

Добросердова Алла Борисовна

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОДИФФУЗИИ В
МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

05.13.18 — математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”.

Научный руководитель: Канторович Софья Сергеевна,
кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: Смородин Борис Леонидович,
доктор физико-математических наук,
профессор, профессор кафедры физики
фазовых переходов, физический факультет,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования “Пермский государственный
национальный исследовательский университет”

Русаков Виктор Владимирович,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник, лаборатория
“Физика и механика мягкого вещества”,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт механики
сплошных сред Уральского отделения
Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования “Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова”

Защита состоится “27” июня 2017 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.188.08 на базе ФГБОУ ВО “Пермский национальный исследовательский политехнический университет” по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423Б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО “Пермский национальный исследовательский политехнический университет” (<http://pstu.ru>).

Автореферат разослан “12” мая 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.188.08,
кандидат физико-математических наук, доцент

А. И. Швейкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Все известные природные жидкие и газообразные среды очень слабо взаимодействуют с внешним магнитным полем. Однако для практических приложений необходимо было создать жидкости, которые обладали бы магнитными свойствами, а также устойчивыми динамическими и тепловыми характеристиками. В связи с этим возникли задачи синтеза таких жидкостей и исследования их свойств. Во многих странах специалисты различными путями пришли к созданию таких жидкостей. Например, в США работы по синтезу магнитных жидкостей начались в начале 1960-х годов в связи с выполнением программы полета к Луне и выходом человека на лунную поверхность. Для обеспечения полета необходимо было решить задачу о подаче топлива из баков ракеты в двигатели в условиях невесомости. Для этого была высказана следующая идея: сделать топливо намагничивающимся и управлять им с помощью неоднородного магнитного поля [1]. В группе ученых, занимавшихся этой задачей, был Рональд Розенцвейг, которого считают создателем магнитных жидкостей.

Синтезированные магнитные жидкости являются коллоидными растворами мелких ферромагнитных частиц в немагнитном жидком носителе [2]. Каждая магнитная частица покрыта слоем поверхностно-активного вещества, который предохраняет ее от слипания с другими частицами. Магнитные жидкости часто называют феррожидкостями и ферроколлоидами. Ферромагнитные частицы имеют характерный диаметр порядка 10 нм и обладают собственными магнитными моментами.

Уникальное сочетание способности взаимодействовать с магнитным полем и текучести жидкости представляет основу практического применения феррожидкостей. Магнитные жидкости используются для разработок новых технологий, создания конструкций машин и приборов различного назначения [3]. Применение магнитных жидкостей в медицине является одним из самых перспективных. Так, например, феррожидкости используются для направленного транспорта лекарств [4], рентгеноскопии [5]. Большую значимость магнитные жидкости имеют при лечении раковых опухолей – гипертермии [4]. Эффективное применение ферроколлоидов, в особенности в медицине, основано на диффузионных свойствах, которые зависят от приложенного внешнего магнитного поля, пространственных ограничений и фракционного состава частиц. Однако отсутствуют математические модели для описания самодиффузии в феррожидкостях с учетом полидисперсности, геометрических ограничений, микроструктуры. Необходимость в разработке математических моделей, основанных на теории функционала плотности свободной энергии и имитационном подходе, для понимания диффузионных свойств в магнитных жидкостях и возможности управления ими обуславливают актуальность данной диссертационной работы, посвященной применению аппарата математического моделирования, численных методов и комплексов программ при рассмотрении этих вопросов.

Процесс диффузии заключается в распространении молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого, приводящее к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объему. Процесс диффузии в магнитных жидкостях может быть индуцирован наличием

постоянного градиента концентрации частиц или постоянного градиента внешнего магнитного поля. В данном случае диффузия называется градиентной. С точки зрения термодинамики движущим потенциалом любого выравнивающего процесса является рост энтропии. При постоянных давлении p и температуре T в роли такого потенциала выступает химический потенциал μ , обуславливающий поддержание потоков вещества. Поток J частиц вещества пропорционален при этом градиенту потенциала. Величина химического потенциала определяет изменение термодинамических потенциалов (например, свободной энергии) при изменении числа частиц в системе и представляет собой изменение энергии при добавлении одной частицы в систему без совершения работы. Градиентная диффузия (D_{grad}) описывается законом Фика:

$$J = -D_{grad}C \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T},$$

где C – концентрация частиц, x – пространственная переменная.

Самодиффузия – это частный случай диффузии в чистом веществе или растворе постоянного состава, при котором диффундируют собственные частицы вещества. Наночастицы в магнитных жидкостях вовлечены в броуновское (тепловое) движение. Коэффициент самодиффузии $D(t)$ является коэффициентом пропорциональности между среднеквадратичным отклонением $\langle x(t)^2 \rangle$ частицы (где $x(t)$ – координата частицы, а усреднение $\langle \cdot \rangle$ проводится по всем координатам всех частиц) и временем t , за которое оно происходит:

$$\langle x(t)^2 \rangle = 2D(t)t. \quad (1)$$

Цель работы заключается в разработке и применении математических моделей самодиффузии в магнитных жидкостях, позволяющих выявить зависимости коэффициента самодиффузии от пространственных ограничений, полидисперсности феррожидкостей, гранулометрического состава, объемных долей или поверхностных плотностей частиц.

Задачи исследования:

1. Разработать математическую модель самодиффузии в трехмерных монодисперсных магнитных жидкостях.
2. Расширить математическую модель для возможности описания самодиффузии в квази-двумерных монодисперсных ферроколлоидах.
3. Обобщить построенные математические модели на случай бидисперсных феррожидкостей.
4. Разработать метод и алгоритмы, позволяющие исследовать коэффициент самодиффузии в магнитных жидкостях посредством компьютерных экспериментов. Под компьютерным экспериментом здесь и далее понимается основанное на имитационном подходе моделирование поведения исследуемой физической системы как совокупности отдельных частиц с использованием метода молекулярной динамики, численно реализуемого на компьютере (с возможностью визуализации конфигураций исследуемой системы).
5. Разработать комплексы проблемно-ориентированных программ для проведения компьютерного эксперимента и обработки полученных данных и при-

менить их для выявления зависимости коэффициента самодиффузии от различных характеристик системы.

6. Проверить достоверность математических моделей, основанных на теории функционала плотности свободной энергии, путем сравнения результатов математического моделирования с данными компьютерных экспериментов, тем самым определить границы применимости разработанных математических моделей.
7. Применить разработанную модель для описания результатов натурального эксперимента, направленного на изучение самодиффузии в системах магнитных частиц с дополнительным электростатическим отталкиванием, тем самым верифицировать построенную математическую модель.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

1. Построены новые математические модели самодиффузии в различных образцах магнитных жидкостей, позволяющие учесть полидисперсность, пространственные ограничения феррожидкостей, микроструктуру, дополнительные межчастичные взаимодействия.
2. Получены аналитические выражения (в рамках построения математических моделей) для вычисления коэффициентов самодиффузии в различных системах.
3. Выявлена особая роль мелкодисперсной фракции при самодиффузии в трехмерных бидисперсных системах.
4. Разработан метод проведения компьютерного моделирования для исследования самодиффузии.
5. Разработаны комплексы программ с функциональным пользовательским интерфейсом, позволяющие проводить компьютерное моделирование для изучения самодиффузии и обрабатывать полученные данные для систем с задаваемыми характеристиками.
6. Получено теоретическое объяснение понижения коэффициента самодиффузии, наблюдаемое в натурном эксперименте, при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества, адсорбированного на поверхности частиц.

Основными методами решения поставленных задач являются математическое моделирование, заключающееся в построении функционала плотности свободной энергии с его последующей минимизацией при наличии естественных балансовых ограничений на постоянное количество частиц в системе, и компьютерный эксперимент, реализованный методом молекулярной динамики.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанные новые математические подходы к описанию самодиффузии в магнитных жидкостях.
2. Результаты проведенного комплексного исследования самодиффузии в ферромагнитных жидкостях с применением современной технологии математического моделирования и вычислительного эксперимента.
3. Реализованные эффективные численные методы и алгоритмы в виде комплексов проблемно-ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента, а также для обработки полученных результатов.

4. Разработанный новый математический метод интерпретации результатов натурального эксперимента по измерению коэффициента самодиффузии в монодисперсных трехмерных феррожидкостях на основе его математической модели.

Практическая значимость исследований. Полученные в работе результаты для коэффициентов самодиффузии важны для создания смарт-материалов с контролируемыми свойствами. Математические модели, основанные на теории функционала плотности свободной энергии, могут применяться для описания самодиффузии различных коллоидных систем. Разработанные программные комплексы могут быть применены для вычисления коэффициента самодиффузии в коллоидных системах, используя имитационный подход, основанный на методе молекулярной динамики, проведения кластерного анализа монодисперсных трехмерных образцов феррожидкостей.

Достоверность результатов подтверждается качественным и количественным соответствием результатов математического моделирования и данных, полученных при проведении компьютерных и натурального экспериментов. При построении математических моделей использовались только проверенные теоретические методы, все принимаемые гипотезы обосновывались с позиций физики.

Личный вклад автора. Все результаты, описанные в диссертационной работе, получены при личном участии автора. Автором были построены все математические модели для описания самодиффузии в различных системах, поставлены все компьютерные эксперименты по изучению самодиффузии в магнитных жидкостях, проведен сравнительный анализ результатов математических моделей и данных компьютерных и натурального экспериментов, разработаны комплексы проблемно-ориентированных программ.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских научных конференциях: 12, 13 и 14 Международных конференциях по магнитным жидкостям (2010, 2013, 2016), Международной конференции по мягким материалам (2013), Весенних собраниях немецкого физического общества (2013 – 2016), Московских Международных симпозиумах по магнетизму (2011, 2014), 17, 18 и 19 Зимних школах по механике сплошных сред (2011, 2013, 2015). Работа полностью докладывалась и обсуждалась на семинарах кафедры теоретической и математической физики ИЕНиМ УрФУ (рук. – д.ф.-м.н., проф. А. О. Иванов), кафедры математического моделирования систем и процессов ПНИПУ (рук. – д.ф.-м.н., проф. П. В. Трусков), Института механики сплошных сред УрО РАН (рук. – академик РАН, д.т.н., проф. В. П. Матвеев), кафедры механики композиционных материалов и конструкций ПНИПУ (рук. – д.ф.-м.н., проф. Ю. В. Соколкин).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано более чем в 30 работах, из которых 6 статей в научных реферируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикаций результатов диссертационных исследований, (из них 6 – в изданиях, входящих в базу цитирования Scopus, 4 – в изданиях, индексируемых базой данных Web of Science), 3 статьи в сборниках научных трудов и 4 комплекса программ (из которых 2 комплекса зарегистрированы, 2 комплекса находятся на регистрации).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав основного содержания, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 150 страниц машинописного текста. Диссертация содержит 47 рисунков, 1 таблицу, 116 ссылок на литературные источники, 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко описаны объект и предмет исследования, указана актуальность выполненной работы, обозначены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна работы, перечислены основные методы исследования, выделены основные положения, выносимые на защиту, отмечены достоверность и апробация результатов, приведено краткое описание структуры диссертации.

Первая глава диссертации представляет собой обзор работ, направленных на исследование диффузионного поведения магнитных жидкостей. В начале главы приведены потенциалы Вика-Чендлера-Андерсена и магнитного диполь-дипольного взаимодействия между магнитными частицами. Также в главе рассмотрены методы исследования феррожидкостей (натурный эксперимент, компьютерный эксперимент и математическое моделирование), определяющие разделение обзора на три части.

Обзор существующего научного материала показал, что отсутствуют математические модели для исследования самодиффузии в магнитных жидкостях. Для восполнения этого пробела в диссертации приведены математические модели и методы для исследования самодиффузии в магнитных жидкостях со сложной микроструктурой с учетом полидисперсности и пространственных ограничений. Компьютерное моделирование, направленное на изучение коэффициента самодиффузии в различных образцах феррожидкостей, также ранее не проводилось.

Вторая глава посвящена описанию предлагаемых математических моделей для исследования диффузионного поведения монодисперсных магнитных жидкостей (с частицами одного размера). Монодисперсное приближение феррожидкостей является весьма грубым, но наиболее подходящим для построения базовой модели. В главе рассматриваются как трехмерные образцы феррожидкостей, когда частицы могут двигаться по всему предоставленному объему, и их магнитные моменты могут вращаться в трехмерном пространстве, так и квази-двумерные модели, когда центры частиц могут двигаться только в одной плоскости, а их магнитные моменты могут вращаться в трехмерном пространстве.

Отметим, что особенности магнитного диполь-дипольного взаимодействия приводят к образованию цепочечных агрегатов (или цепочек) в системе при условии, что оно сильнее тепловых флуктуаций. В реальности все частицы, находящиеся в одной цепочке, взаимодействуют между собой. В математической модели для упрощения вычислений будут учтены взаимодействия только ближайших соседей. В. С. Менделевым было показано, что учет взаимодействий “через одну частицу” внутри цепочки дает незначительную поправку в энергию системы [6]. Кроме того, в эксперименте частицы, находящиеся в разных цепочках, также взаимодействуют друг с другом, однако, такого рода взаимодействия

в предлагаемой работе не рассматриваются; такое упрощение математической модели справедливо для случая низкоконцентрированных феррожидкостей, на изучение которых и направлена работа.

Математическое моделирование основано на построении функционала плотности свободной энергии с его последующей минимизацией при наличии естественных балансовых ограничений на постоянное количество частиц в системе. Основными структурными единицами трехмерных систем являются цепочечные агрегаты различной длины. При рассмотрении квази-двумерных случаев магнитных жидкостей помимо цепочек необходимо также учитывать наличие колец [7]. В частности, для простейшего случая трехмерных монодисперсных магнитных жидкостей функционал плотности свободной энергии выглядит следующим образом [8]:

$$F_{3D,mono} = kT \sum_{n=1}^{\infty} g(n, \rho, \lambda) \left(\ln \frac{g(n, \rho, \lambda)v(n)}{e} - \ln Q(n, \lambda) \right),$$

где kT – тепловая энергия (k – постоянная Больцмана, T – температура (К)), $g(n, \rho, \lambda)$ – концентрация цепочечных агрегатов из n магнитных частиц с параметром магнитного диполь-дипольного взаимодействия λ в единице объема системы с объемной долей частиц ρ , $v(n) = v$ – нормировочный объем, который в монодисперсном случае совпадает с объемом частицы v , $Q(n, \lambda)$ – статистическая сумма цепочек, состоящих из n частиц с параметром магнитного диполь-дипольного взаимодействия λ .

Уравнение массового баланса для трехмерной монодисперсной системы записывается следующим образом:

$$\frac{\rho}{v} = \sum_{n=1}^{\infty} n g(n, \rho, \lambda).$$

В результате минимизации функционала определяются равновесные концентрации цепочечных и кольцевидных структур, которые впоследствии используются для вычисления коэффициентов самодиффузии. Отметим, что для моделирования необходимо определять не сами коэффициенты диффузии, а их отношения. В работе рассматривается отношение коэффициента самодиффузии цепочек или колец к коэффициенту самодиффузии одиночной частицы. Найти коэффициенты самодиффузии цепочек и колец напрямую не представляется возможным, поэтому необходимо аппроксимировать основные структурные единицы. В качестве аппроксимации для цепочек были выбраны эллипсоиды, для колец – торы. Итоговое выражение для коэффициента самодиффузии трехмерных монодисперсных феррожидкостей имеет следующий вид:

$$D_{3D,mono}^{tr}(\rho, \lambda) = \frac{1}{\rho} \left(\sum_{n=2}^{\infty} g(n, \rho, \lambda) \langle M_{3D}^{tr}(n) \rangle v + g(1, \rho, \lambda) v \right), \quad (2)$$

где $\langle M_{3D}^{tr}(n) \rangle$ – средняя подвижность эллипсоида, аппроксимирующего цепочку из n ферромагнитных частиц.

Средняя подвижность эллипсоида может быть найдена с помощью геометрических множителей $G_a^{tr}(k)$ и $G_b^{tr}(k)$ [9], характеризующих степень отклонения эллипсоида от сферы при поступательном движении:

$$\langle M_{3D}^{tr}(k) \rangle = \left(\frac{G_a^{tr}(k) + 2G_b^{tr}(k)}{3} \right)^{-1},$$

$$G_a^{tr}(k) = \frac{8}{3} \left[\frac{2k}{1-k^2} + \frac{2k^2-1}{(k^2-1)^{\frac{3}{2}}} \ln \frac{k+\sqrt{k^2-1}}{k-\sqrt{k^2-1}} \right]^{-1},$$

$$G_b^{tr}(k) = \frac{8}{3} \left[\frac{k}{k^2-1} + \frac{2k^2-3}{(k^2-1)^{\frac{3}{2}}} \ln \left(k + \sqrt{k^2-1} \right) \right]^{-1},$$

где a – большая полуось, b – малая полуось, k – соотношение полуосей эллипсоида. Под выражением “средняя подвижность” имеется в виду средняя по направлению подвижность эллипсоида.

Во второй главе также сформулировано и доказано утверждение о сходимости ряда с общим членом $g(n, \rho, \lambda) \langle M_{3D}^{tr}(n) \rangle$, входящего в формулу (2) для коэффициента самодиффузии монодисперсных трехмерных феррожидкостей. Аналогичное утверждение сформулировано и доказано для квази-двумерных монодисперсных систем.

Обычно магнитные жидкости полидисперсны, изменение частиц по размерам можно описать непрерывным распределением. Учесть все многообразие размеров в математической модели невозможно. Бидисперсное приближение феррожидкостей, при котором система состоит из двух типов частиц, достаточно хорошо зарекомендовало себя для описания реальных магнитных жидкостей. Поэтому первоначально разработанные во второй главе математические модели для описания монодисперсных систем в третьей главе расширены на бидисперсный случай. Для того, чтобы различать частицы бидисперсной системы, принадлежащие к различным типам, будем называть их крупными (с большим диаметром) и мелкими (с меньшим диаметром).

Микроструктура бидисперсных феррожидкостей гораздо разнообразнее. По-прежнему, в качестве основных структурных единиц трехмерных систем будут рассматриваться цепочечные агрегаты. Однако ввиду наличия частиц двух типов в системе возможно формирование цепочек различного состава. Таким образом, в рамках трехмерной бидисперсной феррожидкости рассмотрены цепочки трех основных классов [10]: цепочки только из крупных частиц (I класс), цепочки из крупных частиц с одной мелкой на конце (II класс), цепочки из крупных частицы с двумя мелкими по краям (III класс). Мелкие частицы слабо взаимодействуют между собой в трехмерных системах, поэтому при построении математической модели считается, что они не могут образовать пару “мелкая-мелкая”. Следовательно, в системе также присутствуют одиночные мелкие частицы.

В квази-двумерных системах (как и в монодисперсном случае) необходимо рассматривать кольцевидные агрегаты, причем с ограничением: кольца могут состоять только из крупных частиц (не менее 5 частиц в кольце) [7]. Мелкие частицы участвуют только в образовании цепочечных агрегатов и в отличие от трехмерных бидисперсных феррожидкостей могут располагаться внутри цепочек, а не только по краям. Этот факт добавляет к рассмотрению еще несколько классов целочек. Поэтому в рамках бидисперсного случая квази-двумерной феррожидкости рассмотрены 19 топологических классов цепочечных структур

из мелких и крупных частиц и кольца из крупных частиц, подробно изученные в работе [A5].

Как и во второй главе, для рассматриваемых систем были построены функционалы плотности свободной энергии, которые минимизировались при наличии массово-балансовых ограничений. В результате были получены аналитические выражения для коэффициентов самодиффузии трехмерных и квазидвумерных бидисперсных магнитных жидкостей. Следует отметить, что в работе рассмотрены несколько типов мелких и крупных частиц, комбинируя которые, можно получить различные бидисперсные системы.

Четвертая глава посвящена проверке достоверности построенных математических моделей путем сравнения результатов, полученных с использованием разработанных математических подходов, с данными компьютерных и натуральных экспериментов для описания коэффициентов самодиффузии в различных образцах феррожидкостей. При выполнении данной диссертационной работы проводился компьютерный эксперимент методом молекулярной динамики в программной среде ESPResSo [11], которая представляет собой пакет программ, позволяющий моделировать физические, химические, биологические системы. При проведении компьютерного эксперимента уравнения движения решаются методом Верле по скоростям.

Для нахождения коэффициента самодиффузии в магнитных жидкостях посредством компьютерного эксперимента в работе предложен новый метод, в рамках которого необходимо исследовать два типа систем, а именно: дипольную систему и аналогичную ей систему мягких сфер (систему, состоящую из частиц без магнитных моментов). В рамках нового метода для каждой из этих систем необходимо найти среднеквадратичные отклонения каждой координаты каждой частицы системы с последующим усреднением $\langle x(t)^2 \rangle$ в соответствии с формулой (1). При моделировании таких систем учитываются потенциалы, описанные в главе 1, применение которых обосновано в работе. Отметим, что для моделирования системы мягких сфер не используется магнитное диполь-дипольное взаимодействие.

На рис. 1 показан характерный рост и выход на насыщение коэффициента самодиффузии со временем для системы магнитных частиц с параметром магнитного диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 3$ и объемной долей частиц $\rho = 0.05$. Участок быстрого роста не учитывается при усреднении. Таким образом, стационарное значение коэффициента вычислялось как среднее значение в диапазоне безразмерного времени $t \in [50, 200]$.

Для вычисления дипольного вклада в коэффициент самодиффузии рассмотрим отношение:

$$D^{CS}(\rho, \lambda) = \frac{D_{dip}^{CS}(\rho, \lambda)}{D_0^{CS}(\rho)}, \quad (3)$$

где $D_{dip}^{CS}(\rho, \lambda)$ – коэффициент самодиффузии для дипольной системы, $D_0^{CS}(\rho)$ – для немагнитной. Именно об этом эффективном коэффициенте самодиффузии в дальнейшем и пойдет речь. Формула (3) является ключевой в разработанном новом методе изучения коэффициента самодиффузии в магнитных жидкостях посредством компьютерного эксперимента.

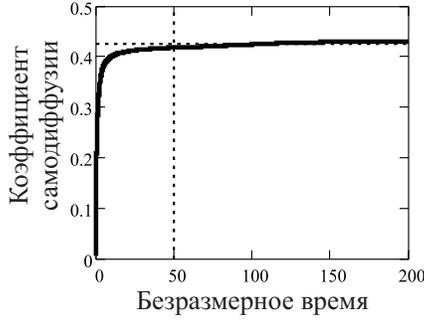


Рисунок 1: Коэффициент самодиффузии $D(t)$, полученный в компьютерном моделировании монодисперсной трехмерной дипольной системы ($\rho = 0.05$, $\lambda = 3$). Сплошная линия – коэффициент самодиффузии.

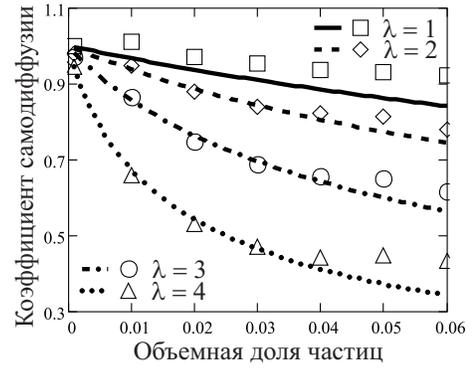


Рисунок 2: Коэффициенты самодиффузии $D_{3D,mono}^{tr}(\rho, \lambda)$ и $D^{CS}(\rho, \lambda)$ как функции объемной доли частиц в системе. Кривые – математическое моделирование, символы – компьютерный эксперимент. Сплошная линия и квадраты – $\lambda = 1$; пунктирная кривая и ромбы – $\lambda = 2$; штрих-пунктирная линия и окружности – $\lambda = 3$; точечная кривая и треугольники – $\lambda = 4$.

На рис. 2 представлены зависимости $D_{3D,mono}^{tr}(\rho, \lambda)$ (формула (2)) и $D^{CS}(\rho, \lambda)$ (формула (3)) от ρ для монодисперсных трехмерных магнитных жидкостей. Кривые представляют результат математической модели, символами обозначены данные компьютерного эксперимента. Из рисунка видно, что результаты разработанной математической модели для трехмерных монодисперсных феррожидкостей согласуются с данными компьютерного эксперимента как качественно, так и количественно.

Убывание коэффициента самодиффузии с ростом объемной доли частиц в монодисперсной трехмерной магнитной жидкости объясняется ростом средней длины цепочек. При этом стоит отметить, что цепочки в монодисперсной трехмерной системе тем длиннее, чем больше значение параметра магнитного диполь-дипольного взаимодействия λ . При $\lambda = 1$ в системе преобладают одиночные частицы, и количество частиц, участвующих в агрегации, крайне мало. С увеличением параметра λ образование дублетов становится более вероятным, и в системе присутствуют цепочки (хотя и достаточно короткие).

Аналогично, с ростом концентрации в феррожидкостях формируются более длинные цепочки. Безусловно, существует предельное значение объемной доли частиц, выше которого цепочечные агрегаты уже не будут доминирующими структурами, но в данной работе такие системы не рассматриваются, их исследование проведено в работе [12]. Магнитное взаимодействие, стимулируя образование устойчивых структур, действует обратное тепловым флуктуациям. Длинным цепочкам тяжелее двигаться в растворах. Таким образом, в монодисперсной трехмерной феррожидкости коэффициент самодиффузии монотонно убывает с ростом объемной доли частиц.

На рис. 2 также можно увидеть убывание $D_{3D,mono}^{tr}(\rho, \lambda)$ и $D^{CS}(\rho, \lambda)$ с ростом параметра λ , связанное с увеличением количества заагрегированных частиц.

Отметим, что для других типов исследуемых систем также наблюдается хорошее качественное и количественное соответствие результатов построенных

математических моделей и данных проведенных компьютерных экспериментов. Более того, выявлена особая роль мелкодисперсной фракции при самодиффузии в трехмерных бидисперсных системах. Ранее описание микроструктуры таких систем состояло из рассмотрения трех основных классов цепочек и одиночных мелких частиц. В результате рассмотрения такой микроструктуры наблюдалось расхождение результатов математического моделирования и компьютерного эксперимента. Поэтому к микроструктуре были добавлены цепочки из мелких частиц, и для такой системы было достигнуто хорошее качественное и количественное согласование между результатами, полученными с применением предлагаемой математической модели, и данными проведенных компьютерных экспериментов. Математическая модель носит предсказательный характер, и для получения результатов ее достаточно легко применять в отличие от зачастую затратного по времени и ресурсам компьютерного моделирования. Однако, принимая во внимание лежащие в основе разработанных математических моделей предположения, математическое моделирование может применяться для описания только феррожидкостей в диапазоне параметров, когда в системе образуются цепочечные агрегаты и кольца. Компьютерный эксперимент не только позволяет найти этот диапазон, но также является самостоятельным методом исследования в той области, где математическая модель, основанная на теории функционала плотности свободной энергии, не может быть применена.

Для монодисперсных трехмерных систем было проведено сравнение с натурным экспериментом. Экспериментаторы методом динамического рассеяния света изучали коэффициент самодиффузии в сильно разбавленных феррожидкостях с интенсивным дипольным взаимодействием. В таких системах образуются цепочечные структуры, поэтому с помощью разработанной математической модели удалось получить качественное соответствие результатов моделирования с данными эксперимента. При синтезе феррожидкости использовался дополнительный слой поверхностно-активного вещества три-*n*-октилфосфина (tri-*n*-octylphosphine), так называемых полимерных молекул ТОФО (ТОРО), специфика адсорбции которого на поверхности кобальтовых частиц приводит к эффективному межчастичному отталкиванию при росте концентрации магнитного материала [13]. Данное отталкивание удастся описать введением эффективного параметра магнитного диполь-дипольного взаимодействия $\lambda^{eff}(\rho, \lambda) = \lambda(1 - P\rho)$, где P – некоторый параметр рассматриваемой системы, который определяется в эксперименте.

На рис. 3 представлена следующая зависимость:

$$D^{eff}(\rho, \lambda) = \frac{D(\rho, \lambda^{eff}(\rho, \lambda)) - D(0, \lambda)}{D(0, \lambda)},$$

где $D(0, \lambda)$ – экстраполированное значение коэффициента самодиффузии при $\rho = 0$. Из рисунка видно, что высокая начальная концентрация ТОФО способствует незначительному изменению коэффициента самодиффузии. Однако при умеренных начальных концентрациях ТОФО в системе формируются цепочечные агрегаты, которые начинают разрушаться при дальнейшем увеличении концентрации магнитного материала. В результате наблюдается качественно другое поведение коэффициента самодиффузии.

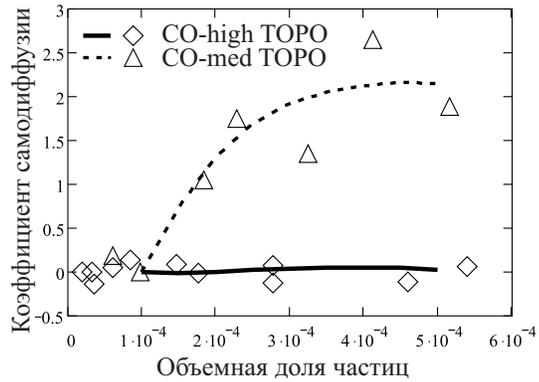


Рисунок 3: $D^{eff}(\rho, \lambda)$ как функция ρ (параметр $P = 2000$). Кривые – математическая модель, символы – натурный эксперимент [13]. Сплошная линия и ромбы – образец CO-high TOPO (25.4 mM), пунктирная линия и треугольнички – CO-med TOPO (12.7 mM).

Пятая глава посвящена описанию разработанных программных комплексов для проведения компьютерных экспериментов для всех исследуемых систем, обработки полученных данных и проведения кластерного анализа.

Программные комплексы “Вычисление среднеквадратичных отклонений координат частиц в дипольных системах” и “Вычисление среднеквадратичных отклонений координат частиц в системах мягких сфер” разработаны для реализации компьютерных экспериментов для дипольных систем и систем мягких сфер соответственно. Данные комплексы написаны на языке tcl/Tk и встроены в оболочку среды разработки ESPResSo. При работе с ними можно выбрать тип исследуемой системы (монодисперсная трехмерная, монодисперсная квази-двумерная и их бидисперсные аналоги). После этого необходимо указать обязательные параметры моделирования, а также можно изменить значения по умолчанию для некоторых других параметров (временного шага; температуры; трения; длины Бьерума; степени отталкивания потенциала Вика-Чендлера-Андерсена; количества шагов интегрирования системы; номера шага, с которого будет записываться статистика о положениях магнитных частиц и их магнитных моментов). Отметим, что в рамках компьютерных экспериментов уравнения движения решаются с использованием алгоритма Верле по скоростям. Результатом компьютерного эксперимента являются данные о среднеквадратичных отклонениях всех координат каждой моделируемой частицы в различные моменты времени.

Для дальнейшей работы с данными о среднеквадратичных отклонениях на языке программирования C++/Tk разработан программный комплекс “Коэффициент самодиффузии в магнитных жидкостях”. Для вычисления коэффициента самодиффузии необходимо задать обязательные параметры (количество моделируемых частиц; количество различных значений объемных долей или поверхностных плотностей; момент времени, с которого будет начато накопление статистики), загрузить файлы, содержащие данные о среднеквадратичных отклонениях координат частиц, как для дипольных систем, так и для систем мягких сфер, полученные на предыдущем шаге. В результате вычисляются коэффициенты самодиффузии для двух типов систем по формуле (1), и записывается итоговый файл с коэффициентом самодиффузии по формуле (3).

Кроме того, для монодисперсных трехмерных систем на языке программи-

рования C++/Tk разработан программный комплекс “Кластерный анализ для монодисперсных трехмерных магнитных жидкостей с цепочечными агрегатами”. Данный комплекс реализует численный метод, разработанный на основе теории графов, для выявления частиц, заагрегированных в цепочечных структурах, нахождения количества таких структур и средней длины.

Основные результаты и выводы

1. Построены математические модели самодиффузии в различных системах с учетом полидисперсности и пространственных ограничений, получены аналитические выражения для коэффициентов самодиффузии.
2. Разработан метод для реализации компьютерного моделирования самодиффузии в различных системах, позволяющий определить вклад дипольных взаимодействий в коэффициент самодиффузии.
3. Разработаны комплексы проблемно-ориентированных программ с функциональным пользовательским интерфейсом, позволяющие проводить компьютерное моделирование процессов самодиффузии и обрабатывать полученные данные для систем с задаваемыми характеристиками. При выполнении компьютерного эксперимента в моделируемую систему не закладывается никакая начальная микроструктура, положения частиц и их магнитных моментов определяются случайным образом. В связи с этим разработанные программные комплексы могут быть использованы для более широкого класса систем. В рамках реализации компьютерных экспериментов можно задавать любое начальное распределение частиц (как упорядоченное, так и неравномерное).
4. Сравнение результатов применения математических моделей и компьютерных экспериментов позволило определить границы изменения параметров, в рамках которых в системах образуются рассмотренные в математических моделях структуры, тем самым были определены границы применимости (интенсивность магнитного диполь-дипольного взаимодействия, объемные доли или поверхностные плотности частиц рассматриваемых систем) математических моделей для описания самодиффузии.
5. Математическая модель самодиффузии трехмерных монодисперсных систем применена для описания натурального эксперимента, получено теоретическое объяснение наблюдаемого понижения коэффициента самодиффузии при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества, адсорбированного на поверхности частиц.
6. Все математические модели, построение которых основано на теории функционала плотности свободной энергии, могут быть применены для описания самодиффузии в системах с более сложной микроструктурой и дополнительными межчастичными взаимодействиями, изучения градиентной диффузии, индуцированной постоянным градиентом концентрации частиц или постоянным градиентом внешнего магнитного поля.

Комплексное применение математического моделирования, численных методов и программ позволило провести подробное исследование изменения коэффициента самодиффузии для различных систем. К основным физическим результатам работы можно отнести следующие.

- Переход от трехмерных к квази-двумерным системам феррожидкостей изменяет поведение коэффициента самодиффузии лишь количественно.
- К качественным изменениям приводит учет полидисперсности.
- Коэффициент самодиффузии убывает с увеличением размеров агрегатов.
- Выявлена особая роль мелкодисперсной фракции при самодиффузии в трехмерных бидисперсных системах. Ранее было показано, что наличие агрегатов из мелких частиц не влияет на магнитные свойства и свойства рассеяния [10]. Однако для изучения диффузионных свойств оказалось необходимым дополнить микроструктуру цепочками из мелких частиц.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

По теме диссертации опубликовано более 30 работ, в том числе 3 статьи в сборниках научных трудов и 6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций:

A1. Ground state structures in ferrofluid monolayers / Т. Prokopyeva, V. Danilov, A. Dobroserdova et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2011. — V. 323. — P. 1298–1301.

A2. Microstructure of bidisperse ferrofluids in a monolayer / A. Dobroserdova, E. Minina, J. J. Cerdà et al. // *Solid State Phenomena*. — 2012. — V. 190. — P. 625–628.

A3. Микроструктура бидисперсной феррожидкости в тонком слое / Е. С. Минина, А. Б. Муратова (А. Б. Добросердова), Дж. Серда, С. С. Канторович // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2013. — V. 143, № 3. — P. 486–506.

A4. Muratova, A. (Dobroserdova, A.) Mobility coefficients in the systems of magnetic dipolar particles / A. Muratova (A. Dobroserdova), S. Kantorovich // *Magnetohydrodynamics*. — 2013. — V. 49, № 1 — P. 153–159.

A5. Muratova, A. (Dobroserdova, A.) The Study of the Mobility Coefficient for Chain Aggregates in Quasi-Two-Dimensional Samples of Magnetic Fluids / A. Muratova (A. Dobroserdova) // *Solid State Phenomena*. — 2015. — V. 233–234 — P. 327–330.

A6. Dobroserdova, A. B. Self-diffusion in monodisperse three-dimensional magnetic fluids by molecular dynamics simulations / A. B. Dobroserdova, S. S. Kantorovich // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Mode of access <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.117>.

По теме диссертации зарегистрированы два программных комплекса:

1. А. Б. Добросердова, С. С. Канторович “Вычисление среднеквадратичных отклонений координат частиц в дипольных системах”. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017610760 от 18 января 2017 года, заявка № 2016661831 от 07 ноября 2016 года.

2. А. Б. Добросердова, С. С. Канторович “Вычисление среднеквадратичных отклонений координат частиц в системах мягких сфер”. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017610405 от 10 января 2017 года, заявка № 2016661878 от 07 ноября 2016 года.

Список литературы

1. Resler, E. L. Magnetocaloric power / E. L. Resler, R. Rosensweig // *AIAA Journal*. — 1964. — V. 2, N. 8. — P. 1418–1422.
2. Блум, Э. Я. Магнитные жидкости / Э. Я. Блум, М. М. Майоров, А. О. Цеберс. — Рига: Зинатне, 1989. — 396 с.
3. Anton, I. Application orientated researches on magnetic fluids / I. Anton, I. de Sabata, L. Vékás // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1990. — V. 85. — P. 219–226.
4. Lübbe, A. S. Clinical applications of magnetic drug targeting / A. S. Lübbe, C. Alexiou, C. Bergmann // *Journal of Surgical Research*. — 2001. — V. 95. — P. 200–206.
5. Nanoparticles of magnetic ferric oxides encapsulated with poly(D,L lactide-co-glycolide) and their applications to magnetic resonance imaging contrast agent / S.-J. Lee, J.-R. Jeong, S.-C. Shin et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2004. — V. 272. — P. 2432–2433.
6. Менделев, В. С. Магнитные свойства феррожидкостей с цепочечными агрегатами : физ.-мат. наук : 01.04.11 / Менделев Валентин Сергеевич. — Екатеринбург, 2009. — 136 с.
7. Ground state structures in ferrofluid monolayers / T. A. Prokopenko, V. A. Danilov, S. S. Kantorovich, C. Holm // *Physical Review E*. — 2009. — V. 80, N. 3. — P. 031404–1–031404–13.
8. Зубарев, А. Ю. К теории физических свойств магнитных жидкостей с цепочечными агрегатами / А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 1995. — Т. 107, N. 5. — С. 1534–1551.
9. Perrin, F. Brownian motion of an ellipsoid - I. Dielectric dispersion for ellipsoidal molecules / F. Perrin // *J. Phys. Radium*. — 1934. — V. 5, N. 10. — P. 497–511.
10. Ivanov, A. O. Chain Aggregate Structure and Magnetic Birefringence in Polydisperse Ferrofluids / A. O. Ivanov, S. S. Kantorovich // *Physical Review E*. — 2004. — V. 70, N. 2. — P. 021401–1–021401–10.
11. **E**xtensible **S**imulation **P**ackage for **R**esearch on **S**oft matter systems. — Mode of access <http://espressomd.org>.
12. Temperature-induced structural transitions in self-assembling magnetic nanocolloids / S. S. Kantorovich, A. O. Ivanov, L. Rovigatti et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — V. 17. — P. 16601–16608.
13. Controlling the self-assembly of magnetic nanoparticles by competing dipolar and isotropic particle interactions / M. Hod, C. Dobbrow, M. Vaidyanathan et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2014. — V. 436. — P. 83–89.