

МИКРОСТРУКТУРА БИДИСПЕРСНОЙ ФЕРРОЖИДКОСТИ В ТОНКОМ СЛОЕ

Е. С. Минаева^а, А. Б. Муратова^{а}, Дж. Серда^{б**}, С. С. Канторович^{а,с***}*

*^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина
620000, Екатеринбург, Россия*

*^бInstitute for Cross-Disciplinary Physics and Complex System, Campus University de les Illes Balears
07122, Palma de Mallorca, Spain*

*^сSapienza, University of Rome
00185, Rome, Italy*

Поступила в редакцию 6 июля 2012 г.

Представлено описание микроструктуры бидисперсной феррожидкости в тонком слое, изучение которой осуществлялось с помощью комбинации компьютерного моделирования методом молекулярной динамики и аналитического построения функционала плотности свободной энергии с последующей его минимизацией. Полученные результаты позволили провести сравнительный анализ микроструктуры в квазидвумерном нанослое с микроструктурой бидисперсной феррожидкости в объеме и объяснить влияние геометрии образца на формирование и распределение агрегатов из магнитных наночастиц.

DOI: 10.7868/S0044451013030085

1. ВВЕДЕНИЕ

Дипольными магнитными жидкостями, также известными как феррожидкости или ферроколлоиды, называются коллоидные суспензии ферромагнитных однодоменных наночастиц в немагнитных носителях [1]. Типичные размеры таких частиц порядка 10–20 нм. Как правило, магнитные жидкости стабилизированы при помощи адсорбированных слоев (стерически стабилизированная магнитная жидкость) или двойных электрических слоев (ионно-стабилизированная магнитная жидкость). Защитные слои предохраняют частицы от слипания и выпадения в осадок. Внешнее магнитное поле оказывает ориентирующее воздействие на феррочастицы, что приводит к изменению свойств магнитных жидкостей, но при этом сохраняется их текучесть. Именно такое уникальное сочетание текучести жидкости и способности ощутимо взаимодействовать с магнитным полем представляет основу практического при-

менения ферроколлоидов в таких областях, как инженерия и медицина [2–5].

Даже в отсутствие внешнего магнитного поля феррожидкости имеют очень сложную микроструктуру. Так, в состоянии термодинамического равновесия магнитные частицы образуют разнообразные структуры, вид которых зависит от множества условий: геометрии рассматриваемой системы, магнитных взаимодействий, полидисперсности системы и других. Исследование микроструктуры феррожидкости — технически непростая задача, которая осложняется тем, что размеры феррочастиц достаточно малы, а жидкие носители оптически непрозрачны. Однако в 2003 г. с помощью современных экспериментальных методов — криогенной электронной микроскопии (cryo-TEM) — удалось получить и проанализировать фотографии микроструктуры тонкого слоя магнитной жидкости [6]. Слои, созданные авторами работы [6], имели толщину порядка 40 нм. При этом из-за своих свойств поверхностные слои магнитных частиц (размер магнитных ядер которых был от 9 до 25 нм) являлись двумерными в рамках экспериментальной точности. Анализ показал, что магнитные наночастицы в тонком слое при условии, что магнитные моменты могли вращаться в трехмерном пространстве (квазидву-

*E-mail: alla2307@gmail.com

**J. J. Cerdà

***E-mail: sue.kant orovich@usu.ru

мерная геометрия), образовывали структуры, похожие на цепочки и кольца. Несмотря на полученные в данной области результаты исследований [7–9], фазовое поведение и микроструктура магнитной жидкости изучены лишь частично. В то время как теоретические исследования в области микроструктуры трехмерных образцов магнитной жидкости ведутся уже давно [10–13], микроструктура тонких слоев изучается сравнительно недавно [7–9, 14–16]. Исходя из результатов, представленных в указанных работах, можно заключить, что микроструктура тонкого слоя магнитной жидкости существенно отличается от трехмерного случая. В теоретических работах по тонким слоям особое внимание было уделено структуре агрегатов и их свойствам для самого простого модельного случая, когда феррожидкость считалась монодисперсной. Реальные феррожидкости являются полидисперсными, т. е. частицы имеют различные размеры. Разброс по диаметрам частиц, как правило, хорошо описывается гамма-распределением. В работе [12] было показано, что влияние полидисперсности удастся выявить уже на бидисперсной модели: непрерывное гамма-распределение можно согласованно заменить двухступенчатой диаграммой [17].

В данной работе мы исследуем микроструктуру бидисперсной феррожидкости в тонком слое для квазидвумерной геометрии. Здесь представлена теоретическая модель, основанная на минимизации функционала плотности свободной энергии, позволяющая определить размеры, количество и типы основных агрегатов в термодинамическом равновесии. Кроме того, результаты теоретических расчетов подкреплены данными, полученными при постановке серий компьютерных экспериментов, основанных на методах молекулярной динамики. Такое сочетание теоретического исследования и компьютерных экспериментов позволяет более углубленно изучить микроструктуру магнитных нанокolloидов в тонком слое.

Заметим, что эта работа является логическим продолжением исследования квазидвумерных слоев феррожидкости, представленного в работе [7], в которой частицы системы имели одинаковый диаметр (σ) магнитного ядра, окруженного немагнитным тонким слоем толщины l и обладали магнитным моментом μ . Так как рассматривалась монодисперсная система, межчастичное взаимодействие было охарактеризовано единственным параметром магнитного диполь-дипольного взаимодействия

$$\lambda = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi kT(\sigma + 2l)^3},$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная проницаемость вакуума, k — константа Больцмана и T — температура системы. Данный параметр λ является мерой интенсивности магнитного диполь-дипольного взаимодействия $\mu_0 \mu^2 / 4\pi(\sigma + 2l)^3$ по отношению к тепловой энергии kT для пары частиц, которые находятся в положении плотного контакта друг с другом и магнитные моменты которых имеют направление «голова-хвост». Однако бидисперсная система изначально имеет более сложную структуру, так как состоит из частиц двух типов, различающихся по размеру. Для простоты изложения частицы меньшего размера назовем малыми, а частицы большего размера — большими. Соответствующие диаметры частиц обозначим через σ_s для малой частицы и σ_l — для большой. Также каждая частица обладает магнитным моментом: μ_l и μ_s — векторы магнитных моментов соответственно большой и малой частиц. Очевидно, что для бидисперсной системы можно составить три типа разных пар частиц: пара большая-большая, малая-малая и большая-малая. Это означает, что для описания бидисперсной системы необходимо вводить не один характерный параметр λ , как для монодисперсной системы, а уже три:

$$\lambda_{ll} = \frac{\mu_0 \mu_l^2}{4\pi kT(\sigma_l + 2l)^3}$$

— интенсивность диполь-дипольного взаимодействия по отношению к тепловой энергии для двух больших частиц,

$$\lambda_{ss} = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi kT(\sigma_s + 2l)^3}$$

— для двух малых и

$$\lambda_{sl} = \frac{2\mu_0 \mu_s \mu_l}{\pi kT(\sigma_s + \sigma_l + 4l)^3}$$

— для пары большая-малая. Несомненно, рассмотрение большего числа характерных параметров не может не сказаться на сложности проведения теоретических расчетов, необходимых для описания микроструктуры, которая будет возрастать с увеличением количества характерных параметров, что и наблюдается для бидисперсной системы в сравнении с монодисперсной.

Как уже было отмечено ранее, в данной работе исследование микроструктуры бидисперсной феррожидкости в тонком слое проводилось двумя различными методами, что и определило структуру статьи. В разд. 2 описываются особенности проведения компьютерных экспериментов для бидисперсной квазидвумерной системы дипольных частиц в

тонком слое. Раздел 3 посвящен построению теоретической модели рассматриваемой системы и исследованию ее микроструктуры. Сравнение и обсуждение результатов теоретического исследования, компьютерных и реальных экспериментов представлены в разд. 4. В разд. 5 приводятся основные выводы и результаты данной работы.

2. КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Одним из современных способов исследования сложных физических, химических и биологических систем является компьютерное моделирование. В рамках данного подхода существуют два основных метода: метод молекулярной динамики [18] и метод Монте-Карло [19].

Метод Монте-Карло является стохастическим. В нем для описания системы используются случайно сформированные микросостояния системы — конфигурации. Полученное на каждом шаге микросостояние будет считаться достижимым для системы с некоторой вероятностью, вычисленной на основании полной энергии системы и величины тепловых флуктуаций. В результате система достигает так называемого равновесия. В основном метод Монте-Карло используется для изучения нединамических явлений, так как время в явном виде не входит в компьютерный эксперимент.

Метод молекулярной динамики основан на численном решении уравнений движения частиц системы, позволяя получить траектории движения всех частиц системы, а значит — эволюцию системы с течением времени. Разрешив уравнения движения, данный метод позволяет определить основные термодинамические характеристики системы, например, энергию системы и давление. Это становится возможным благодаря эргодической гипотезе, которая гласит, что усреднение некоторой величины по ансамблю равно среднему по времени. Данный метод также хорошо себя зарекомендовал для исследования равновесных свойств многочастичных систем, таких как магнитные жидкости [7, 13].

В данной работе при постановке компьютерного эксперимента для описания микроструктуры бидисперсной системы в тонком слое мы применяли метод молекулярной динамики. Моделируемая нами система состояла из M малых и N больших сферических частиц с диаметрами магнитных ядер соответственно σ_s и σ_l . Центры всех частиц располагались только в одной плоскости. Каждая частица обладала магнитным дипольным моментом $\mu_{s(l)}$, который мог

вращаться не только в плоскости тонкого слоя, но и во всем объеме. Частицы непрерывно взаимодействовали друг с другом, и их взаимодействие описывали два потенциала. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие определялось посредством потенциала

$$U_{dd}(i, j) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{(\mu_i \cdot \mu_j)}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - 3 \frac{(\mu_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^5} \right], \quad (1)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ — вектор, соединяющий центры i -й и j -й частиц. Здесь мы не учитываем притяжение Ван-дер-Ваальса между частицами, так как в экспериментальной работе по синтезу магнитных частиц [6] данное притяжение было экранировано из-за стерической стабилизации частиц. Наличие сжимаемого слоя на поверхности частиц приводит к необходимости учитывать стерическое отталкивание между ними, которое описывает хорошо зарекомендовавший себя [7, 13] потенциал Вика-Чендлера-Андерсена (потенциал мягких сфер) [20]:

$$U_{WCA}(i, j) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^6 \right] + \varepsilon, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c. \end{cases} \quad (2)$$

Данный потенциал является отталкивающей частью потенциала Ленарда-Джонса с радиусом действия $r_c = 2^{-5/6}(\sigma_i + \sigma_j)$. Здесь $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ — расстояние между центрами i -й и j -й частиц, ε — параметр потенциала Ленарда-Джонса, характеризующий глубину потенциальной ямы данного потенциала. Заметим, что размер данной системы является достаточно большим и ее поведение подчиняется законам классической механики, поэтому достаточно проводить исследования на молекулярном уровне, не прибегая к атомарной детализации для каждой частицы.

На первом шаге нашего компьютерного эксперимента мы случайным образом поместили все частицы исследуемой системы в ячейку (в форме параллелепипеда) со стороной L квадратного основания и высотой, равной диаметру крупной частицы. Таким образом, центры всех частиц удавалось зафиксировать в одной плоскости, делящей высоту данной ячейки пополам. Магнитные моменты частиц могут вращаться в трехмерном пространстве, и их вращение не ограничивается данной плоскостью, где лежат центры всех частиц. Для эффективного и корректного учета дальнегодействующего диполь-дипольного взаимодействия мы использовали следующую схему.

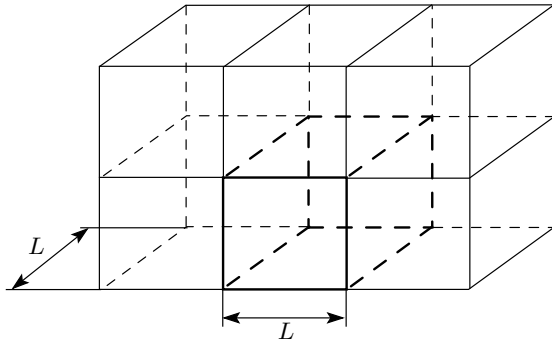


Рис. 1. Репликация ячейки компьютерного эксперимента в трехмерном пространстве $L \times L \times L$. Выделена основная кубическая ячейка

Поскольку недавно разработанный алгоритм dipolar P³M (dP³M) [21] для расчета взаимодействий между дипольными частицами является наиболее эффективным и быстро сходящимся для трехмерных периодических систем, во избежание роста машинного времени тонкая ячейка реплицировалась в трех направлениях с учетом периодических граничных условий (рис. 1). Однако в данной ситуации было необходимо исключить взаимодействия между частицами в слоях, находящихся друг над другом, так как эти взаимодействия не имели физического смысла при изучении монослоев. Для того чтобы вернуться к двумерной системе, использовался метод Dipolar Layer Correction (DLC) [22], который позволяет из суммарного диполь-дипольного взаимодействия вычесть вклад диполь-дипольных взаимодействий частиц вдоль оси, перпендикулярной плоскости оригинальной квадратной ячейки. Это обеспечивает корректное вычисление данного взаимодействия для всей системы.

Чтобы удостовериться в том, что применение метода dP³M + DLC является корректным, мы провели дополнительные эксперименты с использованием традиционного метода молекулярной динамики, который основан на вычислении эвальдовых сумм [23, 24]. Анализ полученных данных для каждого из подходов показал, что степень точности нашего алгоритма при вычислении сил и моментов в сравнении с традиционным методом составила $\delta \sim 10^{-4}$. Также следует отметить важное преимущество использования методов dP³M и DLC перед традиционным методом суммирования Эвальда: их совокупное применение позволяет быстрее провести расчеты поправок дальнего действия. Так, время вычислений для метода dP³M + DLC в зависи-

мости от количества частиц в системе составляет $(N + M) \ln(N + M)$, а для традиционного метода это время даже в самом лучшем случае составляет $(N + M)^{3/2}$, обычно же оно пропорционально квадрату числа частиц, $(N + M)^2$.

Поскольку магнитные частицы вовлечены в активное тепловое движение, для их моделирования необходимо использовать уравнения Ланжевена для поступательного и вращательного движения частиц [18]:

$$M_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \Gamma_T \mathbf{v}_i + 2\xi_i^T, \quad (3)$$

$$I_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = \boldsymbol{\tau}_i - \Gamma_R \boldsymbol{\omega}_i + 2\xi_i^R, \quad (4)$$

где \mathbf{v}_i и $\boldsymbol{\omega}_i$ — скорости перемещения и вращения частицы i , \mathbf{F}_i и $\boldsymbol{\tau}_i$ — сила и вращающий момент, действующие на частицу i , M_i и I_i — соответственно масса и тензор инерции частицы, Γ_T и Γ_R — коэффициенты поступательного и вращательного трения, ξ_i^T и ξ_i^R — случайная сила и случайный вращающий момент. Данные случайные величины имеют распределение Гаусса.

Также необходимо отметить, что в компьютерном эксперименте использовались величины, приведенные к безразмерному виду: расстояние $r^* = r/\sigma_s$, магнитный момент $\mu^{*2} = \mu^2/(\varepsilon/\sigma_s^3)$, температура $T^* = k_B T/\varepsilon$ и время $t^* = t\sqrt{\varepsilon/M_s\sigma_s^2}$, где M_s — намагниченность насыщения исследуемого образца феррожидкости.

Компьютерные эксперименты проводились для постоянной температуры $T^* = 1$. Поскольку нас не интересовала динамика достижения термодинамического равновесия, величины массы и тензора инерции, а также коэффициентов трения Γ_T и Γ_R можно задать произвольным образом. Без ограничения общности мы считали, что масса частиц и тензор инерции равны единице для каждого i : $M_i = 1$ и $I_i = 1$. Значения коэффициентов трения $\Gamma_T = 1$ и $\Gamma_R = 3/4$ были подобраны таким образом, чтобы оптимизировать время расчета. Согласованно также выбирался и временной шаг $\Delta t^* = 15 \cdot 10^{-4}$. Начальное расположение частиц в ячейке компьютерного эксперимента и направления магнитных моментов частиц были определены случайным образом. Сначала систему приводили в состояние равновесия за период, равный $2 \cdot 10^6$ шагов, причем результаты эксперимента абсолютно не зависели от начальных положений частиц. Для того чтобы удостовериться, что за выбранный период система пришла в состояние равновесия, мы проводили анализ автокорреляционной функции энергии. Анализ показал, что

характерное время корреляции будет меньше, чем $10^4 \Delta t^*$, даже для самой неудачной конфигурации системы. Таким образом, мы можем быть уверены, что за $2 \cdot 10^6$ интегрирований наша система приходит в состояние термодинамического равновесия. Анализ микроструктуры системы выполнялся на следующих $8 \cdot 10^6$ шагах с интервалом времени $2 \cdot 10^4 \Delta t^*$, чтобы обеспечить статистическую независимость наблюдений.

Мы провели эксперименты для систем с числом частиц, равным 1000. Однако для проверки независимости результатов от размера системы также было выполнено еще несколько экспериментов с числом частиц, превышающим 10000. Все эксперименты проводились в среде ESPResSo — пакете программ, позволяющем моделировать системы методом молекулярной динамики и исследовать их поведение [25].

Как уже упоминалось ранее, в ходе компьютерного эксперимента проводился расчет дальнедействующих межчастичных взаимодействий, а это означает, что мы учли взаимодействия всех частиц со всеми в рамках рассматриваемой системы. Сразу отметим, что в теоретической части исследования учет такого большого количества взаимодействий не представляется возможным, поэтому при построении теоретической модели рассматривались взаимодействия лишь ближайших соседей.

Для анализа полученных в ходе компьютерного эксперимента данных мы должны были ввести определение кластера. Здесь и в ходе теоретического исследования использовался энтропийный критерий [13]: две частицы принадлежат одному кластеру, если выполнены условия

$$(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) \geq 0, \quad (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \geq 0, \quad (5)$$

$$r_{i,j} \leq r_c,$$

т. е. углы между моментами могут достигать 90° при условии, что углы между радиус-вектором и моментами либо оба острые, либо оба тупые. При этом расстояние между частицами не должно превышать критического. Применение одинакового критерия при постановке компьютерного эксперимента и при построении теоретической модели необходимо для корректного сравнения результатов вычисления каждого из подходов, которые будут обсуждаться в разд. 4.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для магнитных однодоменных частиц в зависимости от их размеров могут существовать два раз-

личных механизма релаксации магнитных моментов. Для частиц малого размера (в случае магнетита — меньше 5–6 нм) доминирует так называемый неелевский механизм релаксации, при котором изменение направления магнитного момента связано с его перебросом внутри кристаллической решетки без собственного вращения частицы. Для больших частиц более вероятным оказывается броуновский механизм, при котором изменение направления магнитного момента происходит за счет поворота частицы как целого. В экспериментальной работе [6] частицы были броуновскими, поэтому при моделировании и теоретическом описании в данной работе понятия «вращение частицы» и «вращение магнитного момента» считаются неразличимыми.

Чтобы представить теоретическую модель, мы рассматриваем систему сферических частиц двух типов: малых и больших. Каждая частица состоит из магнитного ядра диаметром соответственно σ_s и σ_l , окруженного тонким немагнитным слоем толщины l . Центры всех частиц располагаются в одной плоскости. В центре каждой частицы расположен вектор ее магнитного момента, вращение которого происходит в трех измерениях. Как уже говорилось ранее, такая система называется квазидвумерной. Как и в компьютерном моделировании, при теоретическом описании учитываются два типа взаимодействий, (1) и (2).

В силу того что в теории невозможно учесть взаимодействие всех частиц со всеми, мы выдвигаем первое предположение нашей теоретической модели: магнитное диполь-дипольное взаимодействие является существенным только между ближайшими соседями внутри одного кластера. Следующее важное предположение рассмотренной здесь модели — наличие в системе только гибких цепочечных агрегатов и квазиидеальных колец из магнитных частиц. Другими словами, мы пренебрегаем возможным существованием сложных разветвленных структур, рассмотренных в работах [26, 27]. В то время как в традиционных теоретических работах по описанию микроструктуры магнитных жидкостей в объеме в довольно широком диапазоне концентраций было достаточно предположить, что агрегаты совершенно не взаимодействуют друг с другом [12, 13], в двумерном случае для монодисперсной системы необходимо учитывать исключенные области [7].

В данной работе для бидисперсного случая мы также будем учитывать влияние исключенной области на структуру и концентрацию агрегатов. Важно отметить, однако, что наличие двух типов частиц в системе приводит к тому, что цепочки могут иметь

различную топологическую структуру, так как в их состав могут входить как большие, так и малые частицы. Следовательно, цепочечная структура и создаваемая ею исключенная область будут зависеть от количества частиц различных фракций и их расположения друг относительно друга. Концентрацию данных цепочек одинаковой топологической структуры i , состоящих из n больших частиц и m малых частиц, обозначим через $g(i, n, m)$. Квазиидеальное кольцо представляет собой структуру, центры частиц которой образуют правильный n -угольник, а его сторона может флуктуировать. Основываясь на результатах натурных экспериментов [6] и компьютерного моделирования, можно утверждать, что кольца в нашей системе будут состоять в основном из больших частиц. Этот вывод является ожидаемым, так как кольцо является основным состоянием системы магнитных диполей одинакового размера [15, 16]. Концентрацию колец, состоящих из n больших частиц, обозначим через $f(n)$. Отметим, что из результатов работ [15, 16] следует, что кольца могут состоять из пяти и более частиц. Агрегаты, состоящие из меньшего числа частиц, будут всегда иметь структуру цепочки. Нахождение равновесных концентраций колец и каждой из топологических структур цепочек позволит нам ответить на вопрос: сколько же цепочек разных структур и колец образуется в системе, состоящей из N больших и M малых частиц.

Для достижения поставленной цели мы используем метод минимизации функционала плотности свободной энергии. Данный метод традиционно основывается на теории гетерофазных флуктуаций Френкеля [28]. В статье [7] изложено подробное описание и принципы построения функционала плотности свободной энергии в квазидвумерном случае. Применяя эти принципы и алгоритм, предложенный в работе [12], мы можем построить функционал плотности свободной энергии для бидисперсной системы в квазидвумерном случае:

$$F = kT \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m) g(i, n, m) \times \left[\ln \left(\frac{g(i, n, m) s(i, n, m)}{e(1 - S_{ex}/S)} \right) - \ln Q(i, n, m) \right] + kT \sum_{n=5}^{\infty} f(n) \left[\ln \left(\frac{f(n) s_l(n)}{e(1 - S_{ex}/S)} \right) - \ln W(n) \right], \quad (6)$$

где $I(n, m)$ — общее число энергетически различных цепочек, состоящих из n больших и m малых частиц. Количество всех энтропийно различных цепочек i -й топологической структуры, состо-

ящих из n больших и m малых частиц, определяется комбинаторным множителем $K(i, n, m)$. Через $Q(i, n, m)$ и $W(n)$ обозначены конфигурационные интегралы соответственно цепочек и колец. Способ вычисления конфигурационного интеграла зависит от определения кластера, ограничивающего фазовый объем интегрирования в пространстве положений частиц и ориентаций магнитных моментов. Как уже говорилось ранее, в данной работе мы используем так называемый энтропийный критерий. Некоторые детали вычислений конфигурационных интегралов приведены ниже. Общие площади, занимаемые частицами цепочечного агрегата и кольца, обозначены соответственно через $s(i, n, m)$ и $s_l(n)$, а S_{ex} — исключенная область, в которой не может лежать центр ни одной из частиц системы, кроме частиц самого агрегата. Очевидно, что площади $s(i, n, m)$ и $s_l(n)$ можно записать через площади главных сечений большой s_l и малой s_s частиц. Для того чтобы в этих вычислениях учитывать топологическую структуру цепочек, введем параметры, определяющие общее число связей в цепочке: a — количество контактов частиц типа малая–малая, b — типа малая–большая, c — типа большая–большая. Тогда площади сечений цепочки $s(i, n, m)$ и кольца $s_l(n)$ представимы в виде

$$s(i, n, m) = s_s^a s_{sl}^{m-b} s_l^{n-c}, \quad s_l(n) = s_l^{n-1},$$

где

$$s_s = \frac{\pi}{4}(\sigma_s + 2l)^2, \quad s_{sl} = \frac{\pi}{4}(\sigma_s + \sigma_l + 4l)^2, \\ s_l = \frac{\pi}{4}(\sigma_l + 2l)^2.$$

Конфигурационные интегралы $Q(n, m)$ и $W(n)$ в отсутствие внешнего магнитного поля и в предположении о взаимодействии лишь ближайших соседей выглядят следующим образом:

$$Q(n, m) = q_0(\lambda_{11})^a q_0(\lambda_{12})^b q_0(\lambda_{22})^c, \\ W(n) = \frac{1}{n} w_0^n(n). \quad (7)$$

Здесь $q_0(\lambda_{ij})$ — энергия дублета в цепочке, а $w_0(n)$ — энергия дублета в кольце. Расчет данных величин проводится аналогично монодисперсному случаю и подробно изложен в работе [7]. Также для простоты дальнейшего изложения введем вектор энергий связи $\mathbf{E} = (e_{11}, e_{12}, e_{22})$, где $e_{ij} = \ln(q_0(\lambda_{ij}))$.

Функционал плотности свободной энергии (6) является суммой свободных энергий всех цепочек и колец, которые описываются соответственно первым

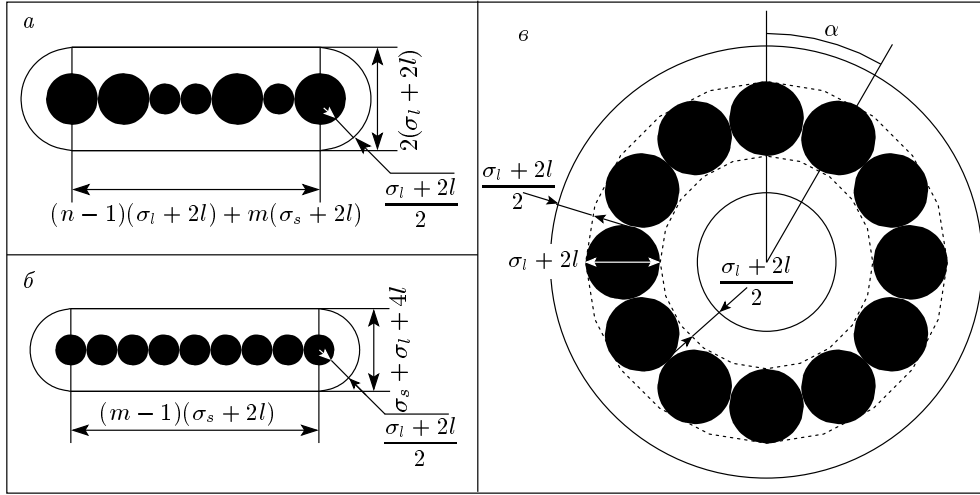


Рис. 2. Исключенные области: *a* — цепочки, состоящие из n больших частиц и m малых частиц; *b* — цепочки, состоящие только из m малых частиц; *в* — кольца, состоящие только из n больших частиц. Здесь и ниже на рисунках будут приведены стержнеобразные цепочки и идеальные кольца для простоты иллюстраций, однако анализ в данной работе допускает флуктуации формы (см. энтропийный критерий)

и вторым слагаемыми. Каждое из этих слагаемых составлено из энергии и энтропии соответствующего агрегата. Для корректного учета энтропии очень важно аккуратно рассчитать исключенную область S_{ex} . Так как в нашей системе могут образовываться цепочечные структуры из больших и малых частиц и кольца, состоящие только из больших частиц, необходимо вычислить исключенную область для цепочек и колец по отдельности. На рис. 2 представлены исключенные области для двух типов цепочек и кольца. Мы рассматриваем отдельно цепочки, которые могут быть образованы большими частицами и содержать малые в своем составе (см. рис. 2*a*), а также цепочки, образованные только малыми частицами (рис. 2*b*), потому что они дают разные вклады в общую формулу исключенной области.

Рассмотрим исключенную область для цепочки, состоящей из произвольного числа n больших частиц ($n \geq 1$) и произвольного числа m малых частиц ($m \geq 0$), что соответствует случаю (рис. 2*a*). Для такой цепочки ее можно представить как сумму площади прямоугольника со сторонами $(n - 1)\sigma_l + m\sigma_s$ и $2\sigma_l$ и площади круга радиуса σ_l :

$$S_{ex}^{(a)} = 2\sigma_l [(n - 1)\sigma_l + m\sigma_s] + \pi\sigma_l^2 = 2n\sigma_l^2 + (\pi - 2)\sigma_l^2 + 2m\sigma_l\sigma_s. \quad (8)$$

Отметим, что при расчете исключенной области для данного случая взаимное расположение больших и малых частиц не играет роли.

Для случая (рис. 2*b*), когда цепочка состоит из произвольного количества малых частиц ($m \geq 1$) и не содержит в своем составе больших частиц ($n = 0$), исключенная область представляет собой сумму площади прямоугольника со сторонами $(m - 1)\sigma_s$ и $\sigma_l + \sigma_s$ и площади круга радиуса $(\sigma_l + \sigma_s)/2$:

$$S_{ex}^{(b)} = (m - 1)\sigma_s(\sigma_l + \sigma_s) + \pi \frac{(\sigma_l + \sigma_s)^2}{4}. \quad (9)$$

В случае кольца (рис. 2*в*), состоящего из n больших частиц ($n \geq 5$), исключенная область представляема в виде

$$S_{ex}^{(c)} = \frac{2\pi\sigma_l^2}{\sin(\alpha/2)} \approx 2n\sigma_l^2, \quad \alpha = \frac{2\pi}{n}, \quad n \gg 1. \quad (10)$$

В итоге общая исключенная область является суммой вкладов таких областей от всевозможных цепочек с различным количеством больших и малых частиц и расположенных в произвольном порядке, а также вкладов от всех колец:

$$S_{ex} = S_{ex}^{(a)} + S_{ex}^{(b)} + S_{ex}^{(c)} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_i [2n\sigma_l^2 + (\pi - 2)\sigma_l^2 + 2m\sigma_l\sigma_s] \times$$

$$\begin{aligned} \times \tilde{g}(n, m, i) + \sum_{m=1}^{\infty} \left[(m-1)\sigma_s(\sigma_l + \sigma_s) + \pi \frac{(\sigma_l + \sigma_s)^2}{4} \right] \times \\ \times \tilde{g}(0, m) + \sum_{n=5}^{\infty} 2n\sigma_l^2 \tilde{f}(n), \quad (11) \end{aligned}$$

где $\tilde{g}(n, m, i)$, $\tilde{g}(0, m)$ и $\tilde{f}(n)$ — количество цепочек и колец одинаковой длины, т. е. с одинаковым количеством частиц. Соответственно, их концентрации равны

$$g(n, m, i) = \frac{\tilde{g}(n, m, i)}{S}, \quad g(0, m) = \frac{\tilde{g}(0, m)}{S},$$

$$f(n) = \frac{\tilde{f}(n)}{S}.$$

Разделим и умножим каждое из слагаемых в (11) на общую площадь S , занимаемую всеми агрегатами, и перегруппируем слагаемые следующим образом:

$$\begin{aligned} S_{ex} = S \left[\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_i \frac{2n}{S} \sigma_l^2 \tilde{g}(n, m, i) + \right. \\ \left. + \sum_{n=5}^{\infty} \frac{2n}{S} \sigma_l^2 \tilde{f}(n) \right] + \\ + S \left[\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_i \left(\frac{\pi-2}{S} \sigma_l^2 + \frac{2m}{S} \sigma_l \sigma_s \right) \tilde{g}(n, m, i) + \right. \\ \left. + \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{(m-1)}{S} \sigma_s (\sigma_l + \sigma_s) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\pi}{S} \frac{(\sigma_l + \sigma_s)^2}{4} \right) \tilde{g}(0, m) \right]. \quad (12) \end{aligned}$$

Отметим, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_i n \tilde{g}(n, m, i) + \sum_{n=5}^{\infty} n \tilde{f}(n) = N$$

— общее количество больших частиц в системе, а

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_i m \tilde{g}(n, m, i) = M$$

— общее количество малых частиц в системе. Также известно, что поверхностные плотности больших частиц и малых частиц в системе равны соответственно $\phi_l = N s_l / S$ и $\phi_s = M s_s / S$. В результате формула для вычисления исключенной области выражается через данные поверхностные плотности и выглядит следующим образом:

$$S_{ex} = S \left(\frac{8}{\pi} \phi_l + 4\beta \phi_s \right). \quad (13)$$

Здесь $\beta \ll 1$ — множитель, который получается путем приведения подобных членов и выражения второго слагаемого через поверхностную плотность малых частиц в системе. Данный множитель можно вычислить напрямую, но, поскольку формула для его вычисления достаточно громоздкая и известно, что его значение много меньше единицы, для упрощения дальнейших вычислений мы использовали следующие значения данного параметра: $\beta = 0.01$ для систем с диаметром большой частицы $d_l = 20$ нм и $\beta = 0.05$ для систем с диаметром большой частицы $d_l = 18$ нм.

Итак, мы определили все необходимые параметры, фигурирующие в функционале плотности свободной энергии (6) и можем переходить к его минимизации. Данная процедура проводилась при естественных масс-балансовых ограничениях, упомянутых выше:

$$\frac{\phi_l}{s_l} = \sum_{n+m \geq 1}^{\infty} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m) g(i, n, m) n + \sum_{n=5}^{\infty} f(n) n, \quad (14)$$

$$\frac{\phi_s}{s_s} = \sum_{n+m \geq 1}^{\infty} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m) g(i, n, m) m, \quad (15)$$

где ϕ_s и ϕ_l — поверхностные плотности малых и больших частиц системы. Данные условия гарантируют, что число частиц в системе будет оставаться постоянным. Применяя метод Лагранжа для решения данной задачи, необходимо составить многочлен Лагранжа Φ :

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{F}{kT} + \nu_1 \left(\frac{\phi_l}{s_l} - \right. \\ \left. - \sum_{n+m \geq 1}^{\infty} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m) g(i, n, m) n + \sum_{n=5}^{\infty} f(n) n \right) + \\ + \nu_2 \left(\frac{\phi_s}{s_s} - \sum_{n+m \geq 1}^{\infty} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m) g(i, n, m) m \right), \quad (16) \end{aligned}$$

где ν_1 и ν_2 — множители Лагранжа, определяемые из условий (14) и (15), и решить систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial g(i, n, m)} &= 0, \quad \forall n, m, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial f(n)} &= 0, \quad \forall n, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \nu_1} &= 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \nu_2} &= 0. \end{aligned} \tag{17}$$

Продифференцировав функционал Φ по переменным $g(i, m, n)$ для всех n и m , по переменным $f(n)$ для всех n , а также по переменным ν_1 и ν_2 , системе (17) можно записать как систему, состоящую из бесконечного числа уравнений:

$$\begin{aligned} \ln \frac{g(i, n, m)s(i, n, m)}{e(1 - S_{ex}/S)} - (ae_{11} + be_{12} + ce_{22}) - \\ - \nu_1 m - \nu_2 n + 1 = 0, \\ \forall m, n : n + m \geq 1, i = 1, \dots, I(n, m), \\ \ln \frac{f(n)s(n)}{e(1 - S_{ex}/S)} - \ln W(n) - \nu_2 n + 1 = 0, \\ \forall n : n \geq 5, \end{aligned} \tag{18}$$

$$\begin{aligned} \frac{\phi_l}{s_l} &= \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m)g(i, n, m)n + \\ &+ \sum_{n=5}^{\infty} f(n)n, \\ \frac{\phi_s}{s_s} &= \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m)g(i, n, m)m. \end{aligned}$$

Первое и второе множества уравнений в (18) позволяют выразить равновесные концентрации цепочечных агрегатов $g(i, n, m)$ и колец $f(n)$ как функции параметров Лагранжа ν_1 и ν_2 :

$$\begin{aligned} g(i, n, m) &= (1 - S_{ex}/S) \times \\ &\times \frac{\exp(\nu_1 m + \nu_2 n + (ae_{11} + be_{12} + ce_{22}))}{s(i, n, m)}, \\ \forall m, n : n + m \geq 1, i = 1, \dots, I(n, m), \\ f(n) &= (1 - S_{ex}/S) \frac{\exp(n\nu_2)w_0^n}{s(n)}, \quad \forall n : n \geq 5, \\ \frac{\phi_l}{s_l} &= \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m)g(i, n, m)n + \\ &+ \sum_{n=5}^{\infty} f(n)n, \\ \frac{\phi_s}{s_s} &= \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=1}^{I(n,m)} K(i, n, m)g(i, n, m)m. \end{aligned} \tag{19}$$

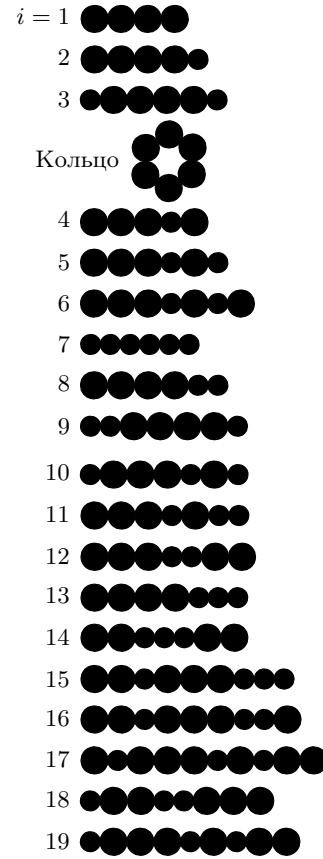


Рис. 3. Классы топологически различных цепочек и кольцо, используемые для описания микроструктуры бидисперсной феррожидкости в квазидвумерной геометрии

Заметим, что последние два уравнения в системе (19), представляющие собой равные нулю частные производные по параметрам Лагранжа ν_1 и ν_2 , есть не что иное, как уравнения масс-баланса (14) и (15). К сожалению, здесь из-за присутствия колец не удастся провести полное аналитическое суммирование рядов, стоящих в составе масс-балансовых условий, поэтому множители Лагранжа рассчитывались численно. Для этого при суммировании по всем цепочкам удобно предварительно аналитически просуммировать вклады от цепочек разной длины, но одной топологической структуры i . Для начала представим все структуры цепочек, которые мы используем для описания микроструктуры бидисперсной феррожидкости.

В модели были учтены девятнадцать классов различных цепочечных структур, которые представлены на рис. 3:

цепочки, состоящие только из больших частиц;

цепочки, состоящие из больших частиц и одной малой частицы;

цепочки, состоящие из больших частиц и двух малых частиц;

цепочки, состоящие из больших частиц и трех малых частиц;

цепочки, состоящие из больших частиц и четырех малых частиц;

цепочки, состоящие только из малых частиц.

Также на основе экспериментальных наблюдений предполагалось, что только большие частицы способны объединяться в кольца. Для каждой цепочечной структуры были рассчитаны вклады в ряды (14), (15) и их равновесные концентрации через вероятности образования пар частиц малая–большая (p_1) и большая–большая (p_2). Детали и подробности данных вычислений приведены в Приложении к данной статье.

Величины p_1 и p_2 определяются через множители Лагранжа ν_1 и ν_2 (см. ниже выражение (20) в Приложении) и представляют собой ненормированные термодинамические вероятности образования пар частиц соответственно большая–малая и большая–большая. Следовательно, для нахождения равновесных концентраций достаточно определить данные вероятности. Для этого необходимо посмотреть на последние два уравнения системы (19) (условия масс-баланса). Подставив в них все рассчитанные выше вклады в ряды, получаем систему, состоящую из двух уравнений с двумя неизвестными, p_1 и p_2 . Решение этой системы проводилось численно. Таким образом, мы определили данные вероятности образования пар частиц малая–большая (p_1) и большая–большая (p_2), а значит, рассчитали равновесные концентрации каждой из рассматриваемых цепочечных структур и кольца. В следующем разделе представим результаты данных вычислений и их сравнение с результатами компьютерных экспериментов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В наших исследованиях мы рассматривали шесть типов частиц разных размеров с тонким немагнитным слоем толщины $l = 2$ нм. Диаметры частиц, диаметры их магнитных ядер, а также параметры магнитного диполь-дипольного взаимодействия λ для каждого из рассматриваемых типов приведены в табл. 1. Согласно данной таблице, мы считали частицы типа А и В большими, а частицы типа С, D, E и F — малыми. Далее путем комби-

нации одного из типов больших частиц с одним из типов малых частиц составляли бидисперсные системы. Таким образом, мы получили восемь таких систем, которые и были исследованы.

Температура систем всегда оставалась постоянной и составляла $T = 293$ К. Поверхностная плотность больших частиц А и В для каждой из систем была одинаковой и равнялась $\phi_l = 0.05$, в то время как поверхностная плотность малых частиц С–F менялась и принимала следующие значения: $\phi_s = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.1$.

В данной работе при анализе микроструктуры бидисперсной феррожидкости в квазидвумерной геометрии мы изучали такие характеристики, как средняя длина l_{av} (размер) агрегата, т.е. среднее число частиц, заключенных в агрегат, поверхностные плотности данных агрегатов и их наиболее вероятную топологию. Графики зависимостей средней длины цепочки от поверхностной плотности малых частиц для систем AD, AE, AF, BD, BE, BF изображены на рис. 4. На данных графиках средние длины нормированы на максимальное значение для каждой из систем, чтобы ярче продемонстрировать влияние соотношения диаметров частиц на поведение средней длины цепочки: наибольшее изменение средней длины с увеличением концентрации малых частиц наблюдается для систем AF и BD. Хорошее согласие данных теоретических расчетов и компьютерных экспериментов позволяет сделать вывод, что предложенная нами теоретическая модель является адекватной и применимой для описания микроструктуры бидисперсной феррожидкости в тонком слое. Отметим, что для оставшихся систем результаты вычислений средней длины цепочки демонстрируют аналогичное согласие.

Анализ данных графиков показал, что в бидисперсной системе образуются в основном короткие цепочки, состоящие из двух-трех частиц, причем с ростом поверхностной плотности малых частиц в квазидвумерной системе длина цепочек практически не изменяется. Это качественно отличается от трехмерной бидисперсной магнитной жидкости, где с увеличением концентрации малых частиц средняя длина цепочки значительно уменьшается [13]. Данный эффект соответствует эффекту «отравления» [12], когда во время процесса агрегирования рост цепочек останавливается при налипании на край цепочки малой частицы, причем с увеличением поверхностной плотности малых частиц длина цепочек становится меньше. Кроме того, в объемном образце цепочки с малой частицей между двумя большими частицами являются крайне маловероятной конфигурацией. В

Таблица 1. Основные характеристики частиц, используемых при моделировании бидисперсной феррожидкости в квазидвумерной геометрии

Тип фракции	Обозначение частицы	Диаметр частицы, $\sigma + 2l$, нм	Диаметр магнитного ядра, σ , нм	Параметр магнитного диполь-дипольного взаимодействия, λ
Большие частицы	A	20	16	3.276
	B	18	14	2.017
Малые частицы	C	17	13	1.535
	D	15	11	0.819
	E	13	9	0.378
	F	11	7	0.138

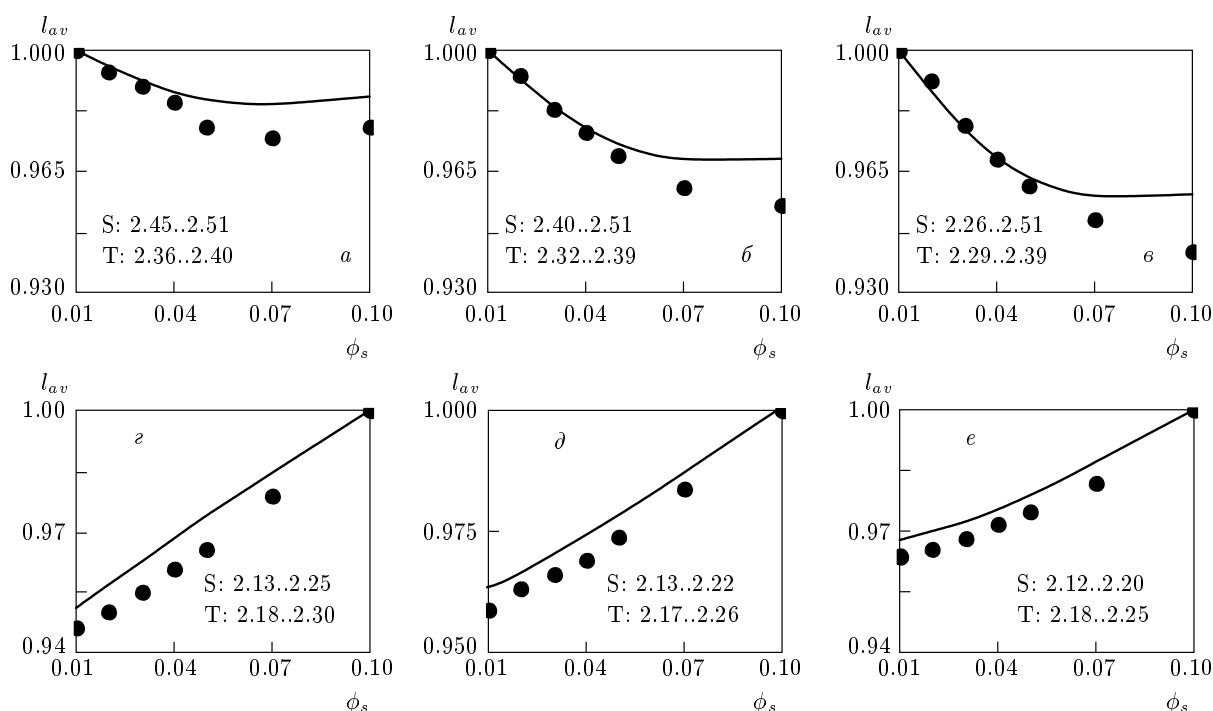


Рис. 4. Средняя длина цепочек для систем с большими частицами типа А и В в зависимости от поверхностной плотности малых частиц, нормированная на наибольшее ее значение: а — система AD ($\sigma_l = 16, \sigma_s = 11$); б — система AE ($\sigma_l = 16, \sigma_s = 9$); в — система AF ($\sigma_l = 16, \sigma_s = 7$); г — система BD ($\sigma_l = 14, \sigma_s = 11$); д — система BE ($\sigma_l = 14, \sigma_s = 9$); е — система BF ($\sigma_l = 14, \sigma_s = 7$). Сплошными линиями обозначены теоретические расчеты, точками — данные компьютерного эксперимента. Данные на полях графиков показывают область изменения ненормированной средней длины цепочки: Т соответствует теории, S — данным компьютерного эксперимента

тонком слое, однако, величина средней длины цепочки практически не изменяется, а значит, все частицы, как большие, так и малые, в той или иной степени участвуют в процессе формирования цепочечных агрегатов. Возрастание поверхностной плотности малых частиц в системе практически не оказывает никакого влияния на изменение ее микрострук-

туры. Заметим, что, несмотря на значительное преобладание коротких цепочек, необходимо помнить о том, что в системе также образуются и более длинные цепочки разной топологической структуры (см. рис. 3), и их нельзя не учитывать, что будет продемонстрировано далее.

В работе [13] было показано, что для трехмер-

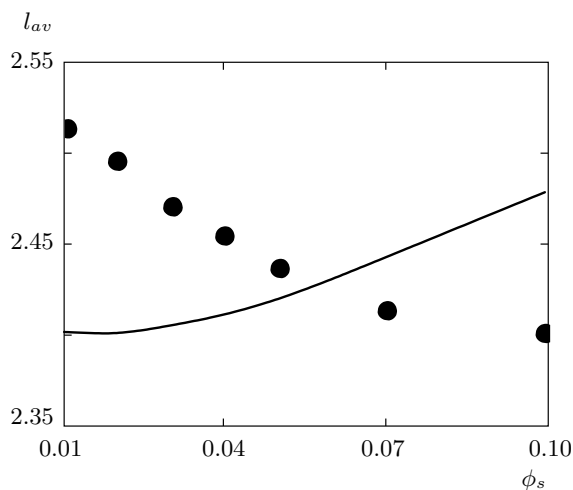


Рис. 5. Средняя длина цепочек в зависимости от поверхностной плотности малых частиц для системы АЕ ($\sigma_l = 16$, $\sigma_s = 9$) в тонком слое. Здесь были рассмотрены первые три класса цепочек (см. рис. 3), которыми описывается микроструктура трехмерного образца, а также одиночные малые частицы и кольцо. Сплошной линией обозначены теоретические расчеты, точками — данные компьютерного эксперимента. Качественное несогласие данных теории и компьютерного эксперимента указывает на необходимость учета большего количества классов для описания микроструктуры тонкого слоя по сравнению с микроструктурой в трехмерном образце

ного образца бидисперсной феррожидкости микроструктура определяется цепочечными агрегатами трех основных классов, топологическая структура которых совпадает с первыми тремя классами, представленными на рис. 3, а также с одиночными малыми частицами. Соответственно возникает вопрос: насколько оправдано рассмотрение гораздо большего числа топологических цепочечных структур? В ходе нашего исследования выяснилось, что при учете лишь первых трех классов теоретически предсказанная микроструктура тонкого слоя магнитной жидкости качественно расходится с данными компьютерного эксперимента. Подтверждение этого факта очень хорошо демонстрирует рис. 5, на котором приведена средняя длина цепочек в зависимости от поверхностной плотности малых частиц на примере системы АЕ в предположении, что для описания микроструктуры было достаточно рассмотреть лишь три первых класса цепочек (см. рис. 3), одиночные малые частицы и кольцо. Очевидно, что данные теории и компьютерных экспериментов не совпадают

даже качественно. Однако, как уже было показано выше, если учитывать не три класса цепочек, а девятнадцать, данные теории и экспериментов находятся в хорошем не только качественном, но и количественном согласии. Это означает, что наличие пространственных ограничений приводит к качественному изменению микроструктуры: малые частицы в квазидвумерной системе, налипая на большие, не способны полностью предотвратить рост цепочки в этом направлении. Другими словами, эффект отравления, оказывающий решающее влияние на микроструктуру трехмерных образцов, ослабевает при наличии пространственных ограничений. В результате микроструктура квазидвумерных пленок магнитной жидкости оказывается более разнообразной, чем в объеме.

Для того чтобы понять, насколько активно малые частицы участвуют в процессе агрегации, мы рассмотрели вероятность образования цепочек, содержащих определенное количество малых частиц (одну, две или три) либо не содержащих их вообще, в зависимости от количества больших частиц в цепочке. Здесь будут рассматриваться все виды цепочечных структур указанных составов без учета типа топологического класса цепочки. Так, например, для расчета вероятности образования цепочки, содержащей одну малую частицу, будут рассматриваться цепочки, принадлежащие второму и четвертому топологическим классам (см. рис. 3), а для расчета данной вероятности для цепочек с двумя частицами учитываются четыре класса: третий, пятый, шестой и восьмой. Графики данных зависимостей для системы ВД с поверхностной плотностью малых частиц 0.01 и 0.1 приведены на рис. 6. Для остальных систем наблюдается похожее поведение, поэтому в данной статье приведены графики только для одной системы с самой низкой и самой высокой поверхностными плотностями малых частиц. Для всех рассмотренных систем наблюдается отличное согласие данных теории и компьютерного моделирования.

Очевидно, что вероятности образования цепочек с одной, двумя, тремя малыми частицами в их составе или не содержащих малые частицы убывают с ростом числа больших частиц в цепочке. Практически во всех случаях убывание характеризуется экспоненциальным законом $g(i, n, m)/N_{ch}$, где N_{ch} — количество всех цепочек, сформированных в рассматриваемой системе. Сравнение графиков вероятности образования цепочек без малых частиц (рис. 6а) для поверхностной плотности малых частиц в системе, равной 0.01, с другими графиками (рис. 6б–г) для

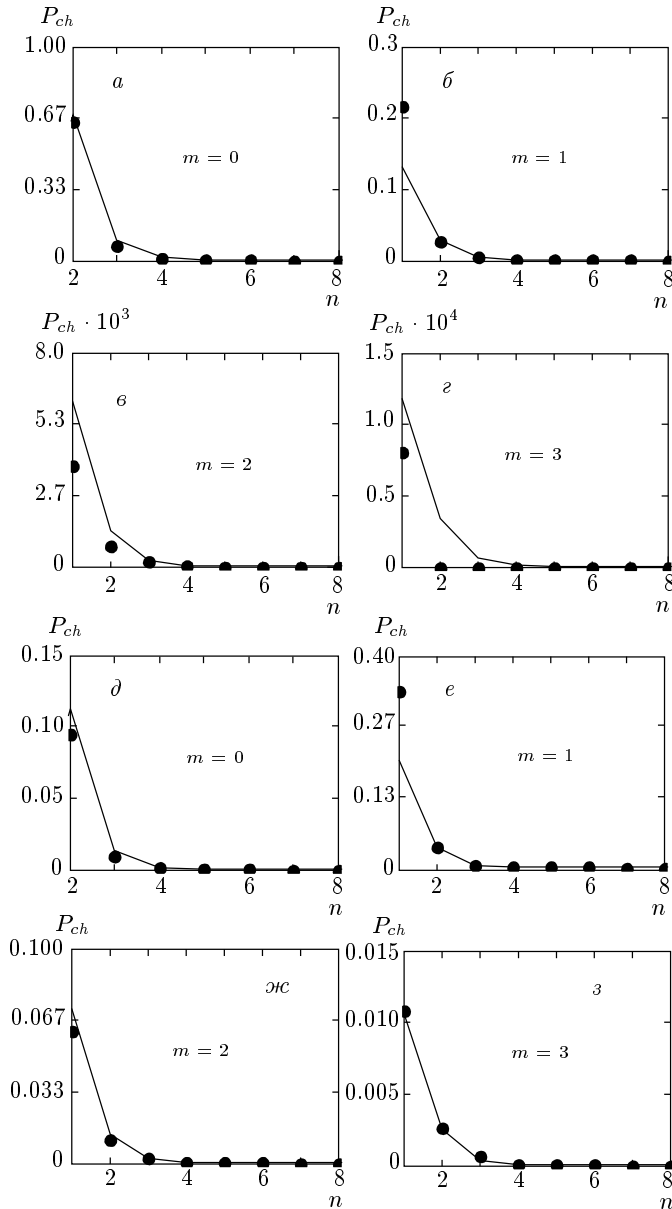


Рис. 6. Вероятности образования цепочек с определенным количеством m малых частиц для системы ВД ($\sigma_l = 14, \sigma_s = 11$) в зависимости от количества n больших частиц в ее составе. Поверхностная плотность малых частиц в системе равнялась 0.01 (а-г) и 0.1 (д-з). Сплошными линиями обозначены теоретические расчеты, точками — данные компьютерного эксперимента

данной поверхностной плотности дает право говорить, что самой вероятной цепочечной структурой является цепочка, состоящая только из двух больших частиц. Однако важно отметить, что с увеличением поверхностной плотности малых частиц в

системе в 10 раз доминирующей структурой также остается двухчастичная цепочка, а вот состав дублетов изменяется: гораздо более вероятно образование дублетов, состоящих из одной большой и одной малой частицы (рис. 6е), чем дублетов, состоящих только из больших частиц (рис. 6а), несмотря на то что энергетическая связь типа пара частиц большая–большая более устойчива по сравнению со связью большая–малая. Также можно утверждать, что с ростом поверхностной концентрации начинает образовываться значительно больше цепочек, содержащих две и три малые частицы (сравнение графиков на рис. 6в и рис. 6ж и графиков на рис. 6г и рис. 6з), что говорит об активном участии малых частиц в процессе агрегации. Таким образом, с возрастанием поверхностной плотности малых частиц в системе чаще будут образовываться цепочки, в которых малые частицы находятся в непосредственном контакте, а значит, подтверждается образование цепочек разной топологической структуры для нашей системы в отличие от бидисперсной феррожидкости в объеме.

Для того чтобы выяснить причину, по которой микроструктура в квазидвумерном случае является более сложной по сравнению с микроструктурой в трехмерной системе, для обеих ситуаций мы исследовали вероятность образования пар частиц большая–большая и большая–малая. Учитывая тот факт, что для трехмерного случая микроструктура описывается тремя первыми классами [13] и одиночными малыми частицами, для корректного сравнения мы предположили, что и в квазидвумерной системе существуют только эти структуры. Говоря математическим языком, нужно оценить скорость сходимости рядов в системе уравнений (19). Необходимость учета большего числа слагаемых в квазидвумерном случае свидетельствует о том, что значимых вкладов (сравнимых по величине) в нашем случае больше, чем в трехмерном, где первые четыре слагаемых обеспечивают хорошую сходимость. Для анализа необходимо также рассчитать объемные концентрации частиц обеих фракций для того, чтобы они соответствовали поверхностным плотностям квазидвумерной системы. Значения данных концентраций приведены в табл. 2 для малых и больших частиц. Значения ненормированных вероятностей образования пар частиц большая–малая (p_1) и большая–большая (p_2) рассчитываются во время процесса минимизации функционала плотности свободной энергии (6):

$$p_1 = \exp(\nu_1 + e_{12}), \quad p_2 = \exp(\nu_2 + e_{22}), \quad (20)$$

Таблица 2. Поверхностные плотности малых частиц для квазидвумерной геометрии и соответствующие им концентрации в трехмерном случае

ϕ_s^{2D}	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.1	ϕ_l^{2D}	0.05
ϕ_s^{3D}	0.007	0.013	0.020	0.027	0.033	0.040	0.047	0.067	ϕ_l^{3D}	0.033

где ν_1 и ν_2 — множители Лагранжа, а e_{12} и e_{22} — энергии пар частиц соответственно большая–малая и большая–большая. Необходимо отметить, что эти энергии в квазидвумерной геометрии меньше, чем в трехмерной [7]. Для данных вероятностей введем следующие нормировки:

$$P_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}, \quad P_2 = \frac{p_2}{p_1 + p_2}. \quad (21)$$

На рис. 7 продемонстрированы зависимости этих вероятностей для систем с большой частицей типа А и для всех типов малых частиц в зависимости от поверхностной плотности малых частиц в системе для квазидвумерного слоя и объемного образца. Для систем с большой частицей типа В поведение вероятностей аналогичное, поэтому графики для этих систем здесь не приводятся. Для каждого типа малых частиц представленные графики имеют одинаковое качественное поведение для обеих геометрий образца: с увеличением поверхностной плотности малых частиц вероятность образования пар частиц большая–малая возрастает, в то время как вероятность образования пар частиц большая–большая убывает. Однако в квазидвумерном случае вероятность образования пары частиц большая–малая практически для всех систем оказывается выше, чем в трехмерном, а вероятность образования пары частиц большая–большая, напротив, почти всегда выше в трехмерном. Из этого можно сделать очень важный вывод: ограничение степеней свободы приводит к тому, что процесс агрегирования в двумерной геометрии главным образом определяется энтропией, а в трехмерной основным фактором, приводящим к агрегированию, является энергетический вклад. При этом в двумерном случае спектр образующихся структур оказывается существенно более широким. Подобный вывод нетривиален еще и потому, что эффективные энергии взаимодействия в цепочке всегда ниже, чем в объеме. Заметим, что микроструктура бидисперсной феррожидкости весьма чувствительна не только к распределению частиц по фракциям, но и к соотношению размеров частиц. Так, например, рис. 7а и 7з, на которых вероятности имеют обратную тенденцию, показывают, что если малые частицы зна-

чительно меньше, чем большие, то конкурирующие вклады — энергия и комбинаторная вероятность — оказываются в обратном отношении и агрегирование как в двумерной, так и в трехмерной геометрии определяется энергиями. Поскольку эффективная энергия для пары частиц большая–малая существенно ниже, доминирующей парой становится пара частиц большая–большая.

Все сказанное выше подтверждает, что бидисперсная феррожидкость в квазидвумерном случае имеет достаточно сложную структуру, которая описывается девятнадцатью классами цепочек и кольцом и не может быть получена простым образом из микроструктуры объемного образца.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование микроструктуры бидисперсной феррожидкости в тонком слое является одной из фундаментальных задач, решение которой позволяет ответить на вопрос, какие структуры формируются в феррожидкости в состоянии термодинамического равновесия, какие из них можно встретить достаточно часто, а какие образуются с гораздо меньшей вероятностью. Другими словами, это попытка заглянуть непосредственно внутрь рассматриваемого образца, не прибегая к помощи каких-либо экспериментальных приборов и методов, чтобы увидеть «жизнь» ферромагнитных частиц. Описание микроструктуры тонкого слоя дает также отличную возможность сравнить ее с микроструктурой трехмерного образца, а значит, понять, как сильно сказывается наличие пространственных ограничений на ее изменении.

В данной работе изучалась микроструктура бидисперсной феррожидкости в тонком слое в отсутствие внешнего магнитного поля. Для проведения исследования мы применяли два различных подхода. Первый подход основывался на проведении серий компьютерных экспериментов методом молекулярной динамики с последующим анализом полученных данных. Вторым подходом являлось теоретическое исследование системы. Для этого была постро-

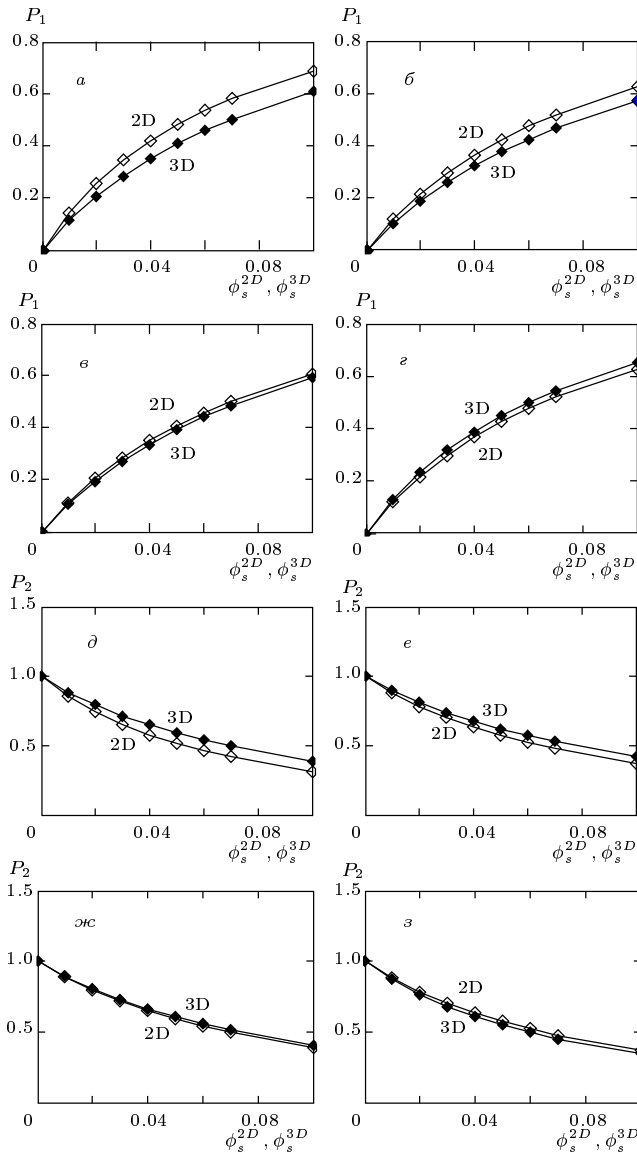


Рис. 7. Вероятности образования пар частиц типа большая–малая (*a–г*) и большая–большая (*д–з*) с большой частицей типа А в зависимости от плотности малых частиц (под плотностью малых частиц для двумерного случая понимается поверхностная плотность, а для трехмерного — плотность, нормированная согласно табл. 2): *a, д* — система АС ($\sigma_l = 16, \sigma_s = 13$); *б, е* — система AD ($\sigma_l = 16, \sigma_s = 11$); *в, ж* — система AE ($\sigma_l = 16, \sigma_s = 9$); *з, з* — система AF ($\sigma_l = 16, \sigma_s = 7$)

ена теоретическая модель бидисперсной феррожидкости, изучение которой основывалось на методе минимизации функционала плотности свободной энергии. Полученные результаты исследований для каж-

дого из подходов отлично согласуются друг с другом. Это позволяет утверждать, что наша теоретическая модель была верно сформулирована, т. е. микроструктуру бидисперсной феррожидкости в тонком слое можно описать девятнадцатью классами цепочек произвольной длины и с различной топологией. Топология зависит от взаимного расположения больших и малых частиц внутри структуры, а также необходимо учитывать кольца, которые могут состоять только из больших частиц. Таким образом, мы получили первое различие между микроструктурами в квазидвумерном и трехмерном случаях: при наличии пространственных ограничений микроструктура становится более разнообразной, потому что микроструктура трехмерных образцов полностью описывается лишь тремя классами, которые включены в состав упомянутых выше девятнадцати классов, и кольца в трехмерной геометрии для аналогичных параметров взаимодействия практически не образуются.

Проведя сравнительный анализ результатов теоретического исследования с данными компьютерных экспериментов для средних длин цепочек в зависимости от поверхностной плотности малых частиц в системе, мы показали, что наиболее вероятным является образование коротких цепочек, состоящих из двух-трех частиц, причем с ростом поверхностной плотности малых частиц в системе длина агрегата практически не изменялась. Эти наблюдения позволили определить второе отличие квазидвумерной микроструктуры от трехмерной: в первом случае эффект отравления менее выражен и не оказывает такого значительного влияния на микроструктуру, как во втором случае, где длина цепочек заметно уменьшалась.

Наличие пространственных ограничений приводит к тому, что в процессе агрегации определяющую роль играет не энергетическая составляющая, как для трехмерных образцов, а энтропия системы. Учет энтропийного влияния отражается в необходимости расчета исключенной области агрегатов, внутри которой не может располагаться центр ни одной из оставшихся частиц системы. Влияние энтропии является настолько сильным, что, несмотря на более энергетически выгодное образование пары частиц большая–большая по сравнению с образованием пары частиц большая–малая, с ростом количества малых частиц наблюдалась противоположная ситуация: малые частицы начинают более активно участвовать в процессе агрегации.

В фракционный состав цепочек чаще входят малые частицы, заключенные между большими, че-

го в трехмерном случае не наблюдается. Отметим, что метод учета исключенной области, использованный в данной работе, является крайне простым и не учитывает межцепочечного взаимодействия. Однако для изучаемых здесь концентраций и наблюдаемых длин цепочек, оказывается, что более сложный учет межцепочечного взаимодействия [29–31] является избыточным. В то же время для более высоких концентраций и параметров диполь-дипольного взаимодействия межкластерные (как стерическое, так и дипольное) взаимодействия могут оказаться очень важными, а их адекватный учет в теории — необходимым для корректного описания микроструктуры магнитных нанокolloидов в условиях пространственных ограничений.

Как было продемонстрировано, ограничение степеней свободы перемещения частиц в системе приводит к разительным изменениям в микроструктуре образца по сравнению с трехмерной микроструктурой: появление колец, устойчивое образование цепочек с достаточно большим количеством малых частиц как на краях цепочек, состоящих из больших частиц, так и между большими внутри цепочечного агрегата. Это означает, что для реальных феррожидкостей, которые являются полидисперсными, в тонком слое можно ожидать формирования еще более разнообразных структур, и как следствие, магнитные, реологические и оптические свойства таких систем в тонких слоях будут разительно отличаться от привычных объемных характеристик.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-31374, 12-02-33106), Министерства образования и науки РФ (проект № 2.609.2011), гранта Президента РФ (МК № 6415.2010.2), гранта УрФУ для аспирантов (А. Б. М.) и гранта ERC Patchy Colloids (С. С. К.).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приведем результаты минимизации функционала плотности свободной энергии (6) в следующем формате: для каждой топологической структуры i (см. рис. 3) указано количество малых m и больших n частиц, которые может содержать агрегат, количество всевозможных энтропийно различимых цепочек $K(i, n, m)$, число связей в цепочке частиц малая–малая (a), большая–малая (b) и большая–большая (c) и нормировочная площадь агрегата $s(i, n, m)$. Приведена итоговая формула для

расчета равновесной концентрации данной топологической структуры как функция вероятности образования пар частиц малая–большая (p_1) и большая–большая (p_2). Для этой же структуры представлены вклады в ряды естественных масс-балансовых условий (14) и (15), также выраженные через p_1 и p_2 .

1) $i = 1$. В состав цепочек входят только большие частицы:

$$m = 0, \quad n = 1, \dots, \infty, \quad K(1, n, m) = 1, \quad a_1 = 0, \\ b_1 = 0, \quad c_1 = n - 1, \quad s(1, n, m) = s_2, \\ p_1 = \exp(\nu_1 + e_{12}), \quad p_2 = \exp(\nu_2 + e_{22}), \\ g(1, n, m) = \frac{\exp(-e_{22})}{s_2} p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(1, n, m)g(1, n, m)m = 0, \\ \sum_{n=1}^{\infty} K(1, n, m)g(1, n, m)n = \frac{\exp(-e_{22})}{s_2} \frac{p_2}{(1 - p_2)^2}.$$

2) $i = 2$. Цепочки состоят из больших частиц и одной малой частицы на краю:

$$m = 1, \quad n = 1, \dots, \infty, \quad K(2, n, m) = 1, \\ a_2 = 0, \quad b_2 = 1, \quad c_2 = n - 1, \quad s(2, n, m) = s_2, \\ g(2, n, m) = \frac{\exp(-e_{22})}{s_2} p_1 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(2, n, m)g(2, n, m)m = \frac{\exp(-e_{22})}{s_2} \frac{p_1 p_2}{1 - p_2}, \\ \sum_{n=1}^{\infty} K(2, n, m)g(2, n, m)n = \frac{\exp(-e_{22})}{s_2} \frac{p_1 p_2}{(1 - p_2)^2}.$$

3) $i = 3$. Цепочки состоят из больших частиц и двух малых частиц по краям:

$$m = 2, \quad n = 1, \dots, \infty, \quad K(3, n, m) = 1, \\ a_3 = 0, \quad b_3 = 2, \quad c_3 = n - 1, \quad s(3, n, m) = s_2, \\ g(3, n, m) = \frac{\exp(-e_{22})}{s_2} p_1^2 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(3, n, m)g(3, n, m)m = \frac{\exp(-e_{22})}{s_2} \frac{2p_1^2 p_2}{1 - p_2}, \\ \sum_{n=1}^{\infty} K(3, n, m)g(3, n, m)n = \frac{\exp(-e_{22})}{s_2} \frac{p_1^2 p_2}{(1 - p_2)^2}.$$

4) $i = 4$. Цепочки состоят из больших частиц и одной малой частицы, заключенной между двумя большими:

$$m = 1, \quad n = 2, \dots, \infty, \quad a_4 = 0, \quad b_4 = 2,$$

$$c_4 = n - 2, \quad s(4, n, m) = s_2^2/s_{12},$$

$$K(4, n, m) = \begin{cases} \frac{n}{2}, & n = 2j, \\ \frac{n-1}{2}, & n = 2j + 1, \end{cases}$$

$$g(4, n, m) = \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) p_1 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(4, n, m) g(4, n, m) m =$$

$$= \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1 p_2^2}{(1-p_2)^2(1+p_2)},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(4, n, m) g(4, n, m) n =$$

$$= \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1 p_2^2 (p_2^2 + p_2 + 2)}{(1-p_2)^3(1+p_2)^2}.$$

5) $i = 5$. Цепочки состоят из больших частиц и двух малых частиц, одна из которых заключена между двумя большими, а вторая находится на краю цепочки:

$$m = 2, \quad n = 2, \dots, \infty, \quad K(5, n, m) = n - 1,$$

$$a_5 = 0, \quad b_5 = 3, \quad c_5 = n - 2, \quad s(5, n, m) = s_2^2/s_{12},$$

$$g(5, n, m) = \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) p_1^2 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(5, n, m) g(5, n, m) m =$$

$$= 2 \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1^2 p_2^2}{(1-p_2)^2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(5, n, m) g(5, n, m) n =$$

$$= 2 \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1^2 p_2^2}{(1-p_2)^3}.$$

6) $i = 6$. Цепочки состоят из больших частиц и двух малых частиц, по отдельности заключенных между большими:

$$m = 2, \quad n = 3, \dots, \infty, \quad a_6 = 0, \quad b_6 = 4,$$

$$c_6 = n - 3, \quad s(6, n, m) = s_2^3/s_{12}^2,$$

$$K(6, n, m) = \begin{cases} \frac{n(n-2)}{4}, & n = 2j, \\ \frac{(n-1)^2}{4}, & n = 2j + 1, \end{cases}$$

$$g(6, n, m) = \frac{s_{12}^2}{s_2^3} \exp(2e_{12} - 3e_{22}) p_1^2 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(6, n, m) g(6, n, m) m =$$

$$= \frac{s_{12}^2}{s_2^3} \exp(2e_{12} - 3e_{22}) \frac{p_1^2 p_2^3}{(1-p_2)^3(1+p_2)},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(6, n, m) g(6, n, m) n =$$

$$= \frac{s_{12}^2}{s_2^3} \exp(2e_{12} - 3e_{22}) \frac{p_1^2 p_2^3 (p_2^2 + 2p_2 + 3)}{(1-p_2)^4(1+p_2)^2}.$$

7) $i = 7$. В состав цепочек входят только малые частицы:

$$m = 1, \dots, \infty, \quad n = 0, \quad K(7, n, m) = 1,$$

$$a_7 = m - 1, \quad b_7 = 0, \quad c_7 = 0,$$

$$s(7, n, m) = s_{12}^m/s_1^{m-1},$$

$$g(7, n, m) = \frac{\exp(-e_{11})}{s_1} \left(\frac{s_1}{s_{12}} \exp(e_{11} - e_{12}) p_1 \right)^m,$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} K(7, n, m) g(n, 0, m) \cdot 0 = 0,$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} K(7, n, m) g(n, 0, m) m = \frac{\exp(-e_{11})}{s_1} \times$$

$$\times \frac{(s_1/s_{12}) \exp(e_{11} - e_{12}) p_1}{[1 - (s_1/s_{12}) \exp(e_{11} - e_{12}) p_1]^2}.$$

8) $i = 8$. Цепочки состоят из больших частиц и двух малых, расположенных последовательно на одном из краев цепочки:

$$m = 2, \quad n = 1, \dots, \infty, \quad K(8, n, m) = 1, \quad a_8 = 1,$$

$$b_8 = 1, \quad c_8 = n - 1, \quad s(8, n, m) = s_{12} s_2/s_1,$$

$$g(8, n, m) = \frac{s_1}{s_{12} s_2} \exp(e_{11} - e_{12} - e_{22}) p_1^2 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(8, n, m) g(8, n, m) m =$$

$$= 2 \frac{s_1}{s_{12} s_2} \exp(e_{11} - e_{12} - e_{22}) \frac{p_1^2 p_2}{1-p_2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(8, n, m)g(8, n, m)n = \frac{s_1}{s_{12}s_2} \exp(e_{11} - e_{12} - e_{22}) \frac{p_1^2 p_2}{(1 - p_2)^2}.$$

9) $i = 9$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, две из которых расположены последовательно на одном из краев цепочки, а третья — на другом:

$$m = 3, \quad n = 1, \dots, \infty, \quad K(9, n, m) = 1, \quad a_9 = 1,$$

$$b_9 = 2, \quad c_9 = n - 1, \quad s(9, n, m) = s_{12}s_2/s_1,$$

$$g(9, n, m) = \frac{s_1}{s_{12}s_2} \exp(e_{11} - e_{12} - e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(9, n, m)g(9, n, m)m = 3 \frac{s_1}{s_{12}s_2} \exp(e_{11} - e_{12} - e_{22}) \frac{p_1^3 p_2}{1 - p_2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(9, n, m)g(9, n, m)n = \frac{s_1}{s_{12}s_2} \exp(e_{11} - e_{12} - e_{22}) \frac{p_1^3 p_2}{(1 - p_2)^2}.$$

10) $i = 10$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, две из которых расположены по краям цепочки, а одна заключена внутри:

$$m = 3, \quad n = 2, \dots, \infty, \quad a_{10} = 0, \quad b_{10} = 4,$$

$$c_{10} = n - 2, \quad s(10, n, m) = s_2^2/s_{12},$$

$$K(10, n, m) = \begin{cases} \frac{n}{2}, & n = 2j, \\ \frac{n-1}{2}, & n = 2j + 1, \end{cases}$$

$$g(10, n, m) = \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(10, n, m)g(10, n, m)m = 3 \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^2}{(1 - p_2)^2 (1 + p_2)},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(10, n, m)g(10, n, m)n = \frac{s_{12}}{s_2^2} \exp(e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^2 (p_2^2 + p_2 + 2)}{(1 - p_2)^3 (1 + p_2)^2}.$$

11) $i = 11$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, две из которых расположены последовательно на одном из краев цепочки, а третья — внутри:

$$m = 3, \quad n = 2, \dots, \infty, \quad K(11, n, m) = n - 1,$$

$$a_{11} = 1, \quad b_{11} = 3, \quad c_{11} = n - 2, \quad s(11, n, m) = s_2^2/s_1,$$

$$g(11, n, m) = \frac{s_1}{s_2^2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(11, n, m)g(11, n, m)m = 3 \frac{s_1}{s_2^2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^2}{(1 - p_2)^2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(11, n, m)g(11, n, m)n = 2 \frac{s_1}{s_2^2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^2}{(1 - p_2)^3}.$$

12) $i = 12$. Цепочки состоят из больших частиц и двух малых, расположенных вместе внутри цепочки:

$$m = 2, \quad n = 2, \dots, \infty, \quad K(12, n, m) = n - 1,$$

$$a_{12} = 1, \quad b_{12} = 2, \quad c_{12} = n - 2,$$

$$s(12, n, m) = s_2^2/s_1,$$

$$g(12, n, m) = \frac{s_1}{s_2^2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) p_1^2 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(12, n, m)g(12, n, m)m = 2 \frac{s_1}{s_2^2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) \frac{p_1^2 p_2^2}{(1 - p_2)^2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(12, n, m)g(12, n, m)n = 2 \frac{s_1}{s_2^2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) \frac{p_1^2 p_2^2}{(1 - p_2)^3}.$$

13) $i = 13$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, расположенных последовательно на одном из краев цепочки:

$$m = 3, \quad n = 1, \dots, \infty, \quad K(13, n, m) = 1,$$

$$a_{13} = 2, \quad b_{13} = 1, \quad c_{13} = n - 1,$$

$$s(13, n, m) = s_{12}^2 s_2 / s_1^2,$$

$$g(13, n, m) = \frac{s_1^2}{s_{12}^2 s_2} \exp(2e_{11} - 2e_{12} - e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(13, n, m) g(13, n, m) m =$$

$$= 3 \frac{s_1^2}{s_{12}^2 s_2} \exp(2e_{11} - 2e_{12} - e_{22}) \frac{p_1^3 p_2}{1 - p_2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(13, n, m) g(13, n, m) n =$$

$$= \frac{s_1^2}{s_{12}^2 s_2} \exp(2e_{11} - 2e_{12} - e_{22}) \frac{p_1^3 p_2}{(1 - p_2)^2}.$$

14) $i = 14$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, расположенных вместе внутри цепочки:

$$m = 3, \quad n = 2, \dots, \infty, \quad K(14, n, m) = n - 1,$$

$$a_{14} = 2, \quad b_{14} = 2, \quad c_{14} = n - 2,$$

$$s(14, n, m) = s_{12} s_2^2 / s_1^2,$$

$$g(14, n, m) = \frac{s_1^2}{s_{12} s_2^2} \exp(2e_{11} - e_{12} - 2e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(14, n, m) g(14, n, m) m =$$

$$= 3 \frac{s_1^2}{s_{12} s_2^2} \exp(2e_{11} - e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^2}{(1 - p_2)^2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(14, n, m) g(14, n, m) n =$$

$$= 2 \frac{s_1^2}{s_{12} s_2^2} \exp(2e_{11} - e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^2}{(1 - p_2)^3}.$$

15) $i = 15$. Цепочки состоят из больших частиц и четырех малых, три из которых расположены последовательно на одном из краев цепочки, а четвертая — внутри:

$$m = 4, \quad n = 2, \dots, \infty, \quad K(15, n, m) = n - 1,$$

$$a_{15} = 2, \quad b_{15} = 3, \quad c_{15} = n - 2,$$

$$s(15, n, m) = \frac{s_{12} s_2^2}{s_1^2},$$

$$g(15, n, m) = \frac{s_1^2}{s_{12} s_2^2} \exp(2e_{11} - e_{12} - 2e_{22}) p_1^4 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(15, n, m) g(15, n, m) m =$$

$$= 4 \frac{s_1^2}{s_{12} s_2^2} \exp(2e_{11} - e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1^4 p_2^2}{(1 - p_2)^2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(15, n, m) g(15, n, m) n =$$

$$= 2 \frac{s_1^2}{s_{12} s_2^2} \exp(2e_{11} - e_{12} - 2e_{22}) \frac{p_1^4 p_2^2}{(1 - p_2)^3}.$$

16) $i = 16$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, две из которых расположены вместе внутри цепочки, а третья — отдельно от других, но тоже внутри цепочки:

$$m = 3, \quad n = 3, \dots, \infty,$$

$$K(16, n, m) = \frac{(n-1)(n-2)}{2}, \quad a_{16} = 1,$$

$$b_{16} = 4, \quad c_{16} = n - 3, \quad s(16, n, m) = s_2^3 / s_1 s_{12},$$

$$g(16, n, m) = \frac{s_1 s_{12}}{s_2^3} \exp(e_{11} + e_{12} - 3e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(16, n, m) g(16, n, m) m =$$

$$= 3 \frac{s_1 s_{12}}{s_2^3} \exp(e_{11} + e_{12} - 3e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^3}{(1 - p_2)^3},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(16, n, m) g(16, n, m) n =$$

$$= 3 \frac{s_1 s_{12}}{s_2^3} \exp(e_{11} + e_{12} - 3e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^3}{(1 - p_2)^4}.$$

17) $i = 17$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, которые расположены по отдельности внутри цепочки:

$$m = 3, \quad n = 4, \dots, \infty, \quad a_{17} = 0, \quad b_{17} = 6,$$

$$c_{17} = n - 4, \quad s(17, n, m) = s_2^4 / s_1^3,$$

$$K(17, n, m) = \begin{cases} \frac{(n-2)(n^2 - 4n + 6)}{12}, & n = 2j, \\ \frac{(n-1)(n-2)(n-3)}{12}, & n = 2j + 1, \end{cases}$$

$$g(17, n, m) = \frac{s_{12}^3}{s_2^4} \exp(3e_{12} - 4e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(17, n, m)g(17, n, m)m = 3 \frac{s_{12}^3}{s_2^4} \exp(3e_{12} - 4e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^4 (p_2^2 + 1)}{(1 - p_2)^4 (1 + p_2)^2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(17, n, m)g(17, n, m)n = 2 \frac{s_{12}^3}{s_2^4} \exp(3e_{12} - 4e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^4 (p_2^3 + 4p_2^2 + p_2 + 2)}{(1 - p_2)^5 (1 + p_2)^3}.$$

18) $i = 18$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, две из которых расположены вместе внутри цепочки, а третья — на одном из краев:

$$m = 3, \quad n = 2, \dots, \infty, \quad K(18, n, m) = n - 1,$$

$$a_{18} = 1, \quad b_{18} = 3, \quad c_{18} = n - 2, \quad s(18, n, m) = s_2^2 / s_{12},$$

$$g(18, n, m) = \frac{s_1}{s_2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(18, n, m)g(18, n, m)m = 3 \frac{s_1}{s_2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^2}{(1 - p_2)^2},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(18, n, m)g(18, n, m)n = 2 \frac{s_1}{s_2} \exp(e_{11} - 2e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^2}{(1 - p_2)^3}.$$

19) $i = 19$. Цепочки состоят из больших частиц и трех малых, две из которых расположены по одной внутри цепочки, а третья — на одном из краев:

$$m = 3, \quad n = 3, \dots, \infty,$$

$$K(19, n, m) = \frac{(n - 1)(n - 2)}{2}, \quad a_{19} = 0,$$

$$b_{19} = 5, \quad c_{19} = n - 3, \quad s(19, n, m) = s_2^3 / s_{12}^2,$$

$$g(19, n, m) = \frac{s_{12}^2}{s_2^3} \exp(2e_{12} - 3e_{22}) p_1^3 p_2^n,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(19, n, m)g(19, n, m)m = 3 \frac{s_{12}^2}{s_2^3} \exp(2e_{12} - 3e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^3}{(1 - p_2)^3},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} K(19, n, m)g(19, n, m)n = 3 \frac{s_{12}^2}{s_2^3} \exp(2e_{12} - 3e_{22}) \frac{p_1^3 p_2^3}{(1 - p_2)^4}.$$

20) И, наконец, для кольца, состоящего только из больших частиц, имеем

$$m = 0, \quad n = 5, \dots, \infty,$$

$$\sum_{n=5}^{\infty} f(n)n = \sum_{n=5}^{\infty} \frac{\exp(n\nu_2)w_0^n}{s(n)}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1985).
2. *Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications*, ed. by S. Odenbach, Lecture Notes in Phys., Springer, New York (2003).
3. Ch. Alexiou, R. Jurgons, R. Schmid et al., *Drug Target* **11**, 138 (2003).
4. I. Hilger, W. Andrä, R. Hergt et al., *Inorganic Materials Recent Advances*, ed. by D. Bahadur, S. Vittata, and O. Prakash, Narosa Publishing House, New Delhi (2004).
5. C. Scherer and A. M. Figueiredo, *Brazilian J. Phys.* **35**, 718 (2005).
6. M. Klokkenburg, R. P. A. Dullens, W. K. Kegels et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037203 (2006).
7. S. Kantorovich, J. J. Cerdà, and C. Holm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1883 (2008).
8. J. Jordanovic and S. Klapp, *Phys. Rev. E* **79**, 021405 (2009).
9. P. J. Camp and G. N. Patey, *Phys. Rev. E* **62**, 5403 (2000).
10. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, *ЖЭТФ* **107**, 1534 (1995).
11. А. Ю. Зубарев, *ЖЭТФ* **120**, 94 (2001).
12. А. Ivanov and S. Kantorovich, *Phys. Rev. E* **70**, 021401 (2004).
13. C. Holm, A. Ivanov, S. Kantorovich et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 2737 (2006).
14. L. Luo and S. Klapp, *J. Chem. Phys.* **131**, 034709 (2009).

15. T. A. Prokorieva, V. A. Danilov, S. S. Kantorovich et al., *Phys. Rev. E* **80**, 031404 (2009).
16. Т. А. Прокопьева, В. А. Данилов, С. С. Канторович, *ЖЭТФ* **140**, 499 (2011).
17. A. O. Ivanov, S. S. Kantorovich, E. N. Reznikov et al., *Phys. Rev. E* **75**, 061405 (2007).
18. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Sci. Publ., Clarendon Press, Oxford (1987).
19. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth et al., *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
20. J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
21. J. J. Cerdà, V. Ballenegger, O. Lenz et al., *J. Chem. Phys.* **129**, 234104 (2008).
22. A. Arnold, J. de Joannis, and C. J. Holm, *J. Chem. Phys.* **117**, 2496 (2002).
23. P. Ewald, *Ann. Phys.* **389**, 253 (1921).
24. Z. Wang and C. Holm, *J. Chem. Phys.* **115**, 6351 (2001).
25. H. J. Limbach, A. Arnold, B. A. Mann et al., *Comput. Phys. Commun.* **174**, 704 (2006).
26. T. Tlusty and S. A. Safran, *Science* **290**, 1328 (2000).
27. S. A. Safran, *Nat. Matter.* **2**, 71 (2003).
28. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, Acad. Press, A division of Harcourt, Inc., San Diego, California, USA (1996).
29. J. Parsons, *Phys. Rev. A* **19**, 1225 (1979).
30. S. J. Lee, *J. Chem. Phys.* **87**, 4972 (1987).
31. C. De Michele, T. Bellini, and F. Sciortino, *Macromolecules* **45**, 1090 (2011).