальная магнитная восприимчивость, статическая намагниченность, теплоёмкость. Для каждого параметра построена графическая визуализация. Установлено, что в нулевом магнитном поле вклад диполь-дипольного межчастичного взаимодействия в свободную энергию Гельмгольца для упорядоченной системы частиц зависит от полярного угла φ , а при их случайном размещении в объёме такая связь отсутствует. При анализе результатов выяснилось, что случайное распределение полностью изотропно при вращении частиц в плоскости Oxy . Также обнаружено, что состояние магнитного насыщения не зависит от угла φ , а в нулевом магнитном поле отсутствует зависимость от угла θ для ΔF при случайном распределении, в то время как подобная обусловленность наблюдается для кубической решётки.

Автор выражает глубокую признательность коллегам А.Ю. Соловьёвой и Е.А. Елфимовой за рекомендации при работе над рукописью данной статьи.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта «Уральский математический центр» № 075–02-2021-1387.

Литература

1. *Socoliuc V., Popescu L.B.* Determination of the statistics of magnetically induced particle chains in concentrated ferrofluids // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. Vol. 502. 166532. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166532>
2. *Elkady A.S., Iskakova L., Zubarev A.* On the self-assembly of net-like nanostructures in ferrofluids // *Phys. Stat. Mech. Appl.* 2015. Vol. 428. P. 257-265. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.01.053>
3. *Pshenichnikov A.F., Ivanov A.S.* Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids // *Phys. Rev. E.* 2012. Vol. 86. 051401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.051401>
4. *Daffé N., Zečević J., Trohidou K.N., Sikora M., Rovezzi M., Carvallo C., Vasilakaki M., Neveu S., Meeldijk J.D., Bouldi N., Gavrilov V., Guyodo Y., Choueikani F., Dupuis V., Taverna D., Sainctavit P., Juhin A.* Bad neighbour, good neighbour: how magnetic dipole interactions between soft and hard ferrimagnetic nanoparticles affect macroscopic magnetic properties in ferrofluids // *Nanoscale.* 2020. Vol. 12. P. 11222-11231. <https://doi.org/10.1039/D0NR02023K>
5. *Ilg P.* Equilibrium magnetization and magnetization relaxation of multicore magnetic nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2017. Vol. 95. 214427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.214427>
6. *Pshenichnikov A.F., Kuznetsov A.A.* Self-organization of magnetic moments in dipolar chains with restricted degrees of freedom // *Phys. Rev. E.* 2015. Vol. 92. 042303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.042303>

7. Solovyova A.Yu., Kuznetsov A.A., Elfimova E.A. Interparticle correlations in the simple cubic lattice of ferroparticles: Theory and computer simulations // *Phys. Stat. Mech. Appl.* 2020. Vol. 558. 124923. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2020.124923>
8. Elfimova E.A., Ivanov A.O., Popescu L.B., Socoliuc V. Transverse magneto-optical anisotropy in bidisperse ferrofluids with long range particle correlations // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. Vol. 431. P. 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.051>
9. Ivanov A.O., Camp P.J. Theory of the dynamic magnetic susceptibility of ferrofluids // *Phys. Rev. E.* 2018. Vol. 98. 050602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.050602>
10. 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 // *Phys. Rev. E.* 2017. Vol. 96. 052609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.052609>
11. Minina E.S., Blaak R., Kantorovich S.S. Pressure and compressibility factor of bidisperse magnetic fluids // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2018. Vol. 30. 145101. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aab137>
12. Szalai I., Nagy S., Dietrich S. Comparison between theory and simulations for the magnetization and the susceptibility of polydisperse ferrofluids // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2013. Vol. 25. 465108. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/46/465108>
13. Nagorny A.V., Socoliuc V., Petrenko V.I., Almasy L., Ivankov O.I., Avdeev M.V., Bulavin L.A., Vekas L. Structural characterization of concentrated aqueous ferrofluids // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. Vol. 501. 166445. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166445>
14. Lebedev A.V., Stepanov V.I., Kuznetsov A.A., Ivanov A.O., Pshenichnikov A.F. Dynamic susceptibility of a concentrated ferrofluid: The role of interparticle interactions // *Phys. Rev. E.* 2019. Vol. 100. 032605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.032605>
15. Linke J.M., Odenbach S. Anisotropy of the magnetoviscous effect in a ferrofluid with weakly interacting magnetite nanoparticles // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2015. Vol. 27. 176001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/17/176001>
16. Pousaneh F., de Wijn A.S. Kinetic theory and shear viscosity of dense dipolar hard sphere liquids // *Phys. Rev. Lett.* 2020. Vol. 124. 218004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.218004>
17. Elfimova E.A., Ivanov A.O., Camp P.J. Static magnetization of immobilized, weakly interacting, superparamagnetic nanoparticles // *Nanoscale.* 2019. Vol. 11. P. 21834-21846. <https://doi.org/10.1039/C9NR07425B>
18. Балецкы П. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 1. 408 с.
19. Joslin C.G. The third dielectric and pressure virial coefficients of dipolar hard sphere fluids // *Mol. Phys.* 1981. Vol. 42. P. 1507-1518.
20. Wertheim M.S. Exact solution of the mean spherical model for fluids of hard spheres with permanent electric dipole moments // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 55. P. 4291-4298. <https://doi.org/10.1063/1.1676751>
21. Kalikmanov V.I. Statistical thermodynamics of ferrofluids // *Phys. Stat. Mech. Appl.* 1992. Vol. 183. P. 25-50. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(92\)90176-Q](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90176-Q)
22. Buyevich Yu.A., Ivanov A.O., Zubarev A.Yu. Statistical thermodynamics of ferrocolloids // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. Vol. 85. P. 33-36. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90011-E](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90011-E)

References

1. Socoliuc V., Popescu L.B. Determination of the statistics of magnetically induced particle chains in concentrated ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 502, 166532. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166532>
2. Elkady A.S., Iskakova L., Zubarev A. On the self-assembly of net-like nanostructures in ferrofluids. *Phys. Stat. Mech. Appl.*, 2015, vol. 428, pp. 257-265. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.01.053>
3. Pshenichnikov A.F., Ivanov A.S. Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids. *Phys. Rev. E*, 2012, vol. 86, 051401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.051401>
4. Daffé N., Zečević J., Trohidou K.N., Sikora M., Rovezzi M., Carvalho C., Vasilakaki M., Neveu S., Meeldijk J.D., Bouldi N., Gavrilo V., Guyodo Y., Choueikani F., Dupuis V., Taverna D., Saintavit P., Juhin A. Bad neighbour, good neighbour: how magnetic dipole interactions between soft and hard ferrimagnetic nanoparticles affect macroscopic magnetic properties in ferrofluids. *Nanoscale*, 2020, vol. 12, pp. 11222-11231. <https://doi.org/10.1039/D0NR02023K>
5. Ilg P. Equilibrium magnetization and magnetization relaxation of multicore magnetic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, 214427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.214427>
6. Pshenichnikov A.F., Kuznetsov A.A. Self-organization of magnetic moments in dipolar chains with restricted degrees of freedom. *Phys. Rev. E*, 2015, vol. 92, 042303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.042303>
7. Solovyova A.Yu., Kuznetsov A.A., Elfimova E.A. Interparticle correlations in the simple cubic lattice of ferroparticles: Theory and computer simulations. *Phys. Stat. Mech. Appl.*, 2020, vol. 558, 124923. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2020.124923>
8. Elfimova E.A., Ivanov A.O., Popescu L.B., Socoliuc V. Transverse magneto-optical anisotropy in bidisperse ferrofluids with long range particle correlations. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 431, pp. 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.051>
9. Ivanov A.O., Camp P.J. Theory of the dynamic magnetic susceptibility of ferrofluids. *Phys. Rev. E*, 2018, vol. 98, 050602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.050602>
10. 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. *Phys. Rev. E*, 2017, vol. 96, 052609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.052609>
11. Minina E.S., Blaak R., Kantorovich S.S. Pressure and compressibility factor of bidisperse magnetic fluids. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2018, vol. 30, 145101. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aab137>

12. Szalai I., Nagy S., Dietrich S. Comparison between theory and simulations for the magnetization and the susceptibility of polydisperse ferrofluids. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, vol. 25, 465108. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/46/465108>
13. Nagornyi A.V., Socoliuc V., Petrenko V.I., Almasy L., Ivankov O.I., Avdeev M.V., Bulavin L.A., Vekas L. Structural characterization of concentrated aqueous ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 501, 166445. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166445>
14. Lebedev A.V., Stepanov V.I., Kuznetsov A.A., Ivanov A.O., Pshenichnikov A.F. Dynamic susceptibility of a concentrated ferrofluid: The role of interparticle interactions. *Phys. Rev. E*, 2019, vol. 100, 032605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.032605>
15. Linke J.M., Odenbach S. Anisotropy of the magnetoviscous effect in a ferrofluid with weakly interacting magnetite nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, vol. 27, 176001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/17/176001>
16. Pousaneh F., de Wijn A.S. Kinetic theory and shear viscosity of dense dipolar hard sphere liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 2020, vol. 124, 218004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.218004>
17. Elfimova E.A., Ivanov A.O., Camp P.J. Static magnetization of immobilized, weakly interacting, superparamagnetic nanoparticles. *Nanoscale*, 2019, vol. 11, pp. 21834-21846. <https://doi.org/10.1039/C9NR07425B>
18. Balescu R. *Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics*. John Wiley and Sons, 1975. 756 p.
19. Joslin C.G. The third dielectric and pressure virial coefficients of dipolar hard sphere fluids. *Mol. Phys.*, 1981, vol. 42, pp. 1507-1518.
20. Wertheim M.S. Exact solution of the mean spherical model for fluids of hard spheres with permanent electric dipole moments. *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 55, pp. 4291-4298. <https://doi.org/10.1063/1.1676751>
21. Kalikmanov V.I. Statistical thermodynamics of ferrofluids. *Phys. Stat. Mech. Appl.*, 1992, vol. 183, pp. 25-50. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(92\)90176-Q](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90176-Q)
22. Buyevich Yu.A., Ivanov A.O., Zubarev A.Yu. Statistical thermodynamics of ferrocolloids. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1990, vol. 85, pp. 33-36. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90011-E](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90011-E)

Поступила в редакцию 14.04.2021; после доработки 13.05.2021; принята к опубликованию 07.06.2021