

На правах рукописи

Елфимова Екатерина Александровна

**Статистическая термодинамика и физические свойства
магнитных жидкостей: роль многочастичных корреляций**

01.04.02 - Теоретическая физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург - 2016

Работа выполнена на кафедре математической физики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный консультант: Иванов Алексей Олегович
доктор физ.-мат. наук, профессор

Официальные оппоненты: Медведев Михаил Владимирович
доктор физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник,
Институт электрофизики УрО РАН,
гл. науч. сотрудник лаб. теор. физики

Сморозин Борис Леонидович
доктор физ.-мат. наук, профессор,
Пермский государственный университет,
профессор каф. физики фазовых переходов

Авдеев Михаил Васильевич
доктор физ.-мат. наук,
Объединенный институт ядерных исследований,
начальник сектора лаборатории нейтронной
физики им. И.М. Франка

Ведущая организация: Институт механики сплошных сред
УрО РАН, Пермь

Защита диссертации состоится «___» _____ 2016 г. в ___ :__ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.296.03 при Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского государственного университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.296.03
доктор физ.-мат. наук, профессор

Беленков Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Объектом настоящего исследования являются магнитные жидкости (феррожидкости) – устойчивые коллоидные взвеси частиц ферромагнитных материалов в жидких магнитопассивных носителях. В настоящее время магнитные жидкости все более широко используются во многих современных нанотехнологиях, активно вытесняя традиционные материалы и среды. Благодаря уникальному набору физических свойств эти системы прочно вошли в список так называемых „интеллектуальных“ сред. К отраслям, активно использующим магнитные жидкости, относятся микро-механика, электроника (магнитоуправляемые узлы конструкций), машиностроение и робототехника (магнитоуправляемые демпфирующие устройства, амортизаторы для колесных и гусеничных машин высокой проходимости), медицина (диагностика опухолевых и инфекционных заболеваний при помощи визуализации патогенных областей, в которых происходит накопление вводимых в организм феррочастиц, магнитотранспорт лекарств в пораженную область организма, клеточные биотехнологии, терапия раковых и ряда других заболеваний при помощи создаваемой магнитным полем локальной гипертермии).

Несмотря на то, что для технических и медико-биологических приложений используются магнитные жидкости с совершенно разным химическим составом, все они обладают рядом общих свойств и закономерностей поведения. Например, залогом успешного применения магнитных жидкостей является их агрегативная устойчивость. В качестве другого примера можно привести наличие ощутимого отклика жидкости на внешнее магнитное поле. Поскольку эти свойства есть разнообразное проявление эффектов межчастичного взаимодействия и реакции феррочастиц на внешние поля, то для понимания особенностей поведения магнитных жидкостей необходимо проводить их исследование на микроуровне. Все это делает актуальным построение статистико-термодинамических моделей магнитных жидкостей для описания и прогнозирования их свойств, выяснения специфики их поведения во внешних полях с целью эффективного управления магнитными жидкостями на практике, создания методов целенаправленного синтеза таких систем с заранее заданными свойствами и развития технологий, основанных на их использовании.

История теоретического изучения свойств магнитных жидкостей берет начало с середины прошлого века, с момента их создания, и к настоящему времени на этом пути достигнуты значительные результаты. Однако до сих

пор остаются слабо исследованы свойства высококонцентрированных магнитных жидкостей, а именно такие жидкости наиболее интересны с прикладной и фундаментальной точек зрения. Также недостаточно развита теория поведения магнитных жидкостей во внешнем магнитном поле. Очевидно, что для теоретического описания таких систем требуется принимать во внимание межчастичные взаимодействия. В современной научной литературе вопросам учета межчастичных взаимодействий уделяется недостаточно внимания. В первую очередь это связано с тем, что диполь-дипольные взаимодействия, которые являются главной особенностью магнитных жидкостей, имеют нецентральный дальнедействующий характер, требуют введение большого числа дополнительных переменных, характеризующих направления магнитных моментов, и, тем самым, значительно усложняют математический аппарат теоретического анализа. Кроме того, при исследовании магнитных жидкостей зачастую приходится пересматривать развитые методы статистического анализа систем с центральносимметричными межчастичными взаимодействиями. Таким образом наряду с прикладными вопросами существует и чисто научная проблема теоретического описания свойств магнитных жидкостей.

Анализу межчастичных взаимодействий и их роли в равновесной термодинамике магнитных жидкостей посвящена данная работа. В рамках единого подхода, основанного на классических методах статистической физики, исследуются структурные, термодинамические и магнитные свойства агрегативно устойчивых феррожидкостей, в том числе высококонцентрированных, во внешнем однородном магнитном поле в широком диапазоне значений напряженности поля (от очень слабых полей до полей в которых устанавливается магнитное насыщение жидкости).

Исследования, представленные в диссертации, выполнялись при поддержке Министерства образования и науки РФ (Контракт № 3.12.2014/К, Соглашение № 02.А03.21.0006), Российского научного фонда (Соглашение № 15-12-10003), гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (МК-1673.2010.2) и грантов Российского фонда фундаментальных исследований (06-02-04019-ННИО-а, 08-02-00647-а, 10-02-00034-а, 11-02-16086-моб-з-рос, 12-02-31079-мол-а, 13-02-91052-НЦНИ-а, 13-01-96032-р-урал-а, 14-08-00283-а).

Цель работы. Основной целью работы является построение статистико-термодинамической теории для описания и прогнозирования равновесных свойств агрегативно устойчивых феррожидкостей в широком диапазоне концентраций феррочастиц, учитывающей полидисперсность системы, межчастичные корреляции и влияние внешнего однородного магнитного поля произвольной напряженности.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение структуры вириального ряда для свободной энергии Гельмгольца и парной функции распределения для системы дипольных твердых сфер во внешнем однородном магнитном поле;
- проблема медленной сходимости вириального разложения термодинамических функций для системы дипольных твердых сфер и возможность расширения области применимости термодинамических теорий, основанных на вириальном разложении, до предельно высоких концентраций (порядка плотной упаковки);
- исследование анизотропии структурных свойств феррожидкости во внешнем магнитном поле;
- анализ особенностей межчастичных диполь-дипольных взаимодействий в коллективе феррочастиц в зависимости от температуры системы, величины магнитного момента частиц и при воздействии внешнего магнитного поля;
- изучение основных закономерностей поведения концентрированных магнитных жидкостей во внешнем магнитном поле;
- роль полидисперсности и межчастичных корреляций в процессе массопереноса в магнитной жидкости, находящейся в поле центробежной или гравитационной силы;
- исследование температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости для реальных концентрированных магнитных жидкостей.

Научная новизна материалов, представленных в диссертации, заключается в следующем.

- Для системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле получены аналитические выражения для вычисления второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов, присутствующих в разложении свободной энергии; определены аналитические выражения для вычисления второго и третьего вириальных коэффициентов в разложении парной функции распределения. Показано, что вызванная внешним магнитным полем анизотропия системы приводит к изменению структуры вириальных коэффициентов.

- Теоретически исследованы равновесные термодинамические, структурные и магнитные свойства феррожидкостей с учетом многочастичных диполь-дипольных корреляций во внешнем однородном магнитном поле произвольной напряженности. К достоинствам теории относится хорошее согласие с экспериментальными данными и результатами компьютерного моделирования, учет полидисперсности системы, простота в использовании, а также возможность ее обобщения на иные физико-химические ситуации и другие

коллоидные системы.

- Исследованы межчастичные взаимодействия в группе феррочастиц в зависимости от интенсивности диполь-дипольных взаимодействий и напряженности внешнего магнитного поля. Показано, что диполь-дипольное взаимодействие в коллективе частиц не является чисто притягивающим взаимодействием, а проявляет себя достаточно сложным образом в группах частиц: эффективное притяжение сменяется отталкиванием, которое потом, при определенных параметрах системы, снова может смениться притяжением.

- Впервые теоретически доказано, что наличие внешнего магнитного поля приводит к сильной анизотропии структурного фактора и парной функции распределения даже для слабоконцентрированных феррожидкостей, не содержащих агрегатов феррочастиц.

- Развита теория, описывающая процесс массопереноса в магнитной жидкости, происходящий под действием центробежной или гравитационной силы для случаев однофракционной и двухфракционной моделей. Обнаружен и подтвержден данными компьютерного моделирования факт немонотонности равновесного концентрационного профиля частиц мелкодисперсной фракции в концентрированной бидисперсной системе, который объяснен эффектом „исключенного объема“, стимулирующего переход частиц из области с высокой концентрацией в область с меньшей концентрацией. Построенная теория может быть обобщена на случай многофракционных систем.

- Впервые теоретически удалось описать полученные в экспериментах экстремально высокие значения начальной магнитной восприимчивости для концентрированных магнитных жидкостей при низких температурах (~ 230 К). Высокие значения магнитной восприимчивости удалось объяснить полидисперсностью системы, в которой межчастичные диполь-дипольные корреляции сильно выражены за счет присутствия частиц крупнодисперсных фракций.

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что в ней

- получены аналитические выражения для равновесных термодинамических, структурных и магнитных характеристик феррожидкостей, которые могут быть использованы в дальнейших исследованиях и в инженерных расчетах;

- установлены физические причины наблюдаемых в экспериментах рекордно высоких значений начальной магнитной восприимчивости для концентрированных феррожидкостей при низких температурах (~ 230 К);

- показано, что диполь-дипольное взаимодействие в группе феррочастиц может проявляться как эффективное притяжение так и эффективное отталкивание при определенных параметрах системы;

- решенные задачи позволяют прогнозировать равновесные термодинамические, структурные и магнитные свойства феррожидкостей с различным гранулометрическим составом как в присутствии, так и в отсутствие внешнего однородного магнитного поля в широком диапазоне концентраций феррочастиц.

Результаты работы применялись при планировании и интерпретации физических и компьютерных экспериментов и использовались в научно-исследовательской работе в Уральском федеральном университете (Екатеринбург), Институте механики сплошных сред УрО РАН (Пермь), Объединенном институте ядерных исследований (Дубна), Университете г. Эдинбурга (Эдинбург, Великобритания).

Автор защищает:

- результаты исследования структуры вириального разложения свободной энергии и парной функции распределения для системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле в ряд по плотности;

- результаты расчета структурных свойств феррожидкостей во внешнем магнитном поле;

- вывод о том, что внешнее магнитное поле приводит к сильной анизотропии структурного фактора и парной функции распределения даже для слабоконцентрированных феррожидкостей, не содержащих агрегатов феррочастиц;

- разработанную теорию, основанную на логарифмическом представлении свободной энергии Гельмгольца и использующую первые вириальные коэффициенты в качестве входных параметров, позволяющую прогнозировать термодинамические свойства феррожидкостей во внешнем магнитном поле при высоких концентрациях феррочастиц;

- результаты расчетов равновесных термодинамических функций для феррожидкостей во внешнем магнитном поле;

- вывод о том, что эффективное диполь-дипольное взаимодействие в группе феррочастиц не является чисто притягивающим взаимодействием, а проявляет себя достаточно сложным образом в зависимости от температуры системы и величины магнитных моментов феррочастиц;

- результаты расчета равновесных концентрационных профилей феррочастиц, установившихся в процессе массопереноса в магнитных жидкостях, находящихся под воздействием гравитационной или центробежной силы;

- результаты исследования влияния полидисперсности на термодинамические и структурные свойства феррожидкостей;
- результаты расчета начальной магнитной восприимчивости полидисперсной магнитной жидкости;
- вывод о том, что для корректного теоретического определения начальной магнитной восприимчивости концентрированных феррожидкостей при низких температурах (~ 230 К) необходимо учитывать полидисперсность системы;
- результаты сравнения рассчитанных термодинамических, структурных и магнитных характеристик феррожидкости с данными экспериментов и компьютерного моделирования.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается обоснованностью физических представлений, использованием апробированных статистико-термодинамических методов исследования, хорошим согласием полученных результатов с данными экспериментов и компьютерного моделирования, математической строгостью методов решения и согласованностью результатов, полученных различными способами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 34 научных конференциях и форумах: 12-ая, 13-ая, 14-ая, 15-ая, 16-ая Международные конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014); 15-ая, 16-ая, 17-ая, 18-ая Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2007, 2009, 2011, 2013); 11-ая Международная конференция по магнитным жидкостям (Кошица, Словакия, 2007); 1-ая, 2-ая, 3-я, 4-ая Всероссийские научные конференции „Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем“ (Ставрополь, 2007, 2009, 2011, 2013); 4-ая, 5-ая Международные конференции „Физика жидких материалов: современные проблемы“ (Киев, Украина, 2008, 2010); Симпозиум по феррожидкостям (Майнц, Германия, 2008); Московский международный симпозиум по магнетизму (Москва, 2008, 2011, 2014); Всероссийская научная школа для молодежи „Современная нейтронография: междисциплинарные исследования наносистем и материалов“ (Дубна, 2009); 10-ая, 11-ая, 12-ая, 15-ая Всероссийские молодежные школы-семинары по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2009, 2010, 2011, 2014); 12-ая Международная конференция по магнитным жидкостям (Сендай, Япония, 2010); 44-ая Школа по физике конденсированного состояния Петербургского института ядерной физики РАН (Санкт-Петербург, 2010); 8-ая Конференция по жидким материалам (Вена, Австрия, 2011); Симпозиум „Структурные аспекты биосовместимости“

мых ферроколлоидов: стабилизация, контроль свойств и приложения“ (Дубна, 2011); 526-й Коллоквиум ЕвроМех „Модели и мягкие материалы“ (Дрезден, 2011); 1-ая, 2-ая Российские конференции по магнитной гидродинамике (Пермь, 2012, 2015); 13-ая Международная конференция по магнитным жидкостям (Нью-Дели, Индия, 2013); Международная балтийская конференция по магнетизму: биологические аспекты (Светлогорск, 2015), а также на научных семинарах Уральского федерального университета (Екатеринбург, 2008–2015), Массачусетского технологического университета (Кэмбридж, США, 2008) и Университета г. Эдинбург (Эдинбург, Великобритания, 2011–2015).

Публикации и объекты интеллектуальной собственности. По теме диссертации опубликовано 22 научные статьи, получено 4 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ, список которых приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. В работах А2, А9, А10, А13, А14, А16, А21 и А22 автору принадлежит теоретическая часть; в работах А7, А11, А19 и А20 – постановка задачи, выбор метода решения, тестирование теоретических результатов; в работах А1, А3, А5, А8, А15 – выбор методов решения, проведение расчетов, выводы по результатам расчетов, в работах А4, А6, А12, А17 – проведение расчетов, сравнение теоретических результатов с данными компьютерного моделирования; в работе А18 – проведение расчетов, сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными. Во всех работах обсуждение и интерпретация результатов проведены совместно с соавторами.

В программах для ЭВМ 2 и 4 автору принадлежит написание и тестирование программ. Обсуждение и интерпретация результатов программы проведены с соавтором. Остальные программы написаны без соавторства.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав основного содержания, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 211 наименований. Общий объем диссертации 293 страницы, которые содержат 74 рисунка и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, указаны научная новизна, практическое значение и апробация проведенных исследований.

Глава 1. Современное состояние исследований магнитных жидкостей

Первая глава носит обзорный характер. В ней приведены общие дан-

ные о феррожидкостях, описаны особенности их структуры и свойств. Обсуждаются имеющиеся в научной литературе результаты экспериментов и компьютерного моделирования, демонстрирующие зависимость свойств магнитных жидкостей от физико-химических параметров системы. Рассмотрены существующие теории, описывающие термодинамические, структурные и магнитные свойства феррожидкостей, а также методы теоретического исследования этих систем. Из обзора литературы следует, что на сегодняшний день наиболее полно изученными являются низкоконцентрированные системы со слабыми и очень сильными диполь-дипольными взаимодействиями. Остаются пробелы в теоретических исследованиях феррожидкостей с высокими концентрациями феррочастиц и с низкими и умеренными интенсивностями межчастичного диполь-дипольного взаимодействия. Одним из успешных способов теоретического исследования свойств феррожидкостей является метод вириальных рядов, однако вопрос о влиянии внешнего магнитного поля на структуру вириального разложения термодинамических функций для феррожидкостей до сих пор фактически не исследовался. Из обзора теоретических исследований начальной магнитной восприимчивости феррожидкости следует, что ни одна из существующих теорий не способна описать наблюдаемые в экспериментах рекордно высокие значения начальной магнитной восприимчивости концентрированных феррожидкостей при низких (~ 230 К) температурах.

Глава 2. Учет межчастичных корреляций в системе дипольных твердых сфер во внешнем однородном магнитном поле

Во второй главе учет межчастичных корреляций в магнитных жидкостях во внешнем магнитном поле проведен на основе широко используемой в научной литературе модели магнитной жидкости – монодисперсной системы дипольных твердых сфер. Магнитная жидкость при этом моделируется совокупностью N однородно намагниченных сфер диаметра σ , взвешенных в объеме V , имеющего форму длинного вытянутого цилиндра, при температуре T . Вдоль оси цилиндра приложено внешнее однородное магнитное поле \mathbf{H} . Каждая частица системы обладает пятью степенями свободы: три степени приходятся на трансляционное движение, описываемое перемещением радиус вектора $\mathbf{r}_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ i -й частицы в объеме системы, и две степени свободы связаны с вращением ее магнитного момента $\mathbf{m}_i(m_i, \omega_i, \zeta_i)$. В качестве меры интенсивности диполь-дипольного взаимодействия используется параметр диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = m^2/\sigma^3 kT$, имеющий смысл отношения характерной энергии m^2/σ^3 взаимодействия магнитных моментов

двух частиц при их контакте к тепловой энергии kT . Величина взаимодействия магнитных моментов феррочастиц с внешним магнитным полем определяется параметром Ланжевена $\alpha = mH/kT$. Объемная концентрация феррочастиц $\varphi = nv$ есть произведение числовой концентрации $n = N/V$ и объема частицы $v = \pi\sigma^3/6$. Межчастичные взаимодействия в системе дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле описываются суммой парных потенциалов твердо-сферического $U_s(ij)$ и диполь-дипольного $U_d(ij)$ взаимодействий, а также одночастичных потенциалов взаимодействий магнитных моментов частиц с внешним магнитным полем.

Наличие одночастичных потенциалов взаимодействий, связанных с присутствием внешнего однородного магнитного поля, существенно сказывается на структуре вириального разложения термодинамических функций в ряд по плотности. На базе монодисперсной модели дипольных твердых сфер исследована структура вириального ряда для свободной энергии Гельмгольца и парной функции распределения во внешнем магнитном поле. Определены аналитические выражения для вычисления второго b_2 , третьего b_3 и четвертого b_4 вириальных коэффициентов в разложении свободной энергии Гельмгольца F в ряд по числовой концентрации n :

$$F = NkT \sum_{m=1}^{\infty} m^{-1} b_{m+1} n^m . \quad (1)$$

Показано, что коэффициент b_2 в магнитном поле имеет ту же структуру, что и для простых жидкостей, взаимодействие между частицами в которых можно описать парными центральными потенциалами взаимодействия [1, 2]. Третий и четвертый вириальные коэффициенты, в отличие от классических формул [1, 2], содержат дополнительные слагаемые b_{3b} и b_{4b} , связанные с присутствием внешнего магнитного поля:

$$b_3 = b_{3a} + b_{3b} , \quad b_{3a} = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{r}_{13} \langle f(12)f(13)f(23) \rangle_{123} , \quad (2)$$

$$b_{3b} = \left(\left[\int d\mathbf{r}_{12} \langle f(12) \rangle_{12} \right]^2 - \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{r}_{13} \langle f(12)f(13) \rangle_{123} \right) ,$$

$$b_4 = b_{4a} + b_{4b} , \quad (3)$$

$$b_{4a} = -\frac{1}{8} \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{r}_{13} \int d\mathbf{r}_{14} \langle 3f(12)f(23)f(34)f(14) +$$

$$+6f(12)f(23)f(34)f(14)f(13) + f(12)f(23)f(34)f(14)f(13)f(24)\rangle_{1234} ,$$

$$b_{4b} = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{r}_{13} \int d\mathbf{r}_{14} (\langle 3f(12)f(13)f(34)f(23) + 3f(12)f(23)f(34) + f(12)f(23)f(24)\rangle_{1234} - 3\langle f(12)f(13)f(23)\rangle_{123} \langle f(14)\rangle_{14} - 9\langle f(12)f(13)\rangle_{123} \langle f(14)\rangle_{14}) - \frac{5}{2} \left[\int d\mathbf{r}_{12} \langle f(12)\rangle_{12} \right]^3 .$$

Здесь $f(ij) = \exp([-U_s(ij) - U_d(ij)]/kT) - 1$ – функция Майера, интегрирование $d\mathbf{r}_{ji} = r_i^2 \sin \theta_i dr_i d\theta_i d\phi_i$ проводится по положению частицы i в системе координат с центром в j -й частице, угловые скобки означают усреднение по расположениям магнитного момента i -й частицы с учетом его взаимодействия с внешним магнитным полем:

$$\langle A \rangle_i = \frac{\alpha}{4\pi \sinh \alpha} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} A \cdot \exp(\alpha \cos \omega_i) \sin \omega_i d\omega_i d\zeta_i . \quad (4)$$

Слагаемые b_{3b} и b_{4b} обращаются в ноль в отсутствие внешнего однородного магнитного поля и в условиях магнитного насыщения системы, вызванного влиянием магнитного поля. Однако в промежуточных полях b_{3b} и b_{4b} дают ненулевой вклад в вириальные коэффициенты.

Получены формулы для вычисления второго B_2 и третьего B_3 вириальных коэффициентов в разложении парной функции распределения $g(\mathbf{r})$ в ряд по объемной концентрации φ для системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле:

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{m=2}^{\infty} \varphi^{m-2} B_m , \quad (5)$$

где \mathbf{r} – вектор, соединяющий центры произвольной пары частиц. Вириальные коэффициенты представлены в виде ряда по степеням потенциала диполь-дипольного взаимодействия и определены с точностью до второго порядка. Формула для B_2 имеет одинаковую структуру как в отсутствие так и в присутствии внешнего магнитного поля. Третий вириальный коэффициент во внешнем магнитном поле содержит дополнительное слагаемое B_{3b} :

$$B_3 = B_{3a} + B_{3b} , \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
B_{3a} = & B_{3(s)} + \frac{f_s(12) + 1}{v} \int d\mathbf{r}_{13} \left[\left\langle -\frac{U_d(12)}{kT} + \frac{1}{2!} \left(-\frac{U_d(12)}{kT} \right)^2 \right\rangle_{12} \times \right. \\
& \times f_s(13) f_s(23) + 2 \left\langle -\frac{U_d(13)}{kT} + \frac{1}{2!} \left(-\frac{U_d(13)}{kT} \right)^2 + \frac{U_d(12)U_d(13)}{(kT)^2} \right\rangle_{123} \times \\
& \left. \times (f_s(13) + 1) f_s(23) + \left\langle \frac{U_d(13)U_d(23)}{(kT)^2} \right\rangle_{123} (f_s(13) + 1)(f_s(23) + 1) \right], \\
B_{3b} = & \frac{2(f_s(12) + 1)}{v} \left[\int d\mathbf{r}_{13} \left\langle \frac{U_d(12)U_d(13)}{(kT)^2} \right\rangle_{123} (f_s(13) + 1) - \right. \\
& \left. - \int d\mathbf{r}_{34} \left\langle \frac{U_d(12)U_d(34)}{(kT)^2} \right\rangle_{1234} (f_s(34) + 1) \right].
\end{aligned}$$

Здесь $f_s(ij) = \exp(-U_s(ij)/kT) - 1$ и $B_{3(s)}$ – функция Майера и третий вириальный коэффициент соответственно для системы твердых сфер. Дополнительный вклад B_{3b} обращается в ноль в случае отсутствия поля и в условиях магнитного насыщения системы во внешнем магнитном поле. Предложенный в диссертации метод определения аналитических выражений для вириальных коэффициентов позволяет определить второй и третий вириальные коэффициенты с большей точностью, а также рассчитать вириальные коэффициенты следующих порядков для системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле.

Вириальное разложение термодинамических функций для системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле представляет собой знакочередующийся, медленно сходящийся ряд; вириальные коэффициенты более высоких порядков, как правило, компенсируют значения вириальных коэффициентов низких порядков. Поэтому учет большего числа вириальных коэффициентов не всегда ведет к более точной аппроксимации. Поскольку развитая в настоящей диссертации теория полностью основывается на вириальном разложении термодинамических функций, любая аппроксимация сравнивается с результатами компьютерного моделирования, известными из научной литературы, для определения области параметров системы, в которой применима построенная теория. Полученные теоретические выражения также апробируются на доступных в научной литературе данных физических экспериментов.

Глава 3. Структурные свойства умеренно концентрированных магнитных жидкостей

Прямое экспериментальное изучение микроструктуры магнитных жидкостей возможно только с помощью техники малоуглового нейтронного рассеивания, позволяющего определить структурный фактор. Последний демонстрирует особенности межчастичных корреляций в Фурье-пространстве. Обратное преобразование Фурье позволяет определить парную функцию распределения, которая полностью характеризует внутреннюю структуру рассматриваемой системы и имеет физический смысл плотности вероятности расположения пары частиц на заданном расстоянии r . Третья глава содержит результаты исследования структурных свойств магнитных жидкостей в нулевом и ненулевом внешнем однородном магнитном поле, проведенного в рамках монодисперсной модели дипольных твердых сфер. Рассмотрено вириальное разложение, представляющее парную функцию распределения в виде ряда по степеням объемной концентрации φ и параметра диполь-дипольного взаимодействия λ . Используя формулы вириальных коэффициентов, выведенные во второй главе, теоретически определена парная функция распределения с различной степенью точности для случая присутствия внешнего однородного магнитного поля ($\sim \varphi$, $\sim \lambda^2$) и в отсутствие внешнего магнитного поля ($\sim \varphi$, $\sim \lambda^4$).

В отсутствие внешнего однородного магнитного поля парная функция распределения $g(r)$ демонстрирует ярко выраженный первый максимум, который указывает на межчастичное притяжение в области расстояний между центрами частиц порядка диаметра $r \simeq \sigma$ (рисунок 1). С увеличением λ растет первый пик и углубляется первый минимум, определяющий область межчастичного отталкивания и разграничивающий первую и вторую координационные сферы. При достаточно больших значениях $\lambda = 2.5$ начинает проявляться слабый вторичный максимум при $r \simeq 2\sigma$, соответствующий второй координационной сфере. Контурный портрет парной функции распределения (рисунок 2) в плоскости Oxy представляет собой концентрические окружности, цвет которых характеризует интенсивность межчастичного притяжения/отталкивания при различных расстояниях между центрами частиц. В области контакта частиц ($r \simeq \sigma$) парная функция распределения демонстрирует короткодействующие притягивающие межчастичные корреляции (белая зона на графике), в области $r \simeq 1.5\sigma$ – дальнодействующие отталкивающие взаимодействия (темно-серая зона). Такое поведение типично для умеренно концентрированных жидкостей с изотропными взаимодействиями.

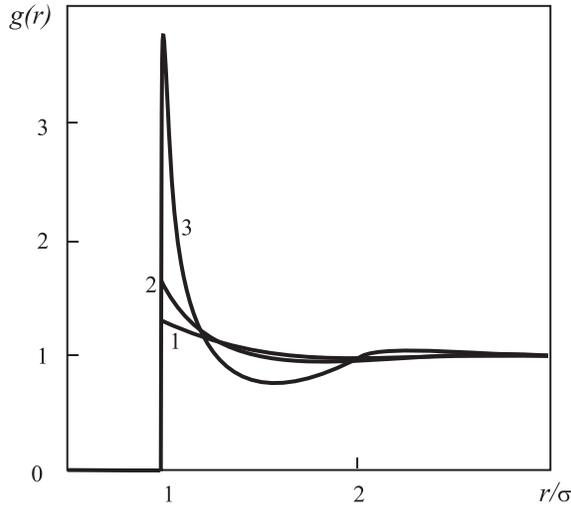


Рисунок 1 – Парная функция распределения для монодисперсной системы дипольных твердых сфер с объемной концентрацией феррочастиц $\varphi = 0.1$ в отсутствие внешнего магнитного поля при значениях параметра диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 0$ (кривая 1), $\lambda = 1$ (кривая 2), $\lambda = 2.5$ (кривая 3).

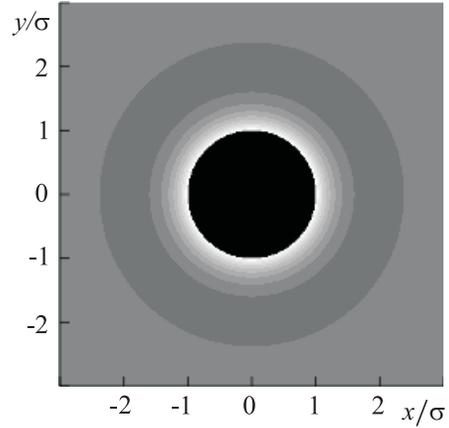


Рисунок 2 – Контурный портрет парной функции распределения в плоскости Oxy для монодисперсной системы дипольных твердых сфер с объемной концентрацией $\varphi = 0.1$, параметром диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$ в отсутствие внешнего магнитного поля.

Для анализа закономерностей расположения магнитных моментов произвольной пары феррочастиц в магнитной жидкости в отсутствие внешнего магнитного поля использовалась парная функция распределения $g(r, \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2)$, не усредненная по ориентациям магнитных моментов частиц. Это функция определяет плотность вероятности того, что произвольная пара частиц располагается на расстоянии r друг от друга, и ориентация их магнитных моментов соответствует векторам $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$. При учете только парных взаимодействий в системе, наиболее энергетически выгодной конфигурацией магнитных моментов феррочастиц является „голова-хвост“; такое расположение магнитных моментов остается предпочтительным и при учете трехчастичных корреляций. Рост интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия ведет к увеличению вероятности расположения магнитных моментов пары частиц в наиболее энергетически выгодной конфигурации „голова-хвост“. Рост концентрации феррочастиц способствует увеличению этой вероятности, только когда расстояние между центрами пары частиц достаточно мало; для пар частиц, расстояние между центрами которых больше двух диаметров $r \gtrsim 2\sigma$, увеличение концентрации приводит к уменьшению вероятности обнаружить их магнитные моменты в наиболее энергетически выгодной кон-

фигурации „голова-хвост“.

Во внешнем однородном магнитном поле появляется выделенное направление магнитных моментов частиц, и жидкость становится анизотропной. Парная функция распределения начинает зависеть не только от расстояния r между парой феррочастиц, но и от угла θ между радиус-вектором \mathbf{r} и направлением магнитного поля: $g(\mathbf{r}) \equiv g(r, \theta)$. Зависимость только от этих двух переменных обусловлена цилиндрической симметрией вращения вокруг оси, направленной вдоль магнитного поля. Анизотропия парной функции распределения во внешнем магнитном поле хорошо видна на контурном портрете в плоскости расстояний, параллельного r_{\parallel} и перпендикулярного r_{\perp} направлению поля (рисунок 3). Наличие внешнего магнитного поля, интенсивность которого определяется параметром Ланжевена α , приводит к деформации зон, соответствующих межчастичному притяжению/отталкиванию, обозначенных на рисунке различными цветами. В области контакта частиц ($r_{\parallel(\perp)} \simeq \sigma$) парная функция распределения демонстрирует значительное увеличение притягивающих корреляций в направлении параллельном внешнему магнитному полю и уменьшение притягивающих взаимодействий в перпендикулярном направлении. Расширение и деформация белой зоны в парной функции распределения во внешнем магнитном поле вдоль горизонтальной оси является индикатором появления димеров феррочастиц типа „голова - хвост“ с сонаправленными вдоль магнитного поля магнитными моментами. Фактически, это есть тенденция к формированию цепочечных агрегатов, активно изучаемых в физике магнитных жидкостей. Однако традиционным является представление о цепочках из крупных феррочастиц с большим значением параметра диполь-дипольного взаимодействия ($\lambda \gg 1$). Здесь же впервые теоретически обосновано, что данная тенденция проявляется уже для феррочастиц в магнитном поле при небольшой интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия $\lambda \sim 1$.

Для определения области применимости построенного вириального разложения парной функции распределения проведено сравнение теории с данными компьютерного моделирования (метод Монте Карло) [A9] для различных параметров системы. Сделан вывод, что построенная теория корректно описывает результаты компьютерного моделирования в области параметров $\lambda \lesssim 1$ и $\varphi \lesssim 0.1$ при любых значениях напряженности внешнего магнитного поля. На рисунке 4 показано сравнение вириального разложения $g(r, \theta)$, вычисленного в настоящей диссертации (сплошная линия), и результатов компьютерного моделирования [A9] (точки) для $g(x, 0)$ и $g(x, \pi/2)$; функция $g(x, 0)$ сдвинута на единицу вверх для большей ясности рисунка.

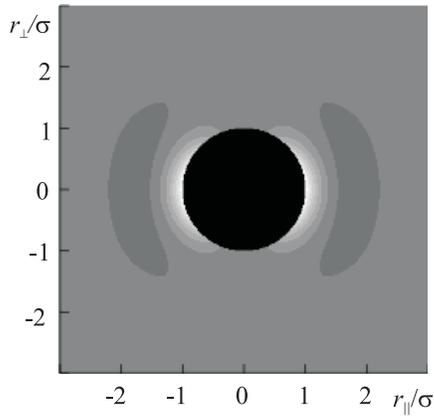


Рисунок 3 – Анизотропия парной функции распределения для монодисперсной системы дипольных твердых сфер во внешнем однородном магнитном поле представлена на контурном портрете в плоскости расстояний параллельном $r_{||}$ и перпендикулярном r_{\perp} направлению магнитного поля. Объемная концентрация феррочастиц $\varphi = 0.1$, параметр диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$, параметр Ланжевена $\alpha = 5$.

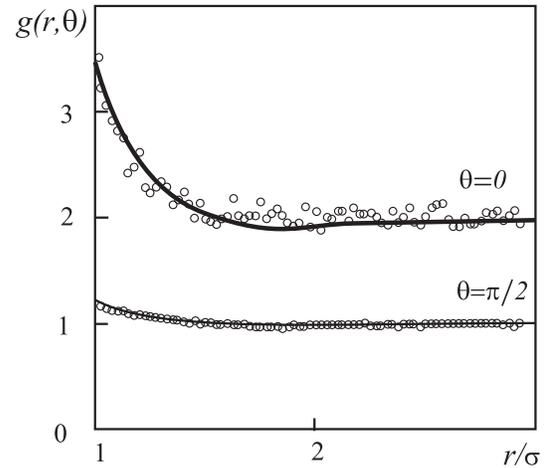


Рисунок 4 – Парная функция распределения во внешнем магнитном поле в направлениях параллельном ($\theta = 0$, сдвинута по оси ординат на единицу вверх для ясности рисунка) и перпендикулярном ($\theta = \pi/2$) полю для монодисперсной системы дипольных твердых сфер с объемной концентрацией феррочастиц $\varphi = 0.1$, параметром диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$, параметром Ланжевена $\alpha = 2$. Сплошные линии – теория, точки – компьютерное моделирование [A9].

Рассчитанная парная функция распределения использована для изучения структурного фактора S и его анизотропии в магнитном поле в зависимости от волнового вектора q . Обнаружено, что наличие внешнего магнитного поля приводит к сильной анизотропии структурного фактора даже для слабоконцентрированных феррожидкостей с невысокой интенсивностью межчастичного диполь-дипольного взаимодействия (рисунок 5). Увеличение напряженности магнитного поля ведет к сильному росту первого максимума структурного фактора в параллельном полю направлению. Поскольку первый максимум структурного фактора содержит в себе информацию о рассеивании на парах частиц, то рост значения первого максимума объясняется ориентирующим воздействием поля на магнитные моменты феррочастиц, которые выстраиваются в конфигурацию „голова-хвост“, что способствует межчастичному притяжению и увеличению количества пар частиц в направлении поля. В перпендикулярном полю направлении с ростом интенсивности поля происходит смещение положения первого максимума в сторону малых волновых векторов и ослабление всех экстремумов структурного фактора. Сдвиг

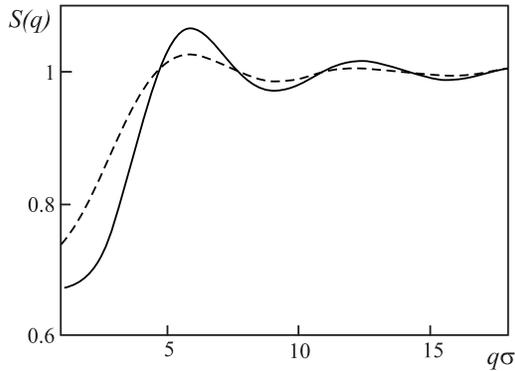


Рисунок 5 – Анизотропный структурный фактор монодисперсной системы дипольных твердых сфер с объемной концентрацией $\varphi = 0.05$, параметром диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 0.5$ во внешнем магнитном поле (параметр Ланжевена $\alpha = 5$) в направлениях, параллельном (сплошная линия) и перпендикулярном (штриховая линия) полю.

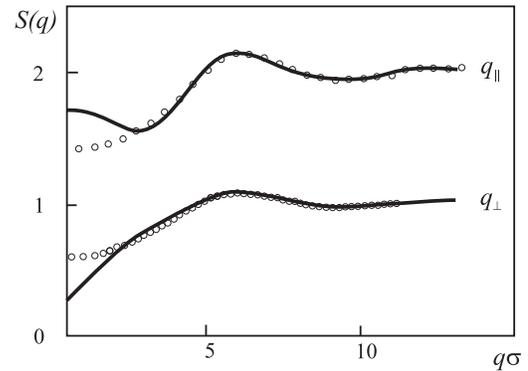


Рисунок 6 – Структурный фактор монодисперсной системы дипольных твердых сфер с объемной концентрацией $\varphi = 0.1$, параметром диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$ во внешнем магнитном поле с параметром Ланжевена $\alpha = 2$ в направлениях, параллельном ($q_{||}$, сдвинут на единицу вверх для ясности рисунка) и перпендикулярном (q_{\perp}) полю. Сплошная линия – теоретический структурный фактор, точки – результаты компьютерного моделирования [A9].

положения первого максимума связан с отталкивающими корреляциями типа „бок-о-бок“ между магнитными моментами феррочастиц, преобладающими в перпендикулярном к полю направлении, а уменьшение значений экстремумов структурного фактора свидетельствует о том, что в перпендикулярном полю направлении притягивающие и отталкивающие межчастичные корреляции взаимно компенсируют друг друга. Аналогичные зависимости структурного фактора от внешнего магнитного поля наблюдаются в физических и компьютерных экспериментах. Сравнение теории с результатами компьютерного моделирования показало ее состоятельность в области параметров $\lambda \lesssim 1$ и $\varphi \lesssim 0.1$ при любых значениях напряженности внешнего магнитного поля (рисунок 6). Эти значения λ и φ характерны для реальных магнитных жидкостей.

Таким образом, построенная в третьей главе теория позволяет проследить, как изменения параметров системы влияют на поведение парной функции распределения, и как эти изменения отражаются в структурном факторе. Полученная информация является основой для интерпретации экспериментальных результатов малоуглового нейтронного рассеивания и развития методов обработки экспериментов, позволяющих определить структурный фактор магнитных жидкостей.

Глава 4. Термодинамические свойства концентрированных магнитных жидкостей

В четвертой главе предложена новая термодинамическая теория, основанная на логарифмическом представлении свободной энергии (ЛСЭ-теория) и использующая вириальные коэффициенты в качестве входных параметров: в аргументе логарифма стоит полином по степеням объемной концентрации частиц в системе, коэффициенты которого определяются путем проведения кумулянтного разложения [2] логарифма и сопоставления полученного ряда с вириальным разложением:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{NkT} &= \frac{F - F_s}{NkT} + \ln \left(\frac{\text{sh } \alpha}{\alpha} \right) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-1} \Delta b_{m+1} \varphi^m = \\ &= -\ln \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} m^{-1} J_m \varphi^m \right], \end{aligned} \quad (7)$$

$$J_1 = -\Delta b_2, \quad J_2 = -\Delta b_3 + \Delta b_2^2, \quad J_3 = -\Delta b_4 + \frac{3}{2} \Delta b_3 \Delta b_2 - \frac{1}{2} \Delta b_2^3, \quad (8)$$

$$\Delta b_{m+1} = \frac{b_{m+1} - b_{m+1(s)}}{v^m}, \quad (9)$$

где F_s и $b_{m+1(s)}$ свободная энергия и вириальные коэффициенты соответственно для системы твердых сфер, слагаемое $\ln(\text{sh } \alpha/\alpha)$ в (7) описывает свободную энергию идеального парамагнитного газа. ЛСЭ-теория была разработана для решения проблемы медленной сходимости вириального ряда и расширения области применимости аналитических выражений термодинамических функций до предельно высоких концентраций (порядка плотной упаковки).

Используя формулы, выведенные в главе 2, были вычислены вириальные коэффициенты Δb_m ($m = 2, 3$ и 4) с различной степенью точности по параметру λ . В отсутствие внешнего магнитного поля второй и третий вириальные коэффициенты известны из литературы [3, 4, 5], четвертый вириальный коэффициент был вычислен в настоящей главе с точностью до $\sim \lambda^2$:

$$\Delta b_4(\lambda) = -2.90172\lambda^2. \quad (10)$$

Во внешнем магнитном поле второй и третий вириальные коэффициенты становятся зависимыми также от параметра Ланжевена α , и в диссертационной работе они были определены с точностью $\sim \lambda^3$:

$$\begin{aligned} \Delta b_2(\lambda, \alpha) = & 4\lambda L^2(\alpha) + \frac{4\lambda^2}{3} \left(1 + \frac{L_3^2(\alpha)}{5}\right) + \\ & + \frac{4\lambda^3}{105} \left(\frac{2L(\alpha)L_3(\alpha)}{\alpha} - \frac{5L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} + 4L^2(\alpha)\right), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta b_3(\lambda, \alpha) = & -2\lambda^2 \left[\left(2 \ln 2 + \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{L_3^2(\alpha)}{5}\right) + 2L^2(\alpha) (-16L^2(\alpha) - \right. \\ & \left. - 29\frac{L(\alpha)}{\alpha} + 10) \right] - 2\lambda^3 \left[\left(\frac{292}{5} + \frac{12}{5} \ln 2\right) \frac{L^3(\alpha)}{\alpha} + (288 \ln 2 - 174) \frac{L^3(\alpha)}{\alpha^3} - \right. \\ & \left. - \frac{64}{15} L^2(\alpha)L_3^2(\alpha) + \left(\frac{112}{5} + \frac{48}{35} \ln 2\right) L^2(\alpha)L_3(\alpha) + (192 \ln 2 - 146) \frac{L^2(\alpha)L_3(\alpha)}{\alpha^2} + \right. \\ & \left. + (48 - 96 \ln 2) \frac{L^2(\alpha)}{\alpha^2} - \frac{3686}{175} L^2(\alpha) + 20 \frac{L(\alpha)L_2(\alpha)L_3(\alpha)}{\alpha} + \left(\frac{1884}{7} \ln 2 - 188\right) \times \right. \\ & \left. \times \frac{L(\alpha)L_3^2(\alpha)}{\alpha} + \frac{71}{525} \frac{L(\alpha)L_3(\alpha)}{\alpha} + (48 - 96 \ln 2) L_2^2(\alpha)L_3(\alpha) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{232}{5} - \frac{384}{5} \ln 2\right) L_2(\alpha)L_3^2(\alpha) + \left(\frac{864}{5} \ln 2 - \frac{3384}{35}\right) L_3^3(\alpha) - \frac{71}{210} \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right], \\ L(\alpha) \equiv & \coth \alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad L_n(\alpha) = 1 - \frac{nL(\alpha)}{\alpha}. \end{aligned} \quad (12)$$

Аналитические формулы для вириальных коэффициентов были протестированы на данных компьютерного моделирования [A10, A13], проведенного методом выборки Майера, для определения области их применимости. В отсутствие внешнего магнитного поля второй и третий вириальные коэффициенты, которые учитывают слагаемые до $\sim \lambda^6$ и $\sim \lambda^{12}$ соответственно, отлично согласуются с результатами компьютерного моделирования в области $\lambda \leq 4$, четвертый вириальный коэффициент демонстрирует удовлетворительное согласие с результатами компьютерного моделирования в области $\lambda \leq 1.5$ (рисунок 7). Характер межчастичных взаимодействий в группе из n частиц можно определить по значению n -го вириального коэффициента. Отрицательное значение n -го вириального коэффициента свидетельствует об эффективном притяжении в группе из n частиц; положительное значение указывает на эффективное отталкивание в коллективе из n частиц. Коэффициент $b_2(\lambda)$ убывает с ростом параметра диполь-дипольного взаимодействия, что свидетельствует об увеличении притягивающих взаимодействий между

парами частиц, тогда как $b_3(\lambda)$ и $b_4(\lambda)$ показывают сложную зависимость от интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия: эффективное отталкивание сменяется притяжением, которое затем, при определенных параметрах системы, снова может смениться отталкиванием.

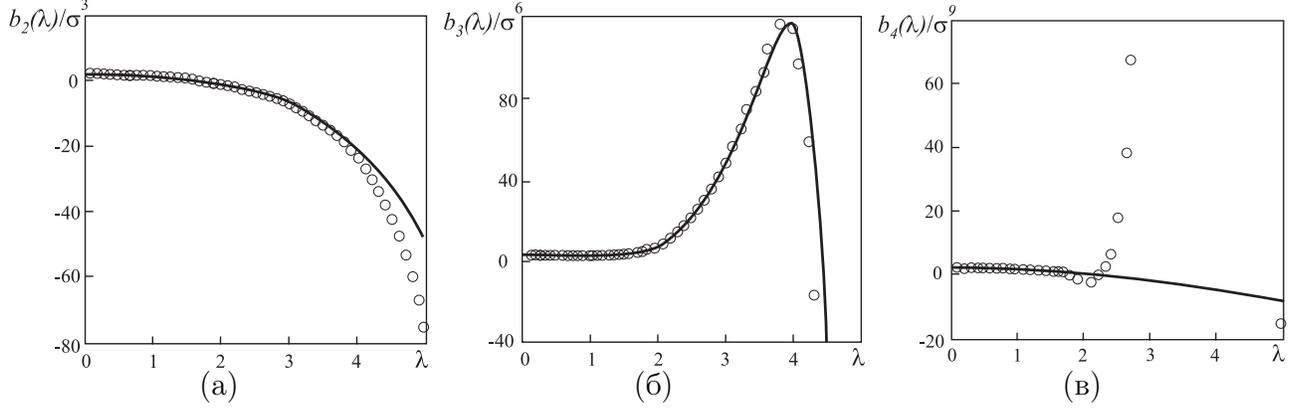


Рисунок 7 – Вириальные коэффициенты для системы дипольных твердых сфер в зависимости от параметра диполь-дипольного взаимодействия λ в отсутствие внешнего магнитного поля. Точки – результаты компьютерного моделирования [A10], кривые – аналитические выражения из [3, 4, 5] для рисунков (а), (б) и формула (10) для (в).

В присутствии внешнего магнитного поля аналитические выражения для второго и третьего вириальных коэффициентов точно описывают данные компьютерного моделирования при $\lambda = 1$ в широкой области значений параметра Ланжевена α , характеризующего напряженность поля (рисунки 8 и 9), однако при $\lambda = 2$ наблюдается отклонение теоретических результатов от данных компьютерного моделирования, связанное с тем, что формулы (11) и (12) учитывают только первые три слагаемых ряда в разложении вириального коэффициента по степеням λ . С ростом напряженности магнитного поля второй вириальный коэффициент убывает, указывая на увеличение притягивающих взаимодействий между парами частиц, индуцированное внешним полем, которое выстраивает магнитные моменты пары частиц по направлению поля в притягивающую конфигурацию „голова-хвост“. Третий вириальный коэффициент возрастает с ростом напряженности поля, что свидетельствует о возникновении отталкивающих корреляций в тройках частиц, которые могут быть объяснены появлением отталкивающей конфигурации магнитных моментов „бок-о-бок“ в группе из трех частиц. Все это позволяет сделать вывод о том, что эффективное многочастичное диполь-дипольное взаимодействие не является чисто притягивающим взаимодействием, а проявляет себя достаточно сложным образом в группах частиц.

Аналитические выражения для вириальных коэффициентов были ис-

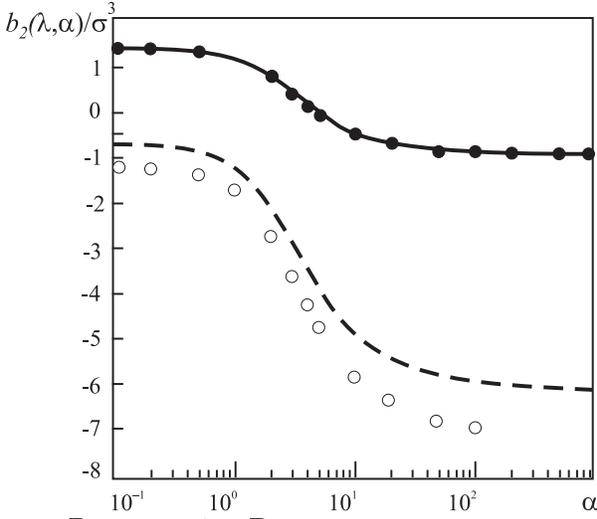


Рисунок 8 – Второй вириальный коэффициент $b_2(\lambda, \alpha)$ в зависимости от параметра Ланжевена α . Линии – теоретические результаты (11), точки – данные компьютерного моделирования [A13]. Данные представлены для двух значений параметра диполь-дипольного взаимодействия: $\lambda = 1$ (сплошная линия и закрашенные точки) и $\lambda = 2$ (штриховая линия и незакрашенные точки).

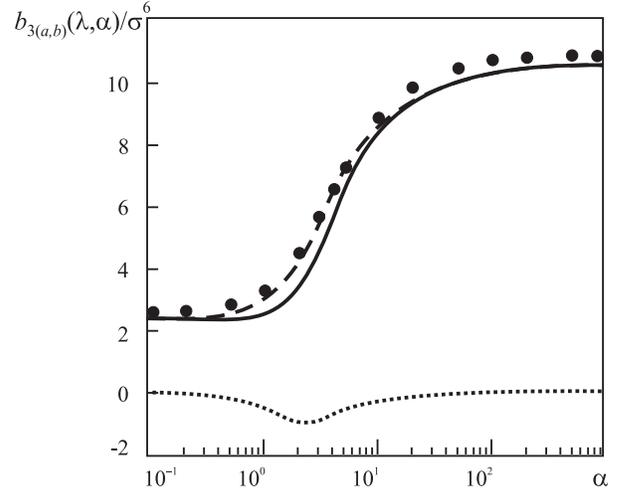


Рисунок 9 – Вклады $b_{3a}(\lambda, \alpha)$, $b_{3b}(\lambda, \alpha)$ в третий вириальный коэффициент $b_3(\lambda, \alpha)$ как функции параметра Ланжевена α при $\lambda = 1$. Точки – результаты компьютерного моделирования для $b_{3a}(\lambda, \alpha)$ [A13]; штриховая и пунктирная линии – вклады $b_{3a}(\lambda, \alpha)$ и $b_{3b}(\lambda, \alpha)$ соответственно, определенные теоретически (2); сплошная линия – коэффициент $b_3(\lambda, \alpha)$, вычисленный из (12).

пользованы для вычисления свободной энергии Гельмгольца, давления, фактора сжимаемости, химического потенциала, намагниченности, исследования градиентной броуновской диффузии, определения критических точек фазового перехода первого рода, типа „газ-жидкость“, индуцируемого внешним магнитным полем. Сравнение теоретических результатов с данными компьютерного моделирования [A10, A13] показало, что прямое вириальное разложение термодинамических функций, учитывающее несколько первых вириальных коэффициентов, корректно только в очень узкой области параметров системы. Гораздо более эффективной аппроксимацией оказывается ЛСЭ-теория, точно описывающая поведение термодинамических функций в широкой области по концентрации и параметру диполь-дипольного взаимодействия (рисунки 10, 11). ЛСЭ-теория была также протестирована на данных известных и хорошо зарекомендовавших себя теорий: Паде-аппроксимации термодинамических функций [6] и модифицированной теории среднего поля второго порядка (МТСП-2) [7]. Показано, что ЛСЭ-теория превосходит по точности результаты Паде-аппроксимации (рисунок 10). Результаты МТСП-2 и ЛСЭ-теории для намагниченности системы оказались сравнимы по точ-

ности (рисунок 12).

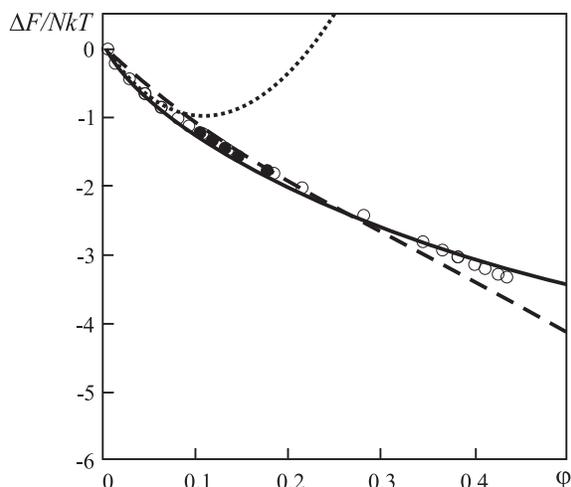


Рисунок 10 – Разность между свободной энергией Гельмгольца монодисперсных систем дипольных твердых сфер и твердых сфер $\Delta F/NkT$ как функция объемной концентрации φ (7) для системы с $\lambda = 3$ в отсутствие внешнего магнитного поля.

Точки – результаты компьютерного моделирования: закрашенные – [8], незакрашенные – [A10]; штриховая линия – Паде аппроксимация [6]; сплошная линия – ЛСЭ-теория; пунктирная линия – вириальное разложение.

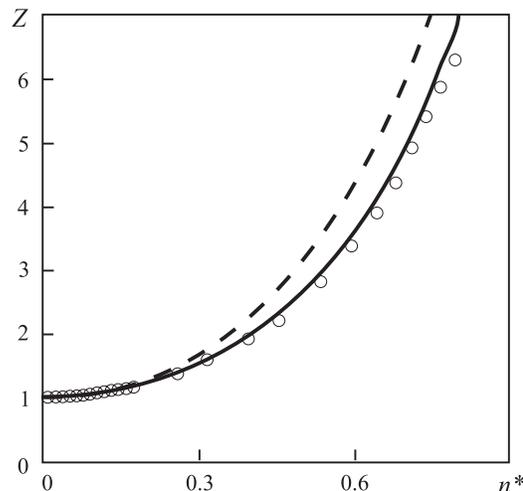


Рисунок 11 – Фактор сжимаемости $Z = PV/NkT$ в зависимости от концентрации $n^* = 6\varphi/\pi$ для монодисперсной системы дипольных твердых сфер с параметром диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$ в магнитном поле с параметром Ланжевена $\alpha = 5$. Сплошная линия – ЛСЭ-теория, штриховая линия – вириальное разложение, точки – компьютерное моделирование [A13].

Проведено сравнение ЛСЭ-теории с данными физических экспериментов. Получено удовлетворительное согласование результатов. Сделан вывод о том, что монодисперсная модель дипольных твердых сфер является грубым приближением реальных полидисперсных магнитных жидкостей, однако позволяет качественно описать экспериментальные данные (рисунок 13).

Глава 5. Влияние полидисперсности на свойства магнитных жидкостей

Исследование свойств реальных полидисперсных магнитных жидкостей представляет собой достаточно сложную задачу. Тем не менее особенности, вносимые полидисперсностью в процессы, происходящие в магнитных жидкостях, могут быть отслежены уже на бинарной системе. В пятой главе структурные, термодинамические свойства, а также процесс массопереноса в полидисперсных магнитных жидкостях теоретически исследованы на основе бидисперсной модели дипольных твердых сфер; начальная магнитная восприимчивость изучена для полидисперсной системы с дискретным и непрерывным распределениями частиц по размерам. Полученные теоретические

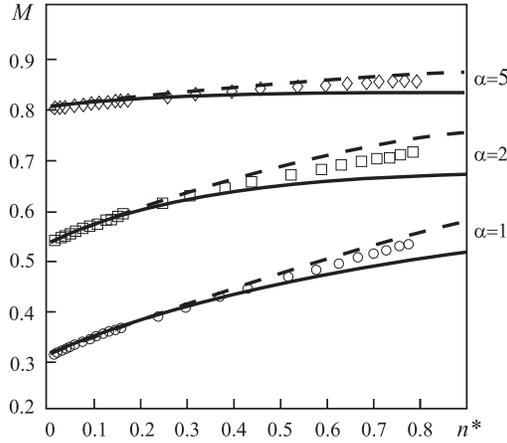


Рисунок 12 – Равновесная намагниченность M в зависимости от концентрации $n^* = 6\varphi/\pi$ для монодисперсной системы дипольных твердых сфер при $\alpha = 1, 2$ и 5 и $\lambda = 1$. Точки – компьютерное моделирование [A13], сплошная линия – аналитическое выражение, основанное на ЛСЭ-теории, штриховая линия – результаты теории [7].

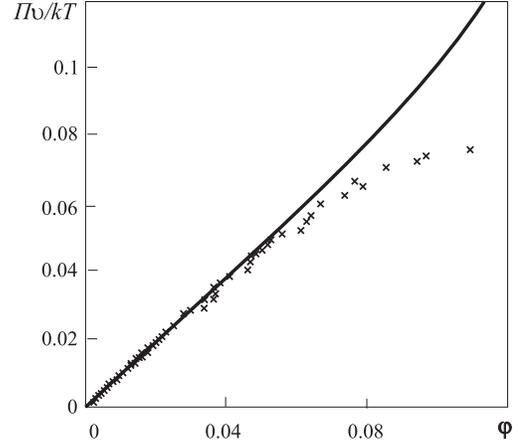


Рисунок 13 – Сравнение теории и эксперимента для концентрационной зависимости величины $\Pi v/kT$, где Π – осмотическое давление. Сплошная линия ЛСЭ-теория для $\lambda = 2.1$; крестики – результаты физических экспериментов [9], проведенных на центрифуге Бэкмана при скорости вращения 1200 об/мин.

результаты проходят проверку на данных физических и компьютерных экспериментов.

В разделе 5.1 описана бидисперсная модель магнитных жидкостей, основными параметрами которой являются диаметры, объемные концентрации и молярные доли частиц мелкодисперсной $\sigma_s, \varphi_s, \nu_s$ и крупнодисперсной $\sigma_l, \varphi_l, \nu_l$ фракций соответственно. Интенсивность диполь-дипольного взаимодействия между частицами разных фракций характеризуется параметрами диполь-дипольного взаимодействия $\lambda_{ss}, \lambda_{ll}$ и λ_{sl} . Взаимодействие диполей частиц мелкодисперсной фракции с внешним магнитным полем определяется параметром Ланжевена α_s .

В разделе 5.2 приведены результаты вычисления парной функции распределения бидисперсной феррожидкости как в отсутствие, так и в присутствии внешнего магнитного поля. Парная функция распределения представлялась в виде вириального ряда по концентрации феррочастиц и параметрам диполь-дипольного взаимодействия. Получены аналитические выражения для парциальных парных функций распределения $g_{ss(ll,sl)}(\mathbf{r})$ с точностью до первого порядка по концентрации и до второго порядка по параметрам $\lambda_{ss(ll,sl)}$. Построена полная парная функция распределения, которая представляет собой сумму парциальных парных функций распределения с весовыми коэффициентами:

$$g(\mathbf{r}) = \nu_s^2 g_{ss}(\mathbf{r}) + 2\nu_s \nu_l g_{sl}(\mathbf{r}) + \nu_l^2 g_{ll}(\mathbf{r}) . \quad (13)$$

Аналитическое выражение для бидисперсной парной функции распределения (13) использовалось для определения структурного фактора и для изучения его анизотропии в магнитном поле. Появление полидисперсности в системе приводит к смещению влево и вниз первого максимума структурного фактора в направлении параллельном полю (рисунок 14 (а)). Причиной смещения влево является увеличение среднего расстояния между центрами в каждой паре феррочастиц при появлении крупных частиц в системе. Уменьшение значения максимума структурного фактора связано с тем, что появление крупных частиц в системе, при постоянной общей объемной концентрации частиц, приводит к уменьшению общего количества частиц, следовательно, уменьшается количество пар, рассеивающих на данной длине волны. В перпендикулярном полю направлении полидисперсность не вызывает значительных изменений в поведении структурного фактора (рисунок 14 (б)). Проведено сравнение теоретического структурного фактора с результатами компьютерного моделирования [A14]. В области волновых векторов $q\sigma_s \gtrsim 2$ наблюдается хорошее согласие данных для жидкостей с концентраций феррочастиц $\varphi_s + \varphi_l \leq 0.1$ (рисунок 14). Полученные в разделе 5.1 данные являются основой для определения закономерностей в поведении структурного фактора, его зависимости от фракционного состава системы, интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия и напряженности внешнего магнитного поля.

В разделе 5.3 построена термодинамическая теория бидисперсной системы дипольных твердых сфер в отсутствие внешнего магнитного поля, основанная на ЛСЭ-теории. В качестве входных параметров в ЛСЭ-теории выступают вириальные коэффициенты, которые в данном разделе представлялись в виде ряда по параметрам диполь-дипольного взаимодействия $\lambda_{ss(ll,sl)}$ и были вычислены с точностью до $\lambda_{ss(ll,sl)}^4$ и $\lambda_{ss(ll,sl)}^3$ для второго и третьего вириальных коэффициентов соответственно. Были определены аналитические выражения для свободной энергии, теплоемкости, фактора сжимаемости и уравнение состояния. Сравнение теории с результатами компьютерного моделирования [A16, A21] показали, что бидисперсная ЛСЭ-теория корректна для жидкостей с концентрацией феррочастиц $\varphi_s + \varphi_l \leq 0.3$ и значениями параметра диполь-дипольного взаимодействия $\lambda_{ll} \leq 2.7$.

Хорошо известно, что первоначально однородная магнитная жидкость, заполняющая произвольную полость, становится со временем пространствен-

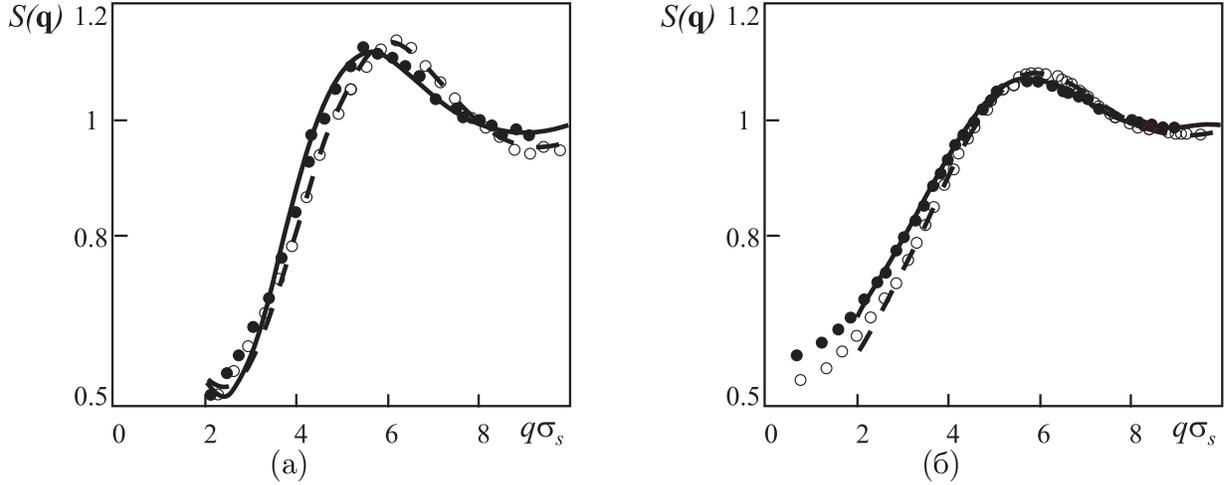


Рисунок 14 – Влияние полидисперсности на структурный фактор во внешнем однородном магнитном поле с параметром Ланжевена $\alpha_s = 2$ в направлении (а) параллельном и (б) перпендикулярном внешнему магнитному полю. Линиями обозначены теоретические структурные факторы, точки – результаты компьютерного моделирования [A14]. Штриховая линия и незакрашенные точки соответствуют монодисперсной системе с объемной концентрацией 0.1 и параметром диполь-дипольного взаимодействия 0.77. Сплошная линия и закрашенные точки – бидисперсная система с параметрами $\varphi_s = 0.08$, $\varphi_l = 0.02$, $\sigma_s/\sigma_l = 1.5$, $\lambda_{ss} = 0.77$, $\lambda_{sl} = 1.34$, $\lambda_{ll} = 2.61$.

но неоднородной по концентрации магнитной фазы вследствие гравитационной седиментации. В отсутствие конвективного движения градиентная диффузия является единственным фактором, препятствующим этому концентрационному расслоению жидкости. Раздел 5.4 посвящен исследованию процесса массопереноса, происходящего в магнитной жидкости под воздействием гравитационного поля или центробежной силы. Основываясь на бидисперсной модели дипольных твердых сфер сформулировано условие, связывающее диффузионный и гравитационный (центробежный) потоки для частиц мелкодисперсной и крупнодисперсной фракций. При определении диффузионного потока использовалось аналитическое выражение свободной энергии бидисперсной системы, выведенное в разделе 5.3. В условиях термодинамического равновесия системы были получены равновесные концентрационные профили частиц мелкодисперсной и крупнодисперсной фракций в зависимости от высоты феррожидкости в полости. Апробация теории была проведена на результатах компьютерных экспериментов [10]; получено хорошее согласование данных. Кроме того, теория была протестирована на данных физического эксперимента [11], в котором образец магнитной жидкости помещали в лабораторную центрифугу и после каждого этапа центрифугирования проводили измерения начальной магнитной восприимчивости χ в зависимости от высо-

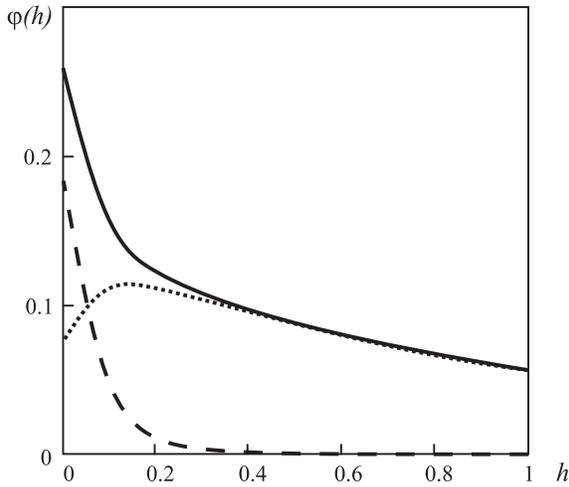


Рисунок 15 – Равновесные профили концентраций частиц мелкодисперсной (пунктирная линия), крупнодисперсной (штриховая линия) фракций и всех частиц (сплошная линия) в феррожидкости, находящейся в поле центробежной силы в зависимости от безразмерной высоты полости h . На оси абсцисс 1 соответствует вершине полости, 0 – дно полости. Профили получены для бидисперсной системы со средней объемной концентрацией $\varphi_s = 0.088$ для частиц мелкодисперсной фракции и $\varphi_l = 0.017$ для частиц крупнодисперсной фракции. Параметры системы соответствуют экспериментальному образцу [11].

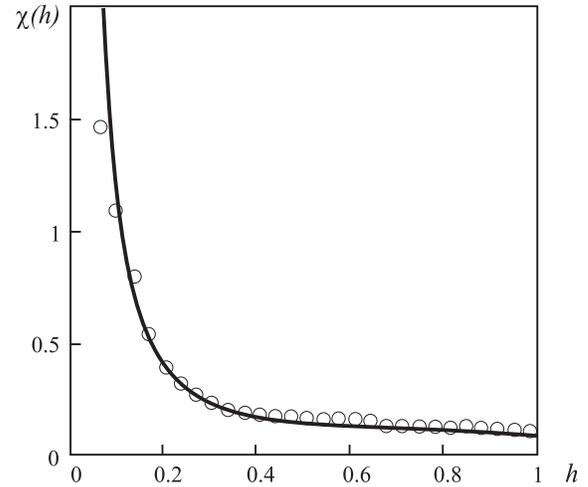


Рисунок 16 – Равновесный профиль начальной магнитной восприимчивости χ в зависимости от безразмерной высоты полости h для феррожидкости, находящейся в поле центробежной силы. Точки – экспериментальные результаты [11], сплошная линия – теоретические расчеты, основанные на бидисперсной модели дипольных твердых сфер. Параметры теоретических расчетов такие же как для рисунка 15.

ты полости, в которой располагалась жидкость. В период от 29 до 38 часов центрифугирования экспериментальный профиль восприимчивости практически не менялся, поэтому можно утверждать, что после 38 часов центрифугирования в жидкости установилось термодинамическое равновесие. Экспериментальный равновесный профиль восприимчивости был использован для тестирования теории. На рисунке 15 показаны теоретические равновесные профили концентраций мелких, крупных и всех частиц для бидисперсной системы дипольных твердых сфер, находящейся в поле центробежной силы; параметры системы соответствуют образцу, изучаемому в эксперименте [11]. Общая концентрация частиц является монотонно возрастающей функцией от вершины полости к ее дну. Концентрационный профиль частиц крупнодисперсной фракции показывает, что под действием центробежной силы крупные частицы, в основном, сконцентрированы на дне полости. Концентрация

же частиц мелкодисперсной фракции является немонотонной функцией высоты: в направлении от вершины полости к ее дну сначала концентрация частиц возрастает, достигает некоторого максимального значения и затем резко падает. Такое поведение концентрационного профиля связано с эффектом „исключенного объема“: влияние центробежной силы на крупные частицы значительно, поэтому они оказываются внизу полости, вытесняя частицы мелкодисперсной фракции со дна. Учитывая известную взаимосвязь концентрации феррочастиц и начальной магнитной восприимчивости в рамках теории МТСП-2, теоретически был определен равновесный профиль начальной магнитной восприимчивости. Сравнение теории с результатами физического эксперимента [11] (рисунок 16) показало, что экспериментальные данные могут быть качественно и количественно описаны в рамках бидисперсной теории.

В разделе 5.5 получена формула начальной магнитной восприимчивости полидисперсной системы дипольных твердых сфер:

$$\chi = \chi_L \left[1 + \frac{4\pi\chi_L}{3} \left(1 + \frac{\Lambda^2}{25} \right) + \frac{(4\pi\chi_L)^2}{144} \right], \quad (14)$$

$$\Lambda = \frac{1}{\langle m(z)^2 \rangle kT} \sqrt{\left\langle \left\langle \frac{m(z)^4 m(y)^4}{[(z+y+2\delta)/2]^6} \right\rangle \right\rangle}.$$

Здесь χ_L – восприимчивость Ланжевена, δ – толщина немагнитного слоя на поверхности феррочастицы, $m(z) = M_0 \pi z^3 / 6$ – магнитный момент феррочастицы, с диаметром магнитного ядра z , M_0 – намагниченность насыщения кристаллического магнитного материала частицы. Формула содержит полидисперсный аналог параметра диполь-дипольного взаимодействия Λ , который имеет весьма сложную структуру, включающую двойное усреднение магнитных моментов $m(z)$ феррочастиц по гранулометрическому составу, что обозначено угловыми скобками $\langle \dots \rangle$. Параметр Λ более чем в 2 раза превосходит значение традиционно используемого в полидисперсных системах эффективного параметра диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = \langle m(z)^2 \rangle / kT \langle (z + \delta)^3 \rangle$ для функций распределения диаметров частиц по размерам, соответствующим реальным магнитным жидкостям. Выражение (14) впервые позволило описать полученные в экспериментах экстремально высокие значения восприимчивости для высококонцентрированных магнитных жидкостей при низких температурах [12] (рисунок 17). Для анализа эффектов, связанных с полидисперсностью феррожидкости, проведено сравнение начальной магнитной восприимчивости монодисперсной и полидисперсной

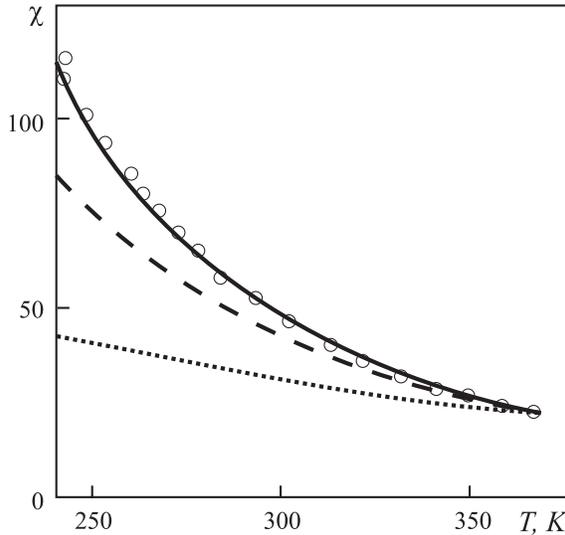


Рисунок 17 – Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости феррожидкости на основе декана [12]. Экспериментальные данные обозначены точками. Пунктирная линия – восприимчивость Ланжевена с температурными коррекциями [13], штриховая линия – МТСР-2 [7] с температурной коррекцией восприимчивости Ланжевена, сплошная линия – полидисперсная теория (14), предложенная в настоящей диссертации, с температурными коррекциями [13]. Кривые построены путем привязки к экспериментальным данным в реперной точке $T = 366$ К.

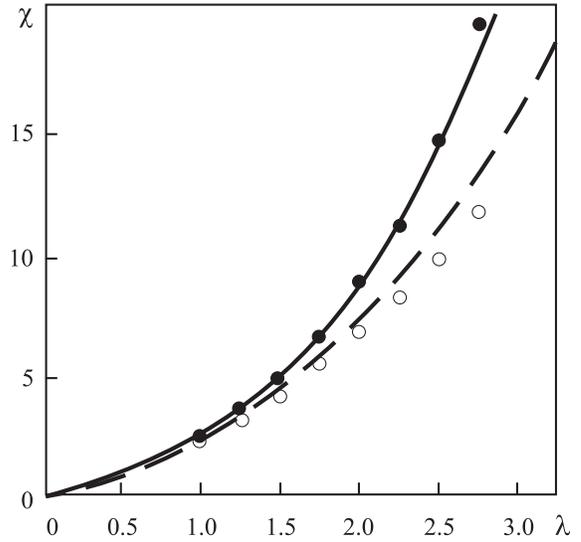


Рисунок 18 – Начальная магнитная восприимчивость монодисперсной и полидисперсной феррожидкостей с одинаковыми значениями параметра диполь-дипольного взаимодействия λ и равными бъемными концентрациями феррочастиц $\varphi = 0.4$. Точки – данные компьютерного моделирования [A17], линии – теоретические результаты (14). Сплошная линия и закрашенные символы – полидисперсная система, штриховая линия и незакрашенные символы – монодисперсная система.

систем с одинаковым значением восприимчивости Ланжевена. Показано, что полидисперсность ведет к увеличению начальной магнитной восприимчивости системы, и этот эффект объясняется интенсивными межчастичными диполь-дипольными корреляциями, которые гораздо более выражены в полидисперсных концентрированных магнитных жидкостях, содержащих частицы крупных фракций. Теоретические результаты тестировались на известных из литературы данных компьютерного моделирования [A17]; получено хорошее согласование результатов (рисунок 18).

На основании полученных в этой главе результатов можно сделать вывод: учет полидисперсности в теоретическом анализе позволяет описать свойства реальных магнитных жидкостей не только качественно, но и количественно; наличие внешнего магнитного поля усиливает эффекты, связанные

с полидисперсностью.

Основные итоги работы

Единый подход, основанный на классических методах статистической физики, позволил расширить возможности теоретического описания равновесных свойств магнитных жидкостей, а именно предсказать поведение высококонцентрированных систем, выявить и впервые построить теоретический формализм, характеризующий особенности, вносимые внешним магнитным полем в структуру и термодинамику магнитных жидкостей. Теоретически удалось решить проблему учета межчастичных корреляций и влияния внешнего магнитного поля на магнитные моменты феррочастиц при описании свойств концентрированных магнитных жидкостей. Конкретизируя, можно сформулировать главные итоги диссертационной работы следующим образом.

(1) Исследована структура вириального ряда для свободной энергии Гельмгольца и парной функции распределения для системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле. Показано, что внешнее магнитное поле существенно сказывается на структуре вириальных коэффициентов. Вириальные коэффициенты содержат дополнительные вклады, связанные с анизотропией системы, возникающей за счет появления выделенного направления магнитных моментов феррочастиц во внешнем магнитном поле.

(2) Изучены основные закономерности в расположении магнитных моментов произвольной пары феррочастиц в отсутствие внешнего магнитного поля. Показано, что при учете парных и трехчастичных взаимодействий в системе, наиболее энергетически выгодным расположением магнитных моментов феррочастиц является конфигурация „голова-хвост“. Рост интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия всегда ведет к увеличению вероятности расположения магнитных моментов пары феррочастиц в наиболее энергетически выгодной конфигурации. Рост концентрации феррочастиц способствует увеличению этой вероятности только для пар частиц расстояние между центрами которых меньше двух диаметров.

(3) Построена теория, описывающая структурные свойства феррожидкостей во внешнем магнитном поле, в том числе с учетом полидисперсности. Впервые теоретически обосновано, что наличие внешнего магнитного поля приводит к сильной анизотропии структурного фактора и парной функции распределения даже в слабоконцентрированных феррожидкостях, в которых отсутствуют устойчивые агрегаты феррочастиц. Показано, что увеличение

напряженности магнитного поля приводит к сильному росту первого максимума структурного фактора в параллельном полю направлению. В перпендикулярном полю направлении с ростом интенсивности поля происходит смещение положения первого максимума в сторону малых волновых векторов и ослабление всех экстремумов. Проведено тестирование теоретических результатов на данных компьютерного моделирования, которое показало, что построенная теория успешно работает при описании структурных свойств агрегативно устойчивых феррожидкостей с объемной концентрацией феррочастиц $\varphi \lesssim 0.2$ при любых значениях напряженности внешнего магнитного поля (в диапазоне от очень слабых полей до полей, в которых устанавливается магнитное насыщение жидкости).

(4) Предложена новая статистико-термодинамическая теория, основанная на логарифмическом представлении свободной энергии (ЛСЭ-теория) и использующая вириальные коэффициенты в качестве входных параметров: в аргументе логарифма стоит полином по степеням объемной концентрации частиц в системе, коэффициенты которого определяются путем проведения кумулянтного разложения логарифма и сопоставления полученного ряда с вириальным разложением. Показано, что ЛСЭ-теория позволяет решить проблему медленной сходимости вириального ряда и расширить область применимости аналитических выражений термодинамических функций до предельно высоких концентраций. На основе ЛСЭ-теории получены аналитические выражения свободной энергии Гельмгольца, фактора сжимаемости, химического потенциала, уравнения состояния, теплоемкости, градиентной броуновской диффузии, намагниченности, определены критические параметры фазового перехода типа „газ-жидкость“, индуцируемого внешним магнитным полем. Показано, что ЛСЭ-теория очень проста в использовании и превосходит в точности известные из научной литературы теории. Получено хорошее согласование данных при сравнении ЛСЭ-теории и результатов физических экспериментов.

(5) Развита теория, описывающая процесс массопереноса в магнитной жидкости, происходящий под действием гравитационной (центробежной) силы для однофракционной и двухфракционной систем. Анализ равновесных концентрационных профилей феррочастиц разных фракций показал, что частицы крупнодисперсной фракции преимущественно сконцентрированы на дне полости, за счет того, что действие на них гравитационной (центробежной) силы значительно больше; при этом, в случае, когда общая концентрация феррочастиц в жидкости достаточно высокая, частицы мелкодисперсной фракции оказываются вытесненными со дна частицами крупной фракции за счет

эффекта „исключенного объема“. Это приводит к тому, что равновесный концентрационный профиль частиц мелкодисперсной фракции становится немонотонным. Получено хорошее согласование данных при сравнении результатов бидисперсной теории, физического и компьютерного экспериментов. Показано, что свойства реальных полидисперсных магнитных жидкостей достаточно хорошо могут быть описаны на уровне бидисперсной модели.

(6) Получена формула начальной магнитной восприимчивости, учитывающая полидисперсность магнитных жидкостей, которая впервые позволила описать экстремально высокие значения начальной магнитной восприимчивости, наблюдаемые в экспериментах для концентрированных магнитных жидкостей при низких температурах (~ 230 K). Показано, что различия в свойствах монодисперсной и полидисперсной систем, в основном, вызвано интенсивными межчастичными диполь-дипольными корреляциями, которые гораздо более выражены в полидисперсных концентрированных магнитных жидкостях, содержащих частицы крупных фракций.

Новые физические выводы

1. Структура вириального ряда для свободной энергии Гельмгольца и парной функции распределения для системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле отличается от классической, известной из научной литературы.

2. Нецентральное диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов в коллективе феррочастиц может проявляться как эффективное межчастичное притяжение, так и эффективное межчастичное отталкивание в зависимости от параметров системы. Этот результат доказан теоретически и подтвержден данными компьютерного моделирования.

3. Впервые теоретически обосновано, что анизотропия свойств магнитных жидкостей во внешнем магнитном поле наблюдается даже в слабоконцентрированных феррожидкостях, в которых отсутствуют устойчивые агрегаты феррочастиц.

4. В процессе массопереноса, происходящем в концентрированной бидисперсной системе дипольных твердых сфер под действием гравитационного поля или центробежной силы установившийся равновесный профиль концентрации частиц мелкодисперсной фракции имеет немонотонную зависимость от высоты жидкости в полости за счет эффекта „исключенного объема“.

5. При низких (~ 230 K) температурах вклад полидисперсности в начальную магнитную восприимчивость значительно больше, чем при комнатных температурах.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

- A1. Elfimova, E. The radial distribution function and the structure factor of dipolar hard spheres / E. Elfimova, A. Ivanov // *Magnetohydrodynamics*. – 2008. – V. 44, № 1. – P. 39-44.
- A2. Pshenichnikov, A. F. Influence of interparticle interactions on diffusion processes in magnetic fluids / A. F. Pshenichnikov, E. A. Elfimova // *Physics Procedia*. – 2010. – V. 9. – P. 101-104.
- A3. Елфимова, Е. А. Парные корреляции в магнитных нанодисперсных жидкостях / Е. А. Елфимова, А. О. Иванов // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 2010. – Т. 137, № 5. – С. 162-174.
- A4. Behavior of bulky ferrofluids in the diluted low-coupling regime: Theory and simulation / J. J. Cerdà, E. Elfimova, V. Ballenegger et al. // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2010. – V. 81, № 1. – P. 011501-1-11.
- A5. Иванов, А. О. Термодинамические свойства ионностабилизированных нанодисперсных ферроколлоидов / А. О. Иванов, Е. А. Елфимова, Е. В. Крутикова // *Известия Вузов. Физика*. – 2010. – Т. 53, № 3/2. – С. 108-112.
- A6. Study of the structure factor anisotropy and long range correlations of ferrofluids in the dilute low-coupling regime / J. J. Cerdà, E. Elfimova, V. Ballenegger et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – V. 323, № 10. – P. 1246-1253.
- A7. Крутикова, Е. В. Структурный фактор рассеяния полидисперсных магнитных жидкостей / Е. А. Елфимова, Е. В. Крутикова // *Письма в журнал „Физика элементарных частиц и атомного ядра“*. – 2011. – Т. 8, № 10. – С. 29-32.
- A8. Pshenichnikov, A. F. Magnetophoresis, sedimentation and diffusion of particles in concentrated magnetic fluids / A. F. Pshenichnikov, E. A. Elfimova, A. O. Ivanov // *Journal of Chemical Physics*. – 2011. – V. 134, № 18. – P. 184508-1-9.
- A9. Elfimova, E. A. Theory and simulation of anisotropic pair correlations in ferrofluid in magnetic fields / E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, P. J. Camp // *Journal of Chemical Physics*. – 2012. – V. 136, № 19. – P. 194502-1-12.

- A10. Elfimova, E. A. Thermodynamics of dipolar hard spheres with low-to-intermediate coupling constants / E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, P. J. Camp // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2012. – V. 86, № 2. – P. 021126-1-9.
- A11. Elfimova, E. Influence of interparticle correlations on magnetic moment orientation of a ferroparticle pair in magnetic fluids / E. Elfimova, V. Efimova // *Magnetohydrodynamics*. – 2012. – V. 48, № 3. – P. 515-525.
- A12. Elfimova, E. A. Magnetization of concentrated ferrofluids: an influence of multiparticle correlations / E. A. Elfimova, E. D. Ekaterinchuk, A. Yu. Solovyova, A. O. Ivanov // *Magnetohydrodynamics*. – 2013. – V. 49, № 1/2. – P. 111-118.
- A13. Elfimova, E. A. Thermodynamics of ferrofluids in applied magnetic fields / E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, P. J. Camp // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2013. – V. 88, № 4. – P. 042310-1-11.
- A14. Парные корреляции в бидисперсной феррожидкости во внешнем магнитном поле: теория и компьютерное моделирование / Ю. Е. Нехорошкова, О. А. Гольдина, Е. А. Елфимова и др. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 2014. – Т. 145, № 3. – С. 508-524.
- A15. Elfimova, E. A. Free energy of dipolar hard spheres: The virial expansion under the presence of an external magnetic field / E. A. Elfimova, T. E. Karavaeva, A. O. Ivanov // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2014. – V. 415. – P. 219-219.
- A16. Solovyova, A. Yu. Thermodynamics of bidisperse ferrofluids in the absence of external magnetic field / A. Yu. Solovyova, E. A. Elfimova // *Magnetohydrodynamics*. – 2014. – V. 50, № 3. – P. 237-247.
- A17. Camp, P. J. The effects of polydispersity on the initial susceptibilities of ferrofluids / P. J. Camp, E. A. Elfimova, A. O. Ivanov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – V. 26, № 45. – P. 456002-1-10.
- A18. Ivanov, A. O. Low-temperature magnetic susceptibility of concentrated ferrofluids: An influence of polydispersity / A. O. Ivanov, E. A. Elfimova // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – V. 374. – P. 327-332.
- A19. Turysheva, E. V. Thermodynamics of dipolar square-well fluids / E. V. Turysheva, A. Yu. Solovyova, E. A. Elfimova // *Fluid Phase Equilibria*. – 2015. – V. 386. – P. 125-133.

- A20. Nekhoroshkova, Yu. E. Structure properties in a bidisperse ferrofluid in the absence of an external magnetic field / Yu. E. Nekhoroshkova, E. A. Elfimova // Solid State Phenomena. – 2015. – V. 233-234. – P. 323-326.
- A21. Solovjova, A. Yu. Thermodynamics of bidisperse ferrofluids in zero external magnetic field: theory and simulations / A. Yu. Solovjova, E. A. Elfimova // Solid State Phenomena. – 2015. – V. 233-234. – P. 331-334.
- A22. Thermodynamics of the Stockmayer fluid in an applied field / E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, J. O. Sindt, P. J. Camp // Molecular Physics. – 2015. – V. 113. – P. 3717-3728.

Основные результаты работы зарегистрированы в государственном Реестре программ для ЭВМ:

1. Елфимова Е.А. Структурный фактор системы дипольных твердых сфер. Свидетельство № 2012616196. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 05 июля 2012.
2. Елфимова Е.А., Иванов А.О. Парная корреляционная функция системы дипольных твердых сфер. Свидетельство № 2012616197. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 05 июля 2012.
3. Елфимова Е.А. Термодинамические и магнитные свойства системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле. Свидетельство № 2014611329. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 30 января 2014.
4. Елфимова Е.А., Иванов А.О. Начальная магнитная восприимчивость в концентрированной полидисперсной феррожидкости. Свидетельство № 2015612608. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 24 февраля 2015.

Список литературы

1. Hill, T. L. Statistical mechanics: principles and selected applications / T. L. Hill. – New York : Dover Publications, 1987. – 432 P.
2. Балеску, Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика / Р. Балеску. – Москва : Мир, 1978. – 405 с.

3. Joslin, C. The third dielectric and pressure virial coefficients of dipolar hard sphere fluids II. Numerical results / C. Joslin, S. Goldman // *Molecular Physics*. – 1993. – V. 79, № 3. – P. 499-514.
4. Joslin, C. The third dielectric and pressure virial coefficients of dipolar hard sphere fluids / C. Joslin // *Molecular Physics*. – 1981. – V. 42, № 6. – P. 1507-1518.
5. Henderson, D. Second virial coefficient for the dipolar hard sphere fluid / D. Henderson // *Journal of Chemical Physics*. – 2011. – V. 135, № 4. – P. 044514-1-2.
6. Rushbrooke, G. Theory of polar liquids / G. Rushbrooke, G. Stell, J. Hoye // *Molecular Physics*. – 1973. – V. 26, № 5. – P. 1199-1215.
7. Ivanov, A.O. Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations / A. O. Ivanov, O.B. Kuznetsova // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2001. – V. 64, № 4. – P. 041405-1-12.
8. Liquid - vapour coexistence of dipolar hard spheres / K. C. Ng, J. P. Valleau, G. M. Torrie, G. N. Patey // *Molecular Physics*. – 1979. – V. 38, № 3. – P. 781-788.
9. Sedimentation equilibria of ferrofluids: I. Analytical centrifugation in ultrathin glass capillaries / B. Luigjes, D. M. E. Thies-Weesie, A. P. Philipse, B. H. Erne // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24, № 24. – P. 245103-1-10.
10. Результаты компьютерного моделирования предоставлены Ф. Дж. Кампом, Университет г. Эдинбурга, Великобритания. – 2015.
11. Лахтина, Е. В. Седиментация часпниц ферроколлоида при центрифугировании / Е. В. Лахтина // В сборнике трудов III Всероссийской научной конференции „Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем“. – 2011. – С. 53-58.
12. Лебедев, А.В. Дипольное взаимодействие частиц в магнитных жидкостях / А. В. Лебедев // *Коллоидный Журнал*. – 2014. – Т. 76. № 3. – С. 363-371.
13. Pshenichnikov, A. F. Equilibrium magnetization of concentrated ferrocolloids / A. F. Pshenichnikov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – V. 145, № 3. – P. 319-326.

Подписано в печать *****