

## К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

*А. Ю. Зубарев\*, Л. Ю. Исакова*

*Уральский государственный университет им. А. М. Горького  
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 31 мая 2007 г.

Из экспериментов известно, что частицы магнитных жидкостей (феррожидкостей) под влиянием достаточно низких (но в районе комнатных) температур и внешнего магнитного поля могут конденсироваться в плотные объемные фазы. Известно также, что однородное внешнее магнитное поле стимулирует эту конденсацию, повышая ее пороговую температуру. Ранние теории этого явления трактовали его как классический фазовый переход газ–жидкость в системах одиночных частиц, взаимодействующих дипольным образом. Однако последующие исследования показали, что до наступления объемного фазового перехода частицы объединяются в цепочечные и, возможно, в топологически более сложные гетерогенные кластеры. В бесконечно сильном поле появление цепочек, по-видимому, блокирует наступление перехода типа газ–жидкость и конденсация магнитных частиц происходит скорее по сценарию перехода газ–твердое тело с широкой щелью между ветками бинадали. В представленной работе исследуются закономерности конденсации частиц в отсутствие внешнего поля. Анализ показал, что, несмотря на появление цепочек, в этом случае конденсация частиц может происходить по сценарию газ–жидкость с критической точкой на непрерывной бинадали. Следовательно, однородное магнитное поле может не только стимулировать конденсационный фазовый переход в системе магнитных частиц, но и качественно изменить его сценарий. Этот вывод приводит к вопросу о величине порогового магнитного поля, при которой возникает смена сценария фазового перехода.

PACS: 75.50.Mm, 64.70.Nd, 82.70.Dd

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости (феррожидкости) представляют собой коллоидные суспензии субдоменных магнитных частиц в несущей жидкой среде. Характерный размер частиц в феррожидкостях составляет 10–20 нм. Для предотвращения коагуляции частиц под действием дисперсионных сил Ван дер Ваальса они покрываются специальными слоями молекул поверхностно-активных веществ (известны также другие типы покрытий), частично или полностью экранирующими эти дисперсионные силы. Интерес исследователей и практиков к магнитным жидкостям объясняется уникальным сочетанием их гидродинамической текучести, типичной для обычных жидкостей, с высокой намагничиваемостью, сопоставимой с намагничиваемостью твердых магнетиков. С помощью внешнего магнитного поля фер-

рожидкости могут быть приведены в макроскопическое движение, их свободным поверхностям можно придавать разнообразную, хорошо контролируемую форму. Под действием поля физические (оптические, реологические и др.) свойства феррожидкостей обратимым образом меняются в очень широких, вплоть до нескольких порядков величины, диапазонах. Благодаря богатому набору физических свойств, находящихся все более широкое применение в современных наукоемких технологиях, магнитные жидкости прочно вошли в список так называемых умных материалов, под которыми понимают многофункциональные среды, перспективные с точки зрения высоких технологий. Хорошее введение в науку о феррожидкостях и обсуждение некоторых способов их практического использования можно найти в книгах [1]. Одной из наиболее интересных, с общенаучной и практической точек зрения, особенностей феррожидкостей является способность состав-

\*E-mail: Andrey.Zubarev@usu.ru

ляющих их частиц объединяться в различные внутренние гетерогенные структуры. Многочисленные компьютерные эксперименты (см., например, [2]) демонстрируют появление в этих системах линейно-цепочечных кластеров, состоящих из нескольких, максимум нескольких десятков частиц. В компьютерных симуляциях двумерных систем [3] наблюдались Y-образные вилки, состоящие из трех цепочек, соединенных трехчастичными узлами. Такие вилки также можно интерпретировать как результат присоединения сбоку одной из цепочек к другой. До последнего времени прямое экспериментальное наблюдение цепочек в феррожидкостях было невозможно, так как размеры частиц в этих системах (следовательно, толщина цепочек) много меньше длины волны видимого света. Однако недавно, благодаря специально созданной криогенной аппаратуре, возникла возможность электронного микроскопирования замороженных монослоев феррожидкостей, толщина которых практически равна диаметру частицы [4, 5]. Эти наблюдения подтвердили возникновение линейных и Y-образных кластеров, а также более сложных ветвистых агрегатов в системах дипольных частиц. Нужно только отметить, что из-за большой разницы энтропийных эффектов в двух- и трехмерных системах, использование результатов наблюдений двумерных монослоев для интерпретации структуры трехмерных систем требует большой осторожности.

Практически с самого начала исследования феррожидкостей была обнаружена способность составляющих их частиц конденсироваться в объемные плотные фазы [6]. Первые теории этого явления [7–10] трактовали его как классический переход газ–жидкость в системах одиночных, но взаимодействующих магнитных частиц. Несмотря на различие подходов, используемых в работах [7–10], они приводят к одинаковому качественному результату — дипольные частицы конденсируются как газ Ван дер Ваальса с критической точкой на бинадали; магнитное поле стимулирует этот фазовый переход, увеличивая его критическую температуру. Последний вывод подтверждается всеми известными экспериментами. Необходимо отметить, что, предсказываемый моделями [7, 8], переход второго рода феррожидкости в спонтанное магнитоупорядоченное состояние экспериментально не подтверждается и, скорее всего, является артефактом используемой в этих работах модели самосогласованного поля Вейсса.

Открытие цепочечных и других гетероструктур в макроскопически однородных системах диполь-

ных частиц (т. е. на стадии, предшествующей их объемному расслоению) заставляет пересмотреть сложившийся сценарий фазового перехода как конденсации одиночных магнитных частиц. В работе [11] была исследована возможность объемной конденсации частиц с учетом предшествующего образования цепочек. Расчеты были выполнены в приближении бесконечно сильного внешнего поля, ориентирующего цепочки вдоль своих силовых линий. Анализ показал, что в этом случае на графиках зависимости химического потенциала частиц от их концентрации петли Ван дер Ваальса не возникают, т. е. фазовый переход газ–жидкость в ансамбле цепочек дипольных частиц, скорее всего, невозможен. Это означает, что в сильных полях экспериментально наблюдаемая конденсация частиц, по-видимому, должна осуществляться по сценарию газ–твердое тело, когда разбавленный газ частиц конденсируется сразу в очень плотную твердую фазу. Физически этот результат вполне понятен. Дело в том, что, цепочки, выстроенные вдоль поля и обладающие параллельными магнитными моментами, при большей части их взаимного расположения отталкиваются. Притяжение между ними происходит только в довольно узком телесном угле с вершиной в полюсе одной из цепочек. Но, попав в этот конус и притягиваясь, цепочки, скорее, образуют новую цепочку, чем сильно анизотропную объемную фазу. Как уже упоминалось, эксперименты убедительно демонстрируют, что магнитное поле стимулирует фазовое расслоение феррожидкостей и никаких возвратных эффектов, когда внешнее поле блокировало бы этот переход, не наблюдалось. Поэтому в работах [12, 13] предложен сценарий конденсации частиц из газовой в очень плотную твердую фазу, минуя умеренно концентрированную жидкую фазу. В этой модели учитывается, что притяжение между параллельными цепочками возможно, когда они расположены очень близко, практически вплотную друг к другу, что и соответствует квазитвердому состоянию системы частиц. В соответствии с моделью [12, 13], на первом этапе фазообразования возникает термодинамически устойчивый ансамбль линейных цепочек. При понижении температуры наиболее длинные из цепей становятся неустойчивыми относительно их превращения в плотные компактные глобулы. Образующиеся в результате коллапса цепей очень плотные глобулы служат ядрами новой квазитвердой фазы, их эволюция ведет к конденсационному расслоению ансамбля магнитных частиц по принципу газ–твердое тело. В экспериментах [5] с двумерными слоями феррочастиц, помещенными в очень сильное поле, па-

параллельные плоскости слоя, этот вывод получил косвенное подтверждение — концентрация частиц в образующихся после фазового расслоения плотных полосах была близка к концентрации плотной упаковки, расположение же частиц в них было практически гексагональным.

Следует отметить, что среди специалистов по феррожидкостям активно дискутируется вопрос, достаточно ли одних дипольных сил для объемной конденсации частиц. Распространена точка зрения, что эта конденсация вызывается обязательно комбинацией магнитодипольных сил с центральным дисперсионным притяжением, не до конца экранированным поверхностными стабилизирующими слоями, а чистые дипольные силы могут приводить только к образованию квазиполимерных цепочек. Эта точка зрения высказывалась, например, в работах [14]. Однако расчеты [12] показывают, что линейное состояние кластера дипольных частиц выгоднее объемного состояния, только если число частиц в кластере меньше некоторого порогового числа. Для кластера, состоящего из достаточно большого числа частиц, объемное плотное состояние предпочтительней. Поэтому конденсация частиц под действием только дипольных сил представляется возможной. Компьютерные эксперименты [15, 16] подтверждают этот вывод.

Итак, в бесконечном поле преимущественное отталкивание параллельных цепочек на всех расстояниях, за исключением самых близких (соответствующих практически плотной упаковке частиц), по-видимому, блокирует фазовый переход типа газ–жидкость и приводит к переходу газ–квазитвердое тело в системах магнитных частиц. Однако при относительно слабых или нулевых полях соседние цепочки могут взаимно ориентироваться так, чтобы обеспечить притяжение между ними. При этом цепочки, расположенные по принципу бок о бок, могут иметь антипараллельную ориентацию магнитных моментов и, следовательно, притягиваться на расстояниях, существенно превышающих диаметр частицы. Следовательно, в отсутствие поля, в отличие от случая бесконечного поля, переход газ–жидкость с образованием умеренно плотной фазы коррелированных цепочек вполне вероятен. Действительно, в компьютерных экспериментах [15, 16], выполненных для нулевого поля, наблюдалась конденсация дипольных частиц именно по принципу газ–жидкость.

В работе [17] предложена модель конденсационного фазового перехода в системе магнитных частиц в отсутствие поля. Эта модель основана на пред-

ставлении о том, что по мере роста концентрации частиц увеличивается число  $Y$ -кластеров и других более разветвленных структур. Критическая точка перехода газ–жидкость в этой модели трактовалась как появление перколяционного сетчатого кластера, состоящего из цепочечных фрагментов. В принципе, такой сценарий по-видимому возможен, хотя и не подтвержден никакими наблюдениями. Кроме того, в работе [17] не учитывалось влияние объединения частиц в цепочки ни на их магнитное, ни на стерическое взаимодействие, что, на наш взгляд, физически некорректно. Модель фазового перехода в жидкости Штокмайера (в системе мягких сфер, взаимодействующих как центральным, так и дипольным образом), основанная на решеточной теории Флори–Хаггинса полимерных цепей, была предложена в работе [18]. В этой работе методы, развитые для полимеров, автоматически переносятся на системы дипольных частиц. Как и в работе [17], не учитывается специфика направленного дипольного взаимодействия магнитных частиц, а также влияние объединения частиц в цепочки на их эффективное магнитное и стерическое взаимодействия.

Интерес исследователей к фазовым переходам в магнитных жидкостях объясняется следующими причинами. Во-первых, необходимостью предсказывать пороговые (критические) для наступления этого явления значения температуры, внешнего поля и концентрации частиц с тем, чтобы прогнозировать физические свойства феррожидкостей. Во-вторых, фазовые переходы в магнитных жидкостях имеют ряд общих черт с превращениями в других сложных и полярных жидкостях. Поэтому анализ этих явлений в магнитных коллоидах может позволить установить общие их закономерности для широкого класса полярных сред и сложных жидкостей. Наконец, эти эффекты интересны с точки зрения общей теории фазовых переходов. В частности, фундаментально важным представляется вопрос об условиях существования критической точки на бинадали фазового перехода. Цель предлагаемой работы — теоретический анализ конденсационного фазового перехода в феррожидкости в отсутствие внешнего магнитного поля. Мы учитываем возможность появления цепочек на предпереходной стадии, а также специфику магнитного и стерического взаимодействий частиц, объединенных в цепочки.

## 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим систему одинаковых сферических магнитных частиц с магнитным моментом  $m$  и гид-

динамическим (с учетом поверхностного защитного слоя) диаметром  $d$  каждая. Считаем, что центральные дисперсионные силы полностью экранированы поверхностными слоями и частицы взаимодействуют как твердые магнитные шарики. Обозначим  $g_n$  число  $n$ -частичных цепочек в единице объема среды. Для максимального упрощения расчетов будем игнорировать возможность появления  $Y$ -образных и других ветвистых кластеров, обнаруженных в компьютерных моделях двумерных феррожидкостей [3, 15], а также в экспериментах с их монослоями [4]. Оправданием такого приближения является то, что в компьютерных экспериментах с трехмерными системами (см., например, работы [2]) ветвистые структуры не наблюдались, а потому условия их возникновения до сих пор не до конца ясны. Отметим, что ветвистые кластеры были обнаружены в экспериментах [4] с двумерными монослоями феррожидкостей, но, как уже отмечалось, перенос результатов наблюдений внутренних структур в двумерных системах на трехмерные аналоги требует большой осторожности из-за большой разности энтропий в двумерных и трехмерных средах.

Свободную энергию единичного объема среды можно представить в виде

$$F = kT \sum_{n=1}^{\infty} \left[ g_n \ln \frac{g_n v}{e} - g_n \ln Z_n + g_n W_n \right], \quad (1)$$

$$e = 2.72 \dots, \quad v = \frac{\pi d^3}{6}.$$

Первый член в квадратных скобках (1) соответствует энтропии идеального газа цепочек. Величина  $Z_n$  представляет собой статистический интеграл цепочки, обусловленный взаимодействием только частиц, входящих в ее состав, флуктуациями ориентаций их магнитных моментов и их положений в цепочке. Параметр  $W_n$  является безразмерной свободной энергией взаимодействия  $n$ -частичной цепочки с остальными цепочками рассматриваемой системы. Очевидно,  $W_n$  является функционалом от функции распределения  $g_n$  по числу частиц в цепочке. Объем частицы  $v$  выбран здесь в качестве фазового объема среды. Анализ показывает, что выбор конкретной величины фазового объема не влияет на последующие результаты; при выборе  $v$  в качестве этого объема несколько сокращаются вычисления.

Равновесное распределение цепочек по размерам определяется из условия минимума плотности свободной энергии  $F$  по отношению к функции  $g_n$  при выполнении очевидного условия нормировки

$$\sum_{n=1}^{\infty} n g_n = \frac{\varphi}{v}, \quad (2)$$

где  $\varphi$  — объемная доля частиц в системе,  $\varphi/v$  — их число в единице объема среды. Стандартная минимизация  $F$  по  $g_n$  при учете условия (2) приводит к следующему уравнению:

$$g_n = \frac{1}{v} \exp \left( \ln Z_n - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\delta}{\delta g_n} W_k g_k + \Lambda n \right). \quad (3)$$

Здесь  $\Lambda$  — неопределенный множитель Лагранжа, значок  $\delta$  означает вариационную производную. Чтобы найти  $\Lambda$ , нужно подставить (3) в условие нормировки (2), что ведет к уравнению относительно  $\Lambda$ . После того как это уравнение решено и функция распределения  $g_n$  определена, химический потенциал частиц  $\mu$  может быть найден из стандартного соотношения  $\mu = v \partial F / \partial \varphi$ . Фазовому переходу газ–жидкость в системе частиц соответствует появление петель Ван дер Ваальса на графиках зависимости  $\mu$  от  $\varphi$ .

### 3. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ИНТЕГРАЛ ЦЕПОЧКИ

Для того чтобы найти функцию распределения  $g_n$ , прежде всего нам необходимо рассчитать статистический интеграл цепочки  $Z_n$  и безразмерную энергию  $W_n$  ее взаимодействия с остальными цепочками. В этом разделе мы оценим  $Z_n$ . Статистический интеграл цепочки в трехмерной феррожидкости был оценен в работе [11] для предельных случаев нулевого и бесконечного полей в пренебрежении любым взаимодействием цепочек. В работе [19] эти результаты были обобщены на случай произвольного поля. Как показал анализ, расчет энергии  $W_n$  и функции распределения  $g_n$  в любом поле кроме бесконечного требует численных расчетов интегралов большой кратности (см. подробнее разд. 5 этой работы). Время расчета этих интегралов на современных персональных компьютерах очень большое (несколько недель), что делает нереалистичским последующий расчет свободной энергии  $F$  и химического потенциала  $\mu$ . Чтобы максимально сократить время расчетов, но сохранить физическое содержание задачи, рассмотрим двумерную модель феррожидкости, предполагая, что все цепочки находятся в одной плоскости, в этой же плоскости ориентируются магнитные моменты частиц. Количественные результаты двумерной модели, конечно, не могут полностью совпадать с результатами ее трехмерного аналога,

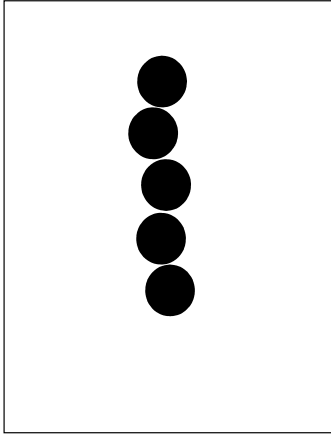


Рис. 1. Схематическое изображение цепочки

однако, как нам представляется, все физически значимые моменты трехмерной системы отражаются в двумерном приближении. По сути, изменение размерности системы приведет только к некоторой перенормировке средних энергий взаимодействия частиц в цепочке и цепочек друг с другом.

Переход к двумерному приближению требует некоторой модификации модели (1)–(3), записанной для трехмерной среды. Во-первых, вместо объемной концентрации частиц  $\varphi$  сейчас естественно использовать их поверхностную концентрацию  $\sigma = Ns/S$ , где  $N$  — полное число частиц в системе,  $S$  — площадь ее поверхности,  $s = \pi d^2/4$  — площадь максимального сечения частицы. Во-вторых, элементарный фазовый объем в формуле (1) сейчас будет удобнее принять равным площади сечения частицы  $s$ , а не ее объему  $v$ . В-третьих, в правой части (3) вместо  $\varphi/v$  сейчас должно фигурировать число частиц на единицу площади  $\sigma/s$ . Таким образом, математическая модель (1)–(3) сохраняет свой вид с заменой  $v$  на  $s$  и  $\varphi$  на  $\sigma$ . Необходимо подчеркнуть, что мы используем двумерное приближение исключительно для сокращения времени вычислений. Поэтому мы не будем учитывать возможность возникновения иных, кроме цепочечных, кластеров (колец, Y-вилки и более сложных структур), наблюдавшихся в двумерных слоях, но не зафиксированных в компьютерных моделях трехмерных систем.

Рассчитаем теперь статистический интеграл  $Z_n$ , соответствующий двумерной модели магнитной жидкости. Рассмотрим цепочку, состоящую из  $n$  частиц (рис. 1). Будем учитывать взаимодействие только между ближайшими соседними частицами в цепочке. В силу достаточно быстрой (как куб расстояния между частицами) сходимости

потенциала диполь-дипольного взаимодействия частиц, для линейных цепочек такое приближение представляется вполне оправданным [11, 14, 19–22]. В работе [20] учтено взаимодействие через одну частицу в цепочке, что приводит к относительно небольшим поправкам по сравнению с приближением ближайших соседей, но существенно усложняет вычисления. Компьютерный анализ [19, 22] подтверждает хорошую точность приближения ближайших соседей. Нужно также отметить, что в работе [4] результаты экспериментов интерпретировались в приближении ближайших соседей, что приводило к неплохому соответствию оценок и измерений.

В приближении ближайших соседей, учитывая, что  $s$  рассматривается в качестве элементарного фазового объема, статистический интеграл  $Z_n$  сейчас можно представить в виде

$$Z_n = \frac{1}{s^{n-1}} \times \int \exp(-U) d\mathbf{m}_2 \dots d\mathbf{m}_n d\mathbf{r}_{12} \dots d\mathbf{r}_{n-1,n}, \quad (4)$$

где

$$U = u_{12} + u_{23} + \dots + u_{n-1,n}.$$

Здесь  $u_{i-1,i}$  — безразмерная (отнесенная к  $kT$ ) энергия диполь-дипольного взаимодействия между  $(i-1)$ -й и  $i$ -й частицами в цепочке,  $\mathbf{m}_i$  — магнитный момент  $i$ -й частицы,  $\mathbf{r}_{i-1,i}$  — радиус-вектор, соединяющий центры  $(i-1)$ -й и  $i$ -й частиц.

Результаты теории цепочек дипольных частиц (см., например, [11, 14, 19–21]) позволяют факторизовать интеграл (4), представив его в следующем виде:

$$Z_n = Z_2^{n-1}, \quad (5)$$

$$Z_2 = \frac{1}{s} \int \exp(-u_{12}) d\mathbf{m}_2 d\mathbf{r}_{12}.$$

Безразмерная энергия диполь-дипольного взаимодействия двух частиц может быть записана так:

$$u_{12} = -\lambda \left( 3 \frac{(\nu_1 \xi)(\nu_2 \xi)}{\xi^5} - \frac{(\nu_1 \nu_2)}{\xi^3} \right), \quad (6)$$

где

$$\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{kT d^3}, \quad \nu_{1,2} = \frac{\mathbf{m}_{1,2}}{m}, \quad \xi = \frac{\mathbf{r}_{12}}{d}.$$

Безразмерная величина  $2\lambda$  является отношением максимальной по модулю энергии взаимодействия двух частиц к  $kT$ ,  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума. Проблема вычисления интеграла (5) состоит в том, что он расходится на верхнем бесконечном пределе интегрирования по  $\mathbf{r}_{12}$ . Физически это

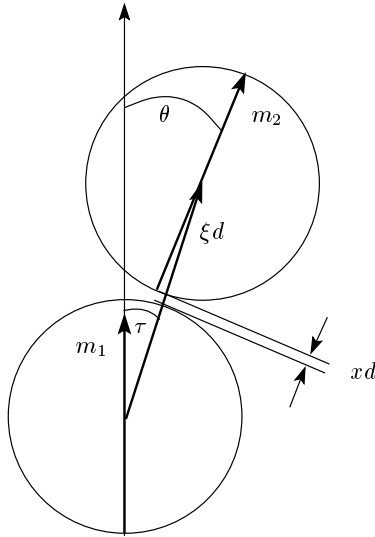


Рис. 2. Две ближайшие частицы в цепочке и используемая при расчетах  $Z_2$  система координат

понятно, так как интегрирование по бесконечному объему означает учет очень удаленных частиц, которые не могут рассматриваться как принадлежащие одной цепочке. Это вызывает необходимость обрезания интеграла в формуле (5) на каком-то верхнем пределе, что, в свою очередь, ведет к проблеме определения максимального расстояния  $\xi_{max}$  между частицами, когда они еще могут считаться принадлежащими одной цепочке. Безусловно, любой критерий определения пороговой дистанции  $\xi_{max}$  имеет произвольный характер. Чтобы избежать произвола с выбором этой величины, мы будем понимать под цепочкой линейный кластер, расстояние между поверхностями частиц в котором много меньше их размеров, а энергия связи между ними много больше  $kT$ . Такой взгляд на цепочку соответствует физическому представлению о ней как о кластере сильно коррелированных частиц, находящихся вблизи полюсов друг друга. В математическом отношении он позволяет для вычисления  $Z_2$  воспользоваться методом седловой точки, ранее использовавшимся в работах [11, 14, 19–21]. В соответствии с идеями этого метода, рассмотрим две частицы, фигурирующие в интеграле  $Z_2$  (рис. 2). Введем полярную систему координат с началом в центре первой из частиц этого дублета и полярной осью, направленной вдоль магнитного момента  $\mathbf{m}_1$  этой частицы. Обозначим  $\theta, \tau$  углы соответственно между векторами  $\mathbf{m}_2, \xi$  и полярной осью. В рамках рассматриваемой двумерной модели, в которой все три вектора  $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$  и  $\xi$  лежат в одной плоскости, выражение (6) можно переписать

так:

$$u_{12} = -\frac{\lambda}{\xi^3} (3 \cos(\tau) \cos(\theta - \tau) - \cos(\theta)). \quad (7)$$

Учтем теперь, что цепочки могут образовываться, только если безразмерный параметр их магнитного взаимодействия  $\lambda$  существенно больше единицы. В этом случае экспонента в формуле (6) имеет очень острый максимум вблизи точки  $\theta = \tau = 0, \xi = 1$ . Следуя основным идеям метода седловой точки, разложим потенциал  $u_{12}$  в формуле (7) в ряд по степеням  $\theta, \tau$  и  $x = \xi - 1$ . Предполагая эти величины малыми, что согласуется с представлением о цепочке, вместо (7) в старшем приближении разложения получаем

$$u_{12} = -2\lambda + \lambda \left( \frac{3}{2}\tau^2 + \frac{3}{2}(\theta - \tau)^2 - \frac{1}{2}\theta^2 + 6x \right). \quad (8)$$

Используя приближение (8) в интеграле (5), будем учитывать, что экспонента под знаком интеграла быстро стремится к нулю по мере увеличения  $\theta, \tau$  и  $x$ . Это позволяет распространить область интегрирования по углам  $\theta$  и  $\tau$  от  $-\infty$  до  $\infty$ , а по  $\xi$  — от 1 до  $\infty$ . В результате, в рамках используемых приближений

$$Z_2 = \frac{\exp(2\lambda)}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\theta d\tau \int_0^{\infty} (1+x) dx \times \exp \left( -\lambda \left( \frac{3}{2}\tau^2 + \frac{3}{2}(\theta - \tau)^2 - \frac{1}{2}\theta^2 + 6x \right) \right). \quad (9)$$

Интеграл (9) может быть вычислен аналитически. Пренебрегая  $\lambda^{-1}$  по сравнению с единицей, получаем

$$Z_2 = \frac{\exp(2\lambda)}{3\sqrt{3}\lambda^2}. \quad (10)$$

Использование метода седловой точки при вычислении  $Z_2$  имеет ясный физический смысл. В рамках этого подхода из интегрирования в формуле (5) исключаются ситуации, когда частицы очень удалены друг от друга или когда одна из частиц сильно отклонена от полюса ближайшей соседки. Исключение таких ситуаций полностью соответствует картине цепочки как линейного кластера сильно коррелированных частиц, находящихся вблизи полюсов друг друга. Вместе с тем, этот подход позволяет избежать произвола, связанного с выбором резких границ, определяющих цепочку.

Комбинируя (10) с первым выражением в (5), получаем оценку безразмерной собственной свободной энергии цепочки:

$$-\ln Z_n = -\varepsilon_*^{n-1}, \quad (11)$$

$$\varepsilon_* = \ln Z_2 = 2\lambda - \ln(3\sqrt{3}\lambda^2).$$

Параметр  $\varepsilon_*$  может рассматриваться как эффективная безразмерная энергия сцепления частиц в цепочке. Член  $2\lambda$  в выражении для  $\varepsilon_*$  соответствует основному состоянию цепочки как прямого стержнеобразного агрегата с параллельными моментами частиц. Второе, логарифмическое, слагаемое возникает из-за флуктуаций положений и ориентаций моментов частиц. Оно соответствует энтропии цепочки с обратным знаком.

#### 4. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ $W_n$ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕПОЧЕК

Оценим теперь безразмерную свободную энергию  $W_n$  взаимодействия цепочки с остальными цепочками. Для максимального упрощения вычислений в этом разделе пренебрежем флуктуационной гибкостью цепочек и будем моделировать их прямыми стержнеобразными агрегатами; магнитные моменты всех частиц в цепочке предполагаем выстроенными вдоль ее оси. В качестве первого приближения такое допущение выглядит оправданным, поскольку, как показывают расчеты (см. ниже, рис. 4), для реалистических значений параметров  $\lambda$  и  $\sigma$  характерная длина цепочки невелика, для коротких же цепей эффекты гибкости слабы.

Взаимодействие цепочек сводится к магнитному и стерическому взаимодействиям. Обозначив соответствующие части  $W_n$  как  $W_n^m$  и  $W_n^{st}$ , можно записать

$$W_n = W_n^m + W_n^{st}.$$

Рассмотрим обе части  $W_n$  по отдельности.

##### 4.1. Энергия $W_n^{st}$ стерического взаимодействия цепочек

Для максимального упрощения вычислений, как и в работе [11], будем моделировать  $n$ -частичную цепочку прямым сфероцилиндром диаметром  $d$  и длиной цилиндрической части  $d(n-1)$ . Такое приближение означает, что мы пренебрегаем деталями формы поверхности цепочек, связанной со сферичностью частиц. Если среднее расстояние между цепочками существенно больше диаметра частицы  $d$ , то пренебрежение деталями формы поверхности цепочки не может приводить к существенным ошибкам. Оценим вначале  $W_n^{st}$  в пределе малых концентраций  $\sigma$ . В этом случае можно ограничиться приближением второго вириального коэффициента, рассматривая

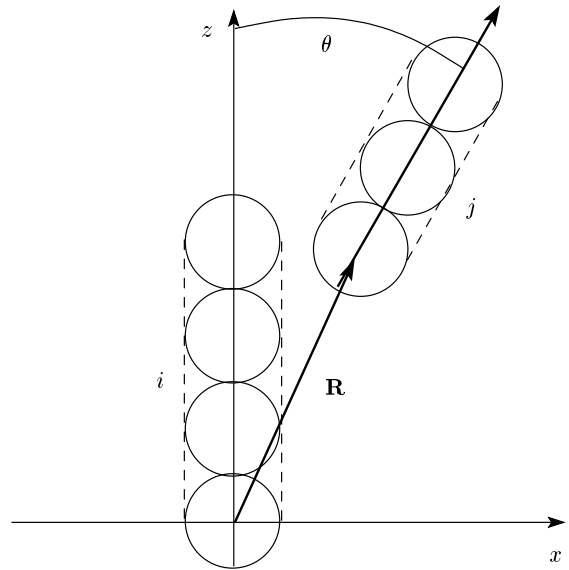


Рис. 3. Две взаимодействующие цепочки. Штриховые линии обозначают границы модельного сфероцилиндра

взаимодействие только двух сфероцилиндров, моделирующих цепочки (рис. 3). В рамках этого приближения безразмерную стерическую энергию  $W_n^{st}$  цепочки можно представить в виде

$$W_n^{st} = \sum_k w_{nk}^{st} g_k, \tag{12}$$

где  $w_{nk}^{st}$  — безразмерная энергия стерического взаимодействия  $n$  и  $k$ -частичных цепочек. Как известно из статистической физики, в рассматриваемой двумерной модели  $w_{nk}^{st}$  равно взаимной исключенной площади для двух цепочек (сфероцилиндров). Используя простые геометрические соображения теории Онзагера [23], находим исключенную площадь двух сфероцилиндров, оси которых отклонены друг от друга на угол  $\theta$ :

$$S_{nk}^{ex} = d^2 [2(n+k-2) + \pi + 2(n-1)(k-1)|\sin(\theta)|]. \tag{13}$$

Безразмерная свободная энергия  $w_{nk}^{st}$  равна среднему значению  $S_{nk}^{st}$  по всем углам  $\theta$ :

$$w_{nk}^{st} = 4 \int_0^{\pi/2} S_{nk}^{ex}(\theta) f(\theta) d\theta, \tag{14}$$

где  $f(\theta)$  — нормированная на единицу функция распределения по углу  $\theta$ . Хорошо известно, что при

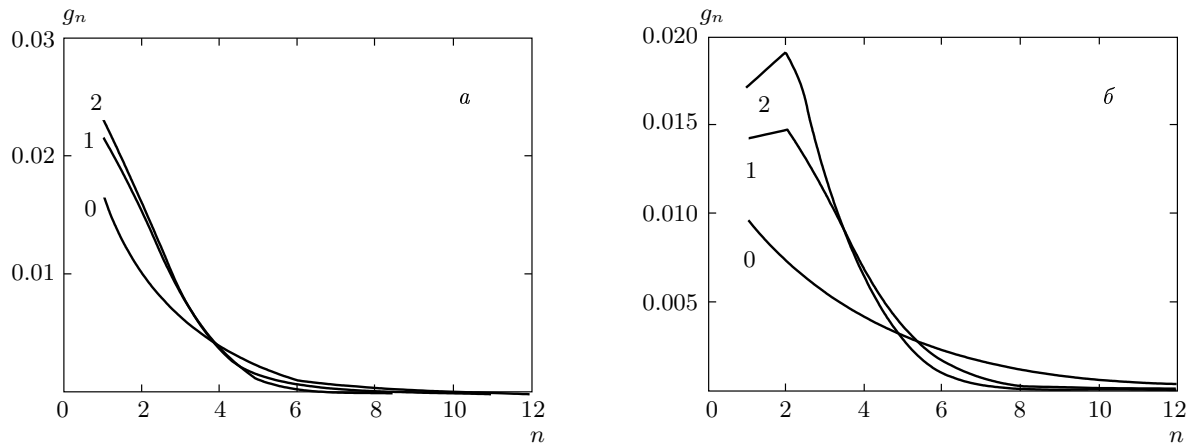


Рис. 4. Различные итерации (цифры у кривых) функции распределения  $g_n$ :  $a - \lambda = 4, \sigma = 0.1, b - \lambda = 4.5, \sigma = 0.14$

достаточно высоких концентрациях стержнеобразных частиц термодинамически более выгодным является их нематическое расположение. Поэтому величину стерической свободной энергии  $w_{nk}^{st}$  нужно определять согласованно с ориентационной функцией  $f(\theta)$ . Классический пример такого согласования дан в теории Онзагера [23]. Однако в нашем случае необходимо учитывать, что размеры цепочек не являются заранее заданными величинами. Если существование длинных цепочек будет термодинамически невыгодным, то они станут разрушаться и их концентрация будет очень мала. Ни в одном из компьютерных и лабораторных экспериментов с системами дипольных частиц не было отмечено спонтанного (без внешнего поля) возникновения нематического порядка в ансамбле цепочек. Поэтому, учитывая известные результаты экспериментов, будем без дополнительных исследований считать ориентационное распределение цепочек изотропным. Очевидно, в этом случае  $f(\theta) = 1/2\pi$ . Используя это значение ориентационной функции распределения в формуле (14), после элементарного интегрирования получаем

$$w_{nk}^{st} = d^2 \left[ 2(n+k-2) + \pi + \frac{4}{\pi}(n-1)(k-1) \right]. \quad (15)$$

Подставляя (15) в (12), приходим к оценке  $W_n^{st}$  для разбавленных систем. Однако хорошо известно, что приближение второго вириального коэффициента по стерическому взаимодействию недостаточно для описания перехода газ–жидкость. Учет же более высоких, чем парные, взаимодействий в системе вытянутых частиц (цепочек), тем более имеющих разные размеры, ведет к очень громоздким

до сих пор не преодоленным вычислениям. Насколько нам известно, строгие результаты не получены даже для третьего, не говоря уже о дальнейших вириальных коэффициентах стерического взаимодействия стержнеобразных частиц. Здесь, как и в работе [11], чтобы получить оценки энергии стерического взаимодействия стержнеобразной цепочки с остальными цепочками, воспользуемся основными идеями теории Парсонса [24], в соответствии с которой эту энергию представим в виде

$$W_n^{st} = \sum_k W_{nk}^{st} g_k, \quad W_{nk}^{st} = w_{nk}^{st} J(\sigma), \quad (16)$$

отличающемся от (12), (15) только множителем  $J(\sigma)$ . В рамках этого подхода вся информация о геометрии и законе взаимной ориентации частиц содержится в исключенном объеме  $w_{nk}^{st}$  двух цепочек, т. е. в приближении второго вириального коэффициента. Эффекты, связанные с повышением концентрации, учитываются множителем  $J(\sigma)$ . Отметим, что такой подход был с успехом использован в работе [25] для описания фазовых переходов в жидкокристаллических полимерах.

Поскольку в рамках приближения Парсонса функция  $J(\sigma)$  не зависит от формы частиц, ее можно выбрать так, чтобы для простейшей системы одиночных сферических частиц ( $n, k = 1$ ) энергия  $W_{11}^{st}$  совпадала бы с каким-либо хорошо апробированным приближением. Для трехмерных систем таким приближением может быть хорошо известная аппроксимация Карнагана–Старлинга. Для рассматриваемой двумерной модели воспользуемся уравнением состояния системы твердых



дисков, полученным в работе [26] (см. также [27]) методом аппроксимант Паде. Это уравнение хорошо согласуется с численными экспериментами вплоть до высоких значений  $\sigma$ . Уравнение [26] может быть записано в виде (мы сохраняем обозначения работы [27])

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + b\rho \frac{1 - 0.197b\rho + 0.00652(b\rho)^2}{1 - 0.99b\rho + 0.24(b\rho)^2}. \quad (17)$$

Здесь  $p$  — осмотическое давление газа частиц,  $N$  и  $V$  — полное число частиц в системе и ее объем,  $b = \pi d^2/2 = 2s$ ,  $\rho = \sigma/s$  — число частиц на единицу площади слоя. Таким образом,  $b\rho = 2\sigma$ .

Обозначим

$$G(\sigma) = \int_0^\sigma \left( \frac{pV}{NkT} - 1 \right) \sigma^{-1} d\sigma. \quad (18)$$

Из простых соображений статистической физики следует, что  $G(\rho)$  представляет собой часть свободной энергии газа частиц, соответствующую их стericкому взаимодействию, приходящуюся на одну частицу. В рамках приближения Парсонса можно записать

$$G(\sigma) = \frac{1}{2} w_{11}^{st} J(\sigma) \frac{\sigma}{s}. \quad (19)$$

Параметр  $w_{11}^{st}$  представляет собой исключенный объем для двух твердых дисков. Очевидно  $w_{11}^{st} = \pi d^2$ . Используя формулу (19), определяем множитель  $J(\sigma)$ :

$$J(\sigma) = \frac{1}{2\sigma} G(\sigma). \quad (20)$$

Комбинируя (17)–(20), окончательно получаем

$$J(\sigma) = \frac{1}{2\sigma} [0.14473096277117741632\sigma + 0.28048214504942230690 \times (\ln(5 - 9.78703\sigma + 4.78930\sigma^2) + 5 \ln(10)) + 5701.7144306317874675 + 3633.7312013678578897 \times \arctg(1447.6668278735116842\sigma - 1479.1680072664998078)]. \quad (21)$$

Числа в выражении (21) несколько громоздки, но они обеспечивают правильный результат  $J(\sigma) \rightarrow 1$  при  $\sigma \rightarrow 0$ .

Подставляя (21) в (16), приходим к оценке  $W_n^{st}$  в приближении Парсонса. К сожалению, мы не знаем

надежных результатов экспериментов или компьютерного моделирования, с которыми можно было бы сравнить оценку (16), (21) чтобы проверить ее количественную точность. Мы сравнили результаты расчетов зависимости давления газа одинаковых стержней от их концентрации, следующую из формул (16), (21), с аналитическими и компьютерными результатами моделей [28]. Во всех исследованных случаях разность между нашими результатами и результатами этих работ не превышала нескольких процентов. Это дает основания надеяться, что и для системы полидисперсных стержней выбранный подход не ведет к серьезным ошибкам.

#### 4.2. Энергия $W_n^m$ магнитного взаимодействия цепочек

Энергию магнитного взаимодействия цепочек будем рассчитывать в приближении второго вириального коэффициента. Как правило, такое приближение для энергии притяжения оказывается достаточным для описания переходов газ–жидкость (см., например, [29]). Обозначим  $W_{nk}^m$  отнесенную к  $kT$  свободную энергию магнитного взаимодействия  $n$ - и  $k$ -частичных цепочек. В рамках приближения второго вириального коэффициента эта энергия может быть представлена в виде

$$W_{nk}^m = \int (\exp(-U_{nk}(\mathbf{R}, \theta)) - 1) f(\theta) d\mathbf{R} d\theta. \quad (22)$$

Здесь  $\mathbf{R}$  — радиус-вектор, соединяющий начальные частицы в этих цепочках,  $\theta$  — угол между их магнитными моментами,  $f(\theta)$  — нормированная на единицу функция взаимной ориентации цепочек,  $U_{n,k}$  — безразмерный потенциал магнитного взаимодействия  $n$ - и  $k$ -частичных цепочек. По соображениям, изложенным в предыдущем разделе, считаем нашу систему макроскопически изотропной, поэтому полагаем  $f = 1/2\pi$ . В модели цепочек как прямых стержней потенциал  $u_{nk}$  может быть представлен в виде

$$U_{nk} = - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (2 \cos(\theta)(z_i - z_j)^2 - \cos(\theta)(x_i - x_j)^2 + 3 \sin(\theta)(z_i - z_j)(x_i - x_j)) \times ((x_i - x_j)^2 + (z_i - z_j)^2)^{-5/2}. \quad (23)$$

Здесь  $i$  и  $j$  — номера частиц в цепочках,  $x_{i,j}, z_{i,j}$  — безразмерные, отнесенные к диаметру частицы  $d$ , координаты соответствующих частиц в декартовой системе координат, в которой ось  $z$  направлена вдоль

оси  $n$ -частичной цепочки (рис. 3). Обозначив  $x, z$  безразмерные координаты вектора  $\mathbf{R}$ , легко получить

$$x_i = 0, \quad z_i = i - 1, \quad x_j = x + (j - 1) \sin(\theta),$$

$$z_j = z + (j - 1) \cos(\theta).$$

В соотношениях (22), (23) суммируются потенциалы взаимодействия каждой частицы одной из цепочек со всеми частицами другой в предположении, что центры частиц каждой из цепочек находятся на оси цепочки, моменты же частиц направлены вдоль этой прямой. Рассчитать аналитически интеграл в формуле (22) не удастся. При компьютерных расчетах требуется вначале выполнить двойное суммирование в формуле (23), затем вычислить тройной интеграл по  $x, y$  и  $\theta$  в (22), далее, при определении функции  $g_n$  в (3), провести суммирование по  $k$ , а при вычислении  $F$  в (1) — суммирование по  $n$ . На современных персональных компьютерах такие расчеты требуют очень большого времени. Именно поэтому мы используем здесь двумерную модель феррожидкости, так как в трехмерном случае кратность интеграла в формуле (22) возрастает, вместо трехмерного он становится пятимерным и время расчета функции распределения  $g_n$  и свободной энергии  $F$  становится нереалистически большим.

Чтобы сократить время вычислений при сохранении общей физической картины взаимодействия цепочек, разложим экспоненту в формуле (22) в ряд по степеням  $U_{nk}$  и ограничимся квадратичным приближением. Расчеты показывают, что интеграл (22) от первой степени  $U_{nk}$  равен нулю. Поэтому в рамках сделанных приближений получаем

$$W_{nk}^m = -d^2 \lambda^2 \omega_{nk}, \quad (24)$$

$$\omega_{nk} = \frac{1}{4\pi} \int \left( \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (2 \cos(\theta)(z_i - z_j)^2 - \cos(\theta)(x_i - x_j)^2 + 3 \sin(\theta)(z_i - z_j)(x_i - x_j)) \times \right. \\ \left. \times ((x_i - x_j)^2 + (z_i - z_j)^2)^{-5/2} \right)^2 dx dz d\theta.$$

Интегрирование в формуле (24) нужно проводить так, чтобы избежать пересечения цепочек. В Приложении II даны формулы расчета интеграла в формуле (24) с учетом условия непересечения цепочек, а также таблица значений интегралов  $\omega_{nk}$  для  $n, k \leq 15$ . Вычисления показывают, что для реалистических значений параметров системы концентрация цепочек с числом частиц больше десяти крайне мала (см. рис. 4), поэтому вычисления  $\omega_{nk}$  с  $n$  или

$k$  большими пятнадцать не имеют практического смысла. Отметим, что время расчета трехкратного интеграла  $\omega_{15,15}$  в пакете MatCad 2001 на PC класса Pentium IV составляло несколько дней. Расчеты аналогичных пятикратных интегралов для трехмерной модели были бы, как минимум, в несколько раз дольше.

В рамках выбранных здесь приближений часть безразмерной свободной энергии системы, соответствующая взаимодействию цепочек, может быть записана в виде

$$\sum_n W_n g_n = \frac{1}{2} \sum_{n,k} W_{nk} g_n g_k, \quad (25)$$

$$W_{nk} = W_{nk}^{st} + W_{nk}^m,$$

$$W_{nk}^{st} = d^2 \left( n + k - 2 + \pi + \frac{4}{\pi} (n - 1)(k - 1) \right) J(\sigma),$$

$$W_{nk}^m = -\frac{d^2}{2} \lambda^2 \omega_{nk},$$

причем множитель  $J$  определен в уравнении (21), а параметры  $\omega_{nk}$  даны в таблице.

### 5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕПОЧЕК ПО ЧИСЛУ ЧАСТИЦ В НИХ

В рамках принятых приближений и используемой двумерной модели, учитывая оценку (11), соотношение (3) можно переписать в виде

$$g_n = \frac{1}{s} X^n \exp \left( -\varepsilon_* - \delta \sum_k \frac{W_k g_k}{\delta g_n} \right), \quad (26)$$

$$X = \exp(\varepsilon_* + \Lambda), \quad \varepsilon_* = 2\lambda - \ln(3\sqrt{3}\lambda^2).$$

Параметр  $\varepsilon_*$  — эффективная безразмерная свободная энергия взаимодействия ближайших частиц в цепочке с учетом тепловых флуктуаций. Множитель  $X$  может рассматриваться как перенормированный множитель Лагранжа. Используя формулу (25), легко получаем

$$g_n = \frac{1}{s} X^n \exp \left( -\varepsilon_* - \sum_k W_{nk} g_k \right). \quad (27)$$

Чтобы найти неопределенный множитель  $X$ , нужно подставить равенство (27) в балансовое соотношение, аналогичное (2), но записанное для двумерной модели:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n g_n = \frac{\sigma}{s}. \quad (28)$$

Численные значения параметра  $\omega_{nk}$  магнитного взаимодействия  $n$ - и  $k$ -частичных цепочек

$k/n$	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.982	1.563	1.831	1.964	2.035	2.081	2.108	2.127
2	1.563	2.744	3.403	3.772	3.987	4.12	4.207	4.266
3	1.831	3.403	4.401	5.021	5.405	5.651	5.815	5.928
4	1.965	3.772	5.021	5.87	6.435	6.809	7.062	7.239
5	2.038	3.978	5.405	6.435	7.171	7.683	8.038	8.288
6	2.081	4.12	5.651	6.809	7.683	8.331	8.797	9.13
7	2.108	4.207	5.815	7.062	8.038	8.797	8.374	9.8
8	2.127	4.266	5.928	7.239	8.288	9.13	9.8	10.32
9	2.14	4.308	6.009	7.367	8.47	9.373	10.113	10.712
10	2.15	4.338	6.069	7.462	8.605	9.554	10.346	11
11	2.157	4.361	6.114	7.534	8.709	9.693	10.524	11.229
12	2.163	4.379	6.149	7.591	8.79	9.801	10.664	11.403
13	2.168	4.393	6.176	7.635	8.854	9.887	10.774	11.541
14	2.172	4.404	6.198	7.671	8.905	9.957	10.864	11.653
15	2.175	4.414	6.217	7.7	8.948	10.014	10.937	11.744

$k/n$	9	10	11	12	13	14	15
1	2.14	2.15	2.157	2.163	2.168	2.172	2.175
2	4.308	4.338	4.361	4.379	4.393	4.404	4.414
3	6.009	6.069	6.114	6.149	6.176	6.198	6.217
4	7.367	7.462	7.534	7.591	7.635	7.671	7.7
5	8.47	8.605	8.709	8.79	8.854	8.905	8.948
6	9.373	9.554	9.693	9.801	9.887	9.957	10.014
7	10.113	10.346	10.524	10.664	10.774	10.864	10.937
8	10.712	11.006	11.229	11.403	11.541	11.653	11.744
9	11.186	11.548	11.824	12.038	12.207	12.343	12.450
10	11.548	11.983	12.32	12.58	12.784	12.947	13.08
11	11.824	12.32	12.721	13.05	13.281	13.476	13.632
12	12.038	12.58	12.721	13.4	13.7	13.93	14
13	12.207	12.784	13.281	13.7	14.05	14.428	14.549
14	12.343	12.947	13.476	13.93	13.328	14.65	14.917
15	12.450	13.08	13.632	14	14.549	14.917	15.223

Подставляя (27) в (28), приходим к уравнению интегрального типа относительно  $g_n$  или, что то же самое, относительно  $X$ . Такие уравнения не могут быть решены строго. Обычно их решают методом итераций. В качестве первой итерации  $g_n^0$  выбираем приближение, соответствующее пренебрежению вза-

имодействием цепочек. Получаем

$$g_n^0 = \frac{1}{s} X_0^n \exp(-\varepsilon_*). \tag{29}$$

Подставляя (29) в (28), после несложных вычис-

лений (см., например, [21]) получаем

$$X_0 = \frac{1 + 2\sigma \exp(\varepsilon_*) - \sqrt{1 + 4\sigma \exp(\varepsilon_*)}}{2\sigma \exp(\varepsilon_*)}. \quad (30)$$

В качестве первой итерации  $g_n^1$  выберем функцию распределения (27), используя в правой части под знаком экспоненты приближение  $g_n^0$ :

$$g_n^1 = \frac{1}{s} X_1^n \exp\left(-\varepsilon_* - \sum_k W_{nk} g_k^0\right). \quad (31)$$

Чтобы найти множитель  $X_1$ , подставляем (31) в уравнение нормировки (28), что ведет к трансцендентному уравнению относительно  $X_1$ . Аналитического решения такое уравнение не имеет, но оно может быть решено численно. Для численного решения в суммах (28) и (31) по  $n$  и  $k$  вместо бесконечности нужно использовать какое-то конечное число  $N_{max}$ . Очевидно, это число должно быть таким, чтобы доля частиц  $ng_n^1$ , собранных в цепочки с числом частиц большим  $N_{max}$ , была бы ничтожно мала. Мы выбрали  $N_{max} = 15$ . Обоснование такого выбора обосновывается ниже.

Вторая итерация функции распределения выбирается так:

$$g_n^2 = \frac{1}{s} X_2^n \exp\left(-\varepsilon_* - \sum_k W_{nk} g_k^1\right). \quad (32)$$

Параметр  $X_2$  снова определяется подстановкой (32) в (28). При численном решении уравнения относительно  $X_2$  мы опять заменяли бесконечность в верхнем пределе суммирования на  $N_{max} = 15$ . Эта итерационная процедура может быть продолжена. Необходимо только иметь в виду, что при переходе к новой итерации время расчетов сильно увеличивается. Наши вычисления показали, что третья итерация  $g_n^3$  функции распределения практически совпадает со второй  $g_n^2$ . Поэтому в дальнейшем ограничиваемся вторым приближением  $g_n^2$ .

На рис. 4 показаны результаты расчетов функции  $g_n$  в приближениях (29), (31) и (32). Если концентрация  $\sigma$  мала, то во всех трех приближениях  $g_n$  монотонно убывает при увеличении числа  $n$  частиц в цепочке. При достаточно больших  $\sigma$  и  $\lambda$  на графиках первой и второй итераций появляются максимумы, которые могут быть объяснены особенностями магнитного взаимодействия между дублетами частиц. Нужно признать, что появление подобных максимумов не было замечено в экспериментах [4] с плоскими монослоями феррожидкостей, хотя

тенденция к появлению максимумов у функций распределения при  $n = 2, 3$  (появление прогибов вверх) у образцов с высокими значениями  $\sigma$  и  $\lambda$  вполне заметна. Это свидетельствует о том, что наша модель, по крайней мере качественно, соответствует экспериментальной ситуации, однако количественно завышает влияние межцепочечных взаимодействий. Действительно, для максимального сокращения времени расчетов мы, во-первых, пренебрегли флуктуациями моментов частиц в направлении перпендикулярном плоскости слоя, а при расчете энергии взаимодействия цепочек пренебрегали эффектами флуктуации их формы и направлений моментов частиц. Очевидно, эти приближения приводят к оценке сверху степени коррелированности частиц в цепочке и величины энергии их взаимодействия. Во-вторых, в нашей модели мы не учитывали возможности появления замкнутых колец,  $Y$ -подобных «вилки» и других более сложных ветвистых кластеров, наблюдавшихся в экспериментах [4]. Появление таких кластеров, очевидно, уменьшает концентрацию цепочек в среде и, таким образом, эффективно ослабляет их взаимодействие. В оправдание выбора приближения, игнорирующего другие гетерокластеры помимо цепочек, кроме стремления к максимальной простоте модели, можно заметить, что в компьютерных моделях трехмерных систем сферических частиц наблюдались только цепочечные кластеры, агрегатов же с иной топологической структурой замечено не было. Видимо, в трехмерном случае их появление ведет к слишком большим энтропийным потерям. Цель же нашей работы — на примере простейшей двумерной модели понять основные закономерности фазовых переходов в реальных трехмерных образцах феррожидкостей.

На рис. 4 при больших  $n$  функции  $g_n^1$  и  $g_n^2$  меньше чем  $g_n^0$ , а при малых  $n$  — больше. Это означает, что взаимодействие цепочек друг с другом ведет к сокращению характерной длины цепочек. Подобная же тенденция отмечалась в модели [30] для предела бесконечно сильного поля. На рис. 5 показаны результаты наших расчетов в итерации  $g_n^2$  и измерений [4] вероятности  $P_n = g_n / \sum_n g_n$  того, что цепочка состоит из  $n$  частиц. Несмотря на количественное различие, и модель, и эксперименты демонстрируют качественно одинаковое отклонение от экспоненциальной зависимости  $P_n(n)$ , характерной для приближения невзаимодействующих цепочек.

Большой интерес представляет среднее число

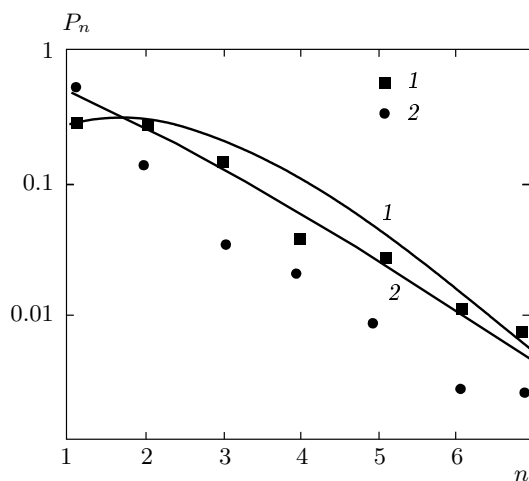


Рис. 5. Результаты расчетов (линии) и экспериментов [4] (точки) вероятности  $P_n$  того, что цепочка состоит из  $n$  частиц:  $\lambda = 4.5$ , 1 —  $\sigma = 0.14$ , 2 —  $\sigma = 0.03$

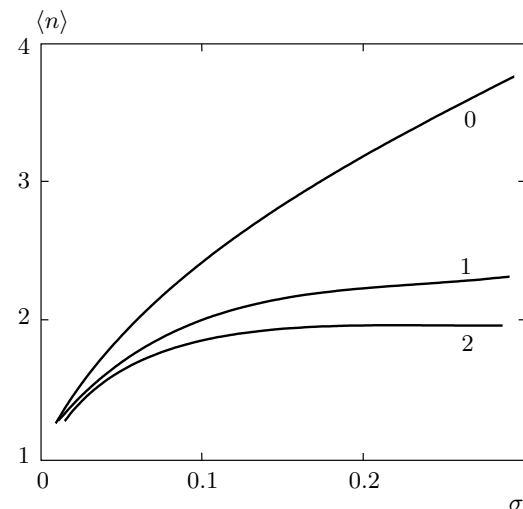


Рис. 6. Зависимость средней длины цепочки  $\langle n \rangle$  от поверхностной концентрации частиц  $\sigma$ , вычисленная при различных итерациях функции распределения  $g_n$  (цифры у кривых)

частиц в цепочке, равное

$$\langle n \rangle = \frac{\sigma}{s \sum_n g_n}. \tag{33}$$

Результаты расчетов  $\langle n \rangle$  как функции концентрации  $\sigma$  приведены на рис. 6. Эти результаты показывают, что учет взаимодействия цепочек действительно ведет к сокращению их характерных размеров, причем в приближении  $g_n^2$  наблюдается дости-

жение функцией  $\langle n \rangle(\sigma)$  значения насыщения. Насыщение средней длины цепочки с ростом концентрации частиц было обнаружено в компьютерных экспериментах [31], но до сих пор теоретически объяснено не было. Сокращение средней длины цепочек вследствие их взаимодействия для случая бесконечного поля предсказывалось моделью [30], но в рамках этой модели нам не удалось достичь насыщения ни в какой из итераций вычисления функции распределения  $g_n$ . Поэтому можно сделать вывод о том, что в очень сильных полях тенденция к образованию и росту цепочек доминирует над сокращающими цепочки эффектами взаимодействия между ними. В отсутствие же поля и, следовательно, в слабых полях, тенденция к росту цепочек слабее и эффекты межцепочечного взаимодействия оказываются достаточно сильными, чтобы остановить рост длины цепочек при увеличении концентрации частиц. Для понимания различия эффектов межцепочечного взаимодействия в слабых и в сильных полях полезно отметить, что, как показывает анализ, магнитное взаимодействие цепочек в обоих случаях стремится сократить их длину. Стерические же эффекты, вызванные невозможностью пересечения цепочек, в случае очень сильных полей, когда цепочки выстроены параллельно полю, за счет уменьшения исключенного объема при объединении частиц в цепочку, делают их рост термодинамически выгодным, ослабляя тем самым сокращающий эффект магнитного взаимодействия. В отсутствие же поля, при изотропной ориентации цепочек, их рост увеличивает исключенный объем, следовательно, с этой точки зрения, термодинамически невыгоден. Поэтому без поля стерические взаимодействия усиливают сокращающий эффект магнитного взаимодействия.

### 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

В рамках используемых приближений для двумерной модели плотность свободной энергии (1) может быть переписана в виде

$$F = kT \left[ \sum_n g_n \ln \frac{g_n s}{e} - g_n \varepsilon_* (n - 1) + \frac{1}{2} g_n \sum_k W_{nk} g_k \right]. \tag{34}$$

Безразмерный параметр  $\varepsilon_*$  взаимодействия частиц в цепочке оценен в формуле (11), а безразмерная энергия взаимодействия цепочек — в (25).

Химический потенциал  $\mu$  частицы в рассматриваемой фазе феррожидкости по определению равен

$$\mu = s \frac{\partial F}{\partial \sigma}. \quad (35)$$

Осмотическое давление  $p$  двумерного газа частиц может быть вычислено так:

$$p = \frac{\sigma \mu - F s}{s d}. \quad (36)$$

На рис. 7 приведены результаты расчетов химического потенциала  $\mu$  как функции концентрации  $\sigma$  для двух различных значений  $\lambda$ , полученные в нулевой, первой и второй итерациях функции распределения  $g_n$ . Как видно, химический потенциал, рассчитанный при помощи нулевой итерации  $g_n^0$ , монотонно возрастает с концентрацией  $\sigma$ . Этот результат был получен для всех исследованных значений  $\lambda$ . Вместе с тем, на графиках потенциала  $\mu$ , вычисленного на функциях  $g_n^1$  и  $g_n^2$ , при достаточно больших  $\lambda$  появляются петли Ван дер Ваальса, что свидетельствует о возможности наступления фазового перехода газ–жидкость. Оценки дают следующие значения для критических параметров среды:  $\lambda_c \approx 2.85$ ,  $\sigma_c \approx 0.18$ .

В модели [11] феррожидкости с цепочками в бесконечном поле химический потенциал частиц монотонно возрастает с их концентрацией при всех значениях  $\lambda$  и всех итерациях вычисления функции распределения  $g_n$ . Это говорит о том, что в очень сильных полях конденсация частиц в плотные фазы происходит, скорее всего, по сценарию перехода газ–твердое тело без критической точки на бинодали. Физические причины такого механизма конденсации обсуждены во Введении.

Необходимо отметить, что использование эвристического приближения Парсонса (16) для расчета свободной энергии стерического взаимодействия цепочек не влияет на основные выводы этой работы. В приближении (12)–(14) второго вириального коэффициента для энергии стерического взаимодействия также получается насыщение длины цепочек с концентрацией частиц, а на графиках зависимости химического потенциала  $\mu$  частиц от их концентрации  $\sigma$  вместо точки перегиба (критической точки) и петель Ван дер Ваальса появляются максимумы. Это обстоятельство является общим для теории фазовых переходов — после возникновения максимумов на графиках химических потенциалов (осмотических давлений) как функций от концентрации частиц второе вириальное приближение по стерическому взаимодействию не способно обеспечить рост этих термодинамических характеристик

при высоких плотностях среды. Однако появление в этом приближении максимума функции  $\mu(\theta)$  является бесспорным признаком появления точки перегиба (критической точки), а также петли Ван дер Ваальса в приближении, учитывающем многочастичные (многоцепочечные) взаимодействия. Приближение Парсонса является одним из возможных способов учета таких взаимодействий.

## 7. ВЫВОДЫ

Мы исследовали фазовый переход газ–жидкость в магнитной жидкости, состоящей из одинаковых сферических частиц с постоянными магнитными моментами в отсутствие внешнего магнитного поля. Предполагалось, что центральные дисперсионные взаимодействия между частицами полностью экранированы поверхностными слоями. Учитывалась возможность объединения частиц в линейно-цепочечные агрегаты, а также специфика магнитного и стерического взаимодействий частиц после образования цепочек.

Анализ, выполненный в рамках простейшей двумерной модели, показывает, что в отсутствие внешнего магнитного поля взаимодействие цепочек друг с другом сокращает их длину и даже приводит к насыщению средней длины цепочки как функции концентрации частиц. Это насыщение ранее было обнаружено в компьютерных экспериментах, но не было объяснено теоретически. При достаточно больших, но реалистических значениях энергии дипольного взаимодействия частиц на графиках зависимости химического потенциала частиц от их концентрации появляются петли Ван дер Ваальса. Следовательно, во-первых, дипольные силы, даже в отсутствие центральных дисперсионных сил, способны вызывать не только образование линейных цепочек, но и фазовую конденсацию частиц. Во-вторых, эта конденсация должна происходить по сценарию перехода газ–жидкость с критической точкой на непрерывной бинодали. Вывод о возможности конденсационного фазового перехода в ансамбле твердых частиц, взаимодействующих только дипольным образом, без центрального притяжения, расходится с утверждениями моделей [14], где сделан вывод о возможности только цепочечной «полимеризации» дипольных частиц, но подтверждается компьютерными экспериментами [15, 16].

Проведенные ранее исследования [11] в рамках аналогичной модели, но для противоположного предельного случая бесконечного поля, продемонстри-

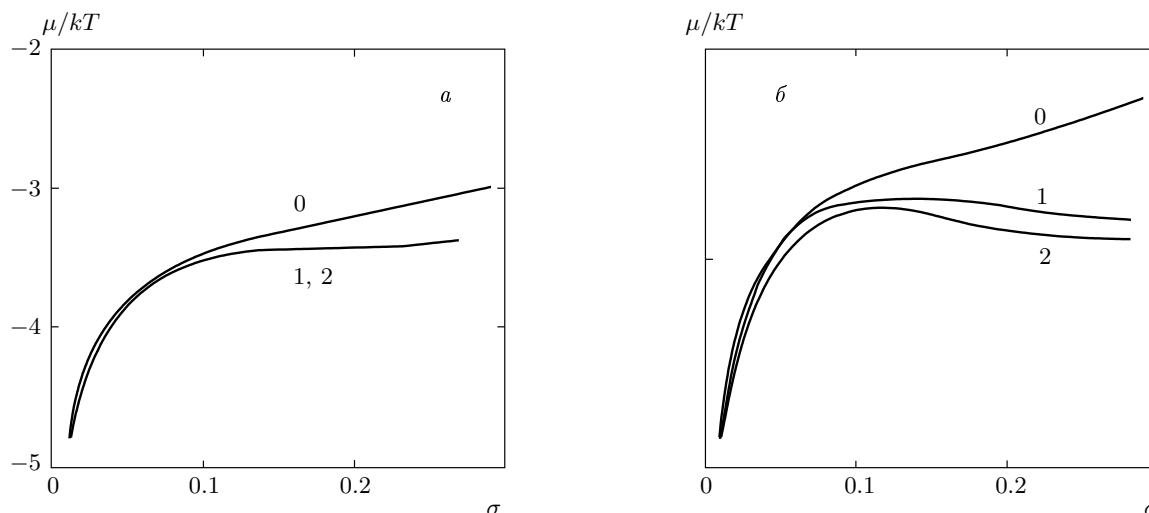


Рис. 7. Химический потенциал  $\mu$  частиц как функция их поверхностной концентрации  $\sigma$  при  $\lambda = 2.75$  (а) и  $\lambda = 3$  (б)

ровали монотонный рост средней длины цепочки, а также химического потенциала частиц с их концентрацией для всех разумных значений энергии магнитного межчастичного взаимодействия. Это указывает на невозможность конденсации магнитных частиц по принципу газ–жидкость в очень сильных полях. Физической причиной блокирования фазового перехода газ–жидкость в сильном поле является появление цепочечных агрегатов и их отталкивание при параллельном расположении вдоль поля. По-видимому, в очень сильных полях конденсация цепочек приводит сразу к появлению очень плотных квазитвердых фаз, минуя стадию умеренно концентрированной жидкости.

В нулевом же поле изотропно ориентированные цепочки не способны заблокировать конденсацию по принципу газ–жидкость.

Таким образом, наблюдаемая в экспериментах конденсация магнитных частиц в феррожидкостях в зависимости от внешнего поля происходит, по-видимому, по двум различным сценариям. А именно, по сценарию газ–жидкость с классической критической точкой на непрерывной бинадали в слабых полях и по сценарию газ–квазитвердое тело с формированием очень плотных твердых фаз в случае сильных полей.

Вывод о различных сценариях фазовых переходов в слабых и сильных полях приводит к очень интересной задаче о его изменении при увеличении поля. Изучение этой проблемы требует целенаправленных экспериментальных и теоретических

исследований.

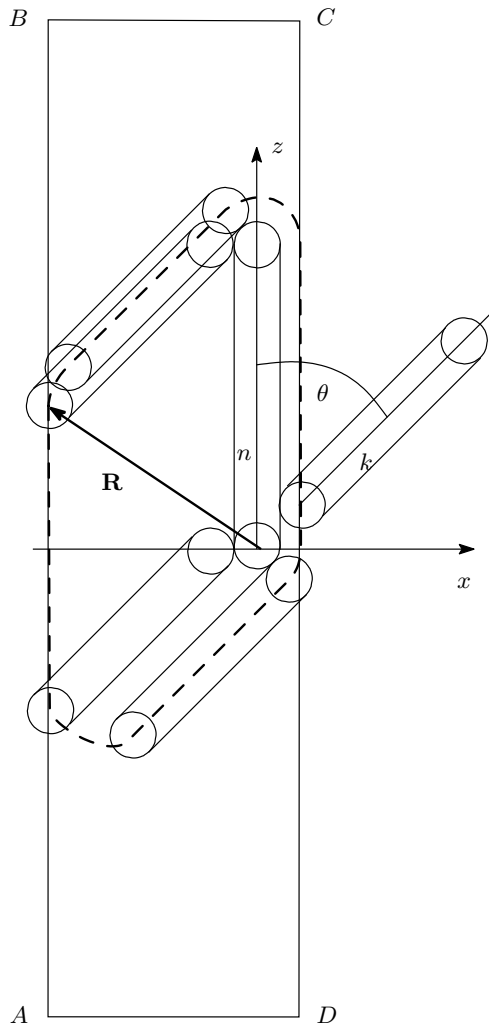
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-01-00125, 07-02-00079, 07-01-96076).

### ПРИЛОЖЕНИЕ I

#### Расчет исключенной площади для двух сфероцилиндров

Рассмотрим два сфероцилиндра, моделирующих  $n$ - и  $k$ -частичные цепочки. Обозначим  $\theta$  угол между осями сфероцилиндров (рис. 8). Введем систему координат  $(x, z)$  с началом в центре  $n$ -частичной цепочки. Радиус-вектор  $\mathbf{R}$  направим из начала координат в центр первой частицы  $k$ -частичной цепочки. Координаты  $x, y$  вектора  $\mathbf{R}$  будем считать безразмерными, отнесенными к диаметру частицы  $d$ . Исключенную площадь для сфероцилиндров определим как площадь, заметаемую вектором  $\mathbf{R}$ , при которой сфероцилиндры пересекаются. Эта площадь показана на рис. 8 штриховой линией вместе с некоторыми определяющими ее граничными положениями  $k$ -частичного сфероцилиндра.

Чтобы вычислить площадь, недоступную для  $\mathbf{R}$ , построим четырехугольник  $ABCD$  так, что координаты  $x$  линий  $AB$  и  $CD$  равны соответственно  $-1 - (k - 1) \sin \theta$  и  $1$ ; координаты  $z$  линий  $AD$  и  $BC$  равны  $-(k - 1)$  и  $n - 1 + k - 1$ . В этих единицах длина



**Рис. 8.** Иллюстрация исключенной площади для двух сфероцилиндров, моделирующих цепочки. Взаимодействующие  $n$ - и  $k$ -частичные цилиндры показаны сплошными линиями, исключенная область — штриховой. Приведены некоторые положения  $k$ -частичной цепочки, определяющие границы исключенной области

стороны  $AD$  равна  $2 + (k - 1) \sin \theta$ , длина стороны  $AB$  составляет  $2(k - 1) + (n - 1)$ .

В безразмерных единицах площадь четырехугольника равна

$$S_{ABCD} = 4(k - 1) + 2(k - 1)^2 \sin \theta + 2(n - 1) + 2(n - 1)(k - 1) \sin \theta.$$

Вычислим теперь принадлежащую  $ABCD$  площадь  $S_0$ , доступную для вектора  $\mathbf{R}$ . Из рис. 8 получаем

$$S_0 = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6,$$

где

$$S_1 = \int_{\cos \theta}^1 dx \int_{-(k-1)}^{-\sqrt{1-x^2}} dz = (k - 1)(1 - \cos \theta) - \frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta + \frac{1}{2} \arcsin(\cos \theta),$$

$$S_2 = \int_{\cos \theta - (k-1) \sin \theta}^{\cos \theta} \int_{-(k-1)}^{x \operatorname{ctg} \theta - 1 / \sin \theta} dz = (k - 1) \left[ \cos^2 \theta - \frac{k - 1}{2} \sin \theta \cos \theta + (k - 1) \sin \theta - 1 \right],$$

$$S_3 = \int_{-1 - (k-1) \sin \theta}^{\cos \theta - (k-1) \sin \theta} dx \times \int_{-(k-1)}^{-((k-1) \cos \theta + \sqrt{1 - (x + (k-1) \sin \theta)^2})} dz = (k - 1) \sin^2 \theta - \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta - \frac{1}{2} \arcsin(\cos \theta),$$

$$S_4 = \int_{-\cos \theta}^1 dx \int_{n-1+\sqrt{1-x^2}}^{n-1+k-1} dz = (k - 1)(1 + \cos \theta) - \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta - \frac{1}{2} \arcsin(\cos \theta),$$

$$S_5 = \int_{-(k-1) \sin \theta - \cos \theta}^{-\cos \theta} dx \int_{n-1+x \operatorname{ctg} \theta + 1 / \sin \theta}^{n-1+k-1} dz = (k - 1) \left( (k - 1) \sin \theta + \frac{1}{2} (k - 1) \sin \theta \cos \theta + \cos^2 \theta - 1 \right),$$

$$S_6 = \int_{-1 - (k-1) \sin \theta}^{-\cos \theta - (k-1) \sin \theta} dx \times \int_{n-1 - (k-1) \cos \theta + \sqrt{1 - (x + (k-1) \sin \theta)^2}}^{n-1+k-1} dz = (k - 1) \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta + \frac{1}{2} \arcsin(\cos \theta) - \frac{\pi}{4}.$$

Размерная исключенная площадь, очевидно, равна  $d^2 (S_{ABCD} - S_0)$ . Используя приведенные формулы для  $S_{ABCD}$  и  $S_0$ , приходим к формуле (13).



ПРИЛОЖЕНИЕ II

Расчет параметров  $\omega_{nk}$  магнитного взаимодействия  $n$ - и  $k$ -частичных цепочек

Рассмотрим две цепочки, показанные на рис. 8. Учитывая определение  $\omega_{nk}$  в (24), тот факт, что интегрирование в (24) нужно проводить по пространству вне исключенной области для двух цепочек, а также форму исключенной области, показанную на рис. 8, получаем

$$\omega_{nk} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{l=1}^8 K_l(\theta) d\theta,$$

где

$$K_1(\theta) = \int_1^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} U_{nk}^2 dz,$$

$$K_2(\theta) = \int_{\cos \theta}^1 dx \int_{-\infty}^{-\sqrt{1-x^2}} U_{nk}^2 dz,$$

$$K_3(\theta) = \int_{\cos \theta - (k-1) \sin \theta}^{\cos \theta} dx \int_{-\infty}^{x \operatorname{ctg} \theta - 1 / \sin \theta} U_{nk}^2 dz,$$

$$K_4(\theta) = \int_{-1 - (k-1) \sin \theta}^{\cos \theta - (k-1) \sin \theta} dx \times \int_{-\infty}^{-(k-1) \cos \theta + \sqrt{1 - (x + (k-1) \sin \theta)^2}} U_{nk}^2 dz,$$

$$K_5(\theta) = \int_{-\cos \theta}^1 dx \int_{n-1 + \sqrt{1-x^2}}^{\infty} U_{nk}^2 dz,$$

$$K_6(\theta) = \int_{-(k-1) \sin \theta - \cos \theta}^{-\cos \theta} dx \int_{n-1 + \operatorname{ctg} \theta + 1 / \sin \theta}^{\infty} U_{nk}^2 dz,$$

$$K_7(\theta) = \int_{-1 - (k-1) \sin \theta}^{-\cos \theta - (k-1) \sin \theta} dx \times \int_{n-1}^{-(k-1) \cos \theta + \sqrt{1 - (x + (k-1) \sin \theta)^2}} U_{nk}^2 dz,$$

$$K_8(\theta) = \int_{-\infty}^{-1 - (k-1) \sin \theta} dx \int_{-\infty}^{\infty} U_{nk}^2 dz.$$

Здесь  $x$  и  $z$ , как и в (23), (24), безразмерные отнесенные к диаметру  $d$  координаты вектора  $\mathbf{R}$ , показанного на рис. 3 и 8; безразмерный потенциал  $U_{nk}$  магнитного взаимодействия двух цепочек приведен в формуле (23).

Интегралы  $K_l$  рассчитывались численно при использовании пакета MatCad 2001. Результаты расчетов параметров  $\omega_{nk}$  приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Розенцвейг, *Феррогидродинамика*, Мир, Москва (1989); Э. Блум, М. Майоров, А. Цеберс, *Магнитные жидкости*, Зинатне, Рига (1989).
2. J. M. Caillol, J. Chem. Phys. **9**, 9835 (1993); M. E. Van Leeuwen and B. Smit, Phys. Rev. Lett. **71**, 3991 (1993); D. Levesque and J. J. Weis, Phys. Rev. E **49**, 5131 (1994); A. Satoch, R. W. Chantrell, S. Kamiyama, and G. N. Coverdal, J. Colloid Interface Sci. **181**, 422 (1996); Z. Wang and C. Holm, Phys. Rev. E **68**, 041401 (2003).
3. P. Dunkan and P. J. Camp, Phys. Rev. Lett. **97**, 107202 (2006).
4. M. Klokkenburg, R. P. A. Dullens, W. K. Kegel, B. H. Erne, and A. P. Phylipse, Phys. Rev. Lett. **96**, 037203 (2006).
5. M. Klokkenburg, B. H. Erne, J. D. Meedldijk, A. Wiedenmann, A. V. Petukhov, R. P. A. Dullens, and A. P. Phylipse, Phys. Rev. Lett. **97**, 185702 (2006).
6. C. F. Hayers, J. Colloid Interface Sci. **52**, 239 (1975); E. A. Peterson and A. A. Krueger, J. Colloid Interface Sci. **62**, 24 (1977); J. C. Bacri and D. Salin, J. Magn. Magn. Mat. **9**, 48 (1983); A. F. Pshenichnikov, J. Magn. Magn. Mat. **145**, 139 (1995); П. К. Хиженков, В. Л. Дорман, В. Г. Барьяхтар, Магнитная гидродинамика **1**, 35 (1989); M. F. Islam, K. H. Lin, D. Lacoste, T. C. Lubenski, and A. G. Yodh, Phys. Rev. E **67**, 021402 (2003).
7. K. Sano and M. Doi, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2810 (1983).
8. А. О. Цеберс, Магнитная гидродинамика **2**, 42 (1982).
9. К. И. Морозов, Известия АН СССР, Сер. физ. **51**, 1073 (1987).
10. Yu. A. Buyevich and A. O. Ivanov, Physica A **190**, 276 (1992).

11. A. Yu. Zubarev and L. Yu. Iskakova, Phys. Rev. E **65**, 061406 (2002).
12. A. Yu. Zubarev and L. Yu. Iskakova, Phys. Rev. E **68**, 061203 (2003).
13. A. Yu. Zubarev and L. Yu. Iskakova, Physica A **335**, 325 (2004).
14. P. I. C. Teixeira, M. A. Osipov, and M. M. Telo da Gama, Phys. Rev. E **57**, 1752 (1998); J. M. Tavares, J. J. Weis, and M. M. Telo da Gama, Phys. Rev. E **65**, 061201 (2002); Yan Levin, P. S. Kuhn, and M. C. Barbosa, Physica A **292**, 129 (2001).
15. P. J. Camp, J. C. Shelly, and G. N. Patey, Phys. Rev. Lett. **290**, 1328 (2000); G. Grazenmuller and P. J. Camp, J. Chem. Phys. **126**, 191104 (2007).
16. A. F. Pshenichnikov and V. V. Mekhonoshin, Eur. Phys. J. E **6**, 399 (2001).
17. T. Tlusty and S. A. Safran, Science **290**, 1328 (2000).
18. R. Heintschke, J. Bartke, and F. Pesth, Phys. Rev. E **75**, 011506 (2007).
19. V. S. Mendeleev and A. O. Ivanov, Phys. Rev. E **70**, 051502 (2004).
20. P. C. Jordan, Mol. Phys. **25**, 961 (1973); P. C. Jordan, Mol. Phys. **38**, 769 (1979).
21. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Искакова, ЖЭТФ **107**, 1534 (1995).
22. P. Ilg, E. Coquel, and S. Hess, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2757 (2006).
23. L. Onsager, Ann. NY., Acad. Sci. **51**, 627 (1949).
24. J. D. Parsons, Phys. Rev. A **19**, 1225 (1979).
25. A. R. Khokhlov and A. N. Semenov, J. Stat. Phys. **38**, 61 (1985).
26. F. H. Ree and W. G. Hoover, J. Chem. Phys. **40**, 939 (1964).
27. C. A. Croxton, *Liquid State Physics — Statistical Mechanics Introduction*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1974).
28. M. A. Cotter, Phys. Rev. A **10**, 625 (1974); G. O. Williams, J. L. Lebowitz, and J. K. Percus, J. Chem. Phys. **84**, 2070 (1984).
29. Р. Браун, *Фазовые переходы*, Мир, Москва (1967).
30. L. Yu. Iskakova and A. Yu. Zubarev, Phys. Rev. E **66**, 041405 (2002).
31. Z. Wang, C. Holm, and H. W. Muller, Phys. Rev. E **66**, 021405 (2002).