



THE UNIVERSITY *of* EDINBURGH

Edinburgh Research Explorer

Pair Correlations in a Bidisperse Ferrofluid in an External Magnetic Field

Citation for published version:

Nekhoroshkova, YE, Goldina, OA, Camp, PJ, Elfimova, EA & Ivanov, AO 2014, 'Pair Correlations in a Bidisperse Ferrofluid in an External Magnetic Field: Theory and Computer Simulations' Journal of Experimental and Theoretical Physics, vol. 118, no. 3, pp. 442-456. DOI: 10.1134/S1063776114030066

Digital Object Identifier (DOI):

[10.1134/S1063776114030066](https://doi.org/10.1134/S1063776114030066)

Link:

[Link to publication record in Edinburgh Research Explorer](#)

Document Version:

Peer reviewed version

Published In:

Journal of Experimental and Theoretical Physics

Publisher Rights Statement:

in russian :-O

General rights

Copyright for the publications made accessible via the Edinburgh Research Explorer is retained by the author(s) and / or other copyright owners and it is a condition of accessing these publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

Take down policy

The University of Edinburgh has made every reasonable effort to ensure that Edinburgh Research Explorer content complies with UK legislation. If you believe that the public display of this file breaches copyright please contact openaccess@ed.ac.uk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



ПАРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В БИДИСПЕРСНОЙ ФЕРРОЖИДКОСТИ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Кэмп Ф.Дж.

Химическая школа, Университет г. Эдинбурга,
Вест Мэйнс Роад, Эдинбург, EH9 3JJ, Шотландия

Елфимова Е.А., Нехорошкова Ю.Е., Гольдина О.А., Иванов А.О.

Институт математики и компьютерных наук, Уральский федеральный университет,
пр. Ленина 51, Екатеринбург, 620000, Россия

Вычисляется парная функция распределения $g(\mathbf{r})$ феррожидкости, которая моделируется бидисперсной системой дипольных твердых сфер. Изучается влияние внешнего однородного магнитного поля и полидисперсности на $g(\mathbf{r})$ и связанный с ней структурный фактор (СФ). Расчет проводится методами диаграммного разложения в рамках термодинамической теории возмущений по концентрации частиц и интенсивности межчастичного диполь-дипольного взаимодействия. Приведены аналитические выражения для парной функции распределения с точностью до первого порядка по плотности и второго порядка по интенсивности дипольного взаимодействия. Построенная теория сравнивается с результатами компьютерного моделирования (метод Монте-Карло) для определения ее области применимости. Используя преобразование Фурье к парной корреляционной функции $g(\mathbf{r}) - 1$ определяется СФ рассеивания. Анализируется влияние гранулометрического состава и интенсивности магнитного поля на значение и положение первого максимума СФ, наиболее легко поддающегося экспериментальному изучению. Полученные данные могут служить основой для интерпретации экспериментальных результатов малоуглового нейтронного рассеивания и определения закономерностей в поведении СФ, его зависимости от фракционного состава феррожидкости, межчастичных корреляций, внешнего магнитного поля.

1 Введение

Возможность управления свойствами и поведением жидких и полимерных сред при помощи внешнего магнитного поля очень привлекательна для современных технологий, так как позволяет достигать решения многих инженерных, биологических и медицинских задач. Один из примеров таких сред – феррожидкости – устойчивые взвеси наноразмерных однодоменных частиц ферро- и ферритмагнитных материалов в жидких носителях [1]. Свойства феррожидкостей широко изучаются экспериментальными методами [2] - [8], теоретически [9] - [15] и с помощью компьютерного моделирования [14] - [19]. Для эффективного применения феррожидкостей ключевой характеристикой является микроструктура этих материалов. Прямое экспериментальное изучение микроструктуры феррожидкостей возможно только с помощью техники малоуглового нейтронного рассеивания, позволяющего определить СФ [6, 20]. Последний демонстрирует особенности межчастичных корреляций в Фурье-пространстве. Используя обратное преобразование Фурье можно восстановить парную функцию распределения (ПФР), которая описывает плотность вероятности расположения пары феррочастиц на заданном расстоянии и содержит всю информацию о межчастичных корреляциях системы феррочастиц [21, 22]. ПФР позволяет определить многие реологические, электромагнитные, термодинамические характеристики системы [23] - [27], такие как вязкость, намагниченность, оптическая анизотропия, сжимаемость и пр. Однако обработка экспериментальных данных СФ для восстановления ПФР очень чувствительна к базовой модели феррожидкости, выбранной для интерпретации экспериментальных данных. Только при учете таких факторов как полидисперсность, межчастичные корреляции, вызванная внешним магнитным полем анизотропия, можно минимизировать ошибки при восстановлении ПФР. Теоретические исследования и компьютерное моделирование, в отличие от экспериментальных методов, подходят к проблеме изучения микроструктуры феррожидкостей с другой стороны. В базовой модели изначально определена микроструктура феррожидкости. Методами компьютерного моделирования и теоретически вычисляется ПФР, а затем с помощью преобразования Фурье находится СФ. Таким образом, теория и компьютерное моделирование позволяют проследить как изменение микроструктуры системы отражается на СФ. Эти данные служат основой для интерпре-

тации экспериментальных результатов и определения закономерностей в поведении СФ, его зависимости от фракционного состава феррожидкости, межчастичных корреляций, внешнего магнитного поля.

Что касается теоретических исследований, то СФ феррожидкости, с частицами интенсивно взаимодействующими друг с другом посредством магнитных диполь-дипольных сил, достаточно полно изучен [6, 18], [28] - [31]. Такие феррожидкости содержат агрегаты феррочастиц в форме гибких цепочек, колец или сеток. Наличие таких агрегатов подтверждено данными компьютерного моделирования [18, 28]; известны также косвенные признаки их присутствия в экспериментах [6]. Теоретические работы позволили объяснить анизотропию СФ во внешнем магнитном поле в рамках "цепочечной" трактовки [31]. Однако в реальных, широко используемых феррожидкостях типа "магнетит в керосине", стабилизированных олеиновой кислотой устойчивые цепочечные агрегаты фактически невозможны. В работе [32], основываясь на монодисперсной модели дипольных твердых сфер, анизотропия СФ в магнитном поле впервые теоретически была объяснена наличием межчастичных корреляций в феррожидкостях с умеренными концентрациями и невысокой интенсивностью диполь-дипольных взаимодействий. Сравнение построенной теории с результатами компьютерного моделирования [33] (метод Монте Карло) и [34] (метод молекулярной динамики) позволили определить область применимости теории. Поскольку реальные феррожидкости являются полидисперсными по своему гранулометрическому составу, следующим шагом развития теории микроструктуры феррожидкостей послужила работа [35], где было изучено влияние полидисперсности на СФ в отсутствие внешнего магнитного поля. В работе [36] проведено исследование влияния стерических межчастичных взаимодействий немагнитной природы на бидисперсный СФ в отсутствие поля. Построенные аналитические закономерности прошли проверку на результатах компьютерного моделирования, проведенных методом молекулярной динамики. Настоящая работа является продолжением предшествующих теоретических исследований, где изучено влияние внешнего магнитного поля на бидисперсный СФ и ПФР. Исследования проводятся теоретически и методами компьютерного моделирования (метод Монте Карло) на основе бидисперсной модели дипольных твердых сфер.

Целью данной статьи является теоретическое определение ПФР и СФ бидисперсной системы дипольных твердых сфер во внешнем магнитном

поле; исследование закономерностей между дисперсным составом феррожидкости и поведением СФ во внешнем магнитном поле.

Статья организована следующим образом. Во второй главе представлена исследуемая бидисперсная модель дипольных твердых сфер во внешнем магнитном поле. Третья глава посвящена теоретическому построению ПФР и СФ. Описаны методы исследования, определены аналитические выражения порционных ПФР. В четвертой главе изложены детали компьютерного моделирования, проведенного методом Монте Карло. В пятой главе продемонстрированы результаты исследования ПФР и СФ. Заключительная шестая глава содержит выводы.

2 Модель

Феррожидкость моделируется бидисперсной системой однородно намагниченных, твердых сферических частиц. Две компоненты рассматриваемой системы будем называть мелкая и крупная фракции. В мелкой фракции содержится N_s частиц с диаметром σ_s и величиной магнитного момента m_s . Крупная фракция состоит из N_l частиц, диаметра σ_l и величиной магнитного момента m_l . Соответствующие молярные доли частиц фракций $x_s = N_s/N$ и $x_l = N_l/N$, $N = N_s + N_l$. Все частицы взвешены в объеме V при температуре T . Общая объемная концентрация φ определяется суммой объемных концентраций мелкой и крупной фракций $\varphi = \varphi_s + \varphi_l$, где $\varphi_s = N_s \pi \sigma_s^3 / 6V$, $\varphi_l = N_l \pi \sigma_l^3 / 6V$.

Внешнее магнитное поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ направлено параллельно оси z лабораторной системы координат. Каждая частица обладает пятью степенями свободы: три степени свободы приходятся на трансляционное движение, описываемое в сферических координатах перемещением радиус-вектора центра масс i -й частицы $\mathbf{r}_i = (r_i, \theta_i, \phi_i)$ и две степени связаны с вращением ее магнитного момента $\mathbf{m}_i = (m_i, \omega_i, \zeta_i)$.

Общая потенциальная энергия системы $U = U_{int} + U_{ext}$ содержит вклады от парных межчастичных взаимодействий (U_{int}), и одночастичных взаимодействий диполей частиц с внешним магнитным полем (U_{ext}). Энергия U_{int} задается суммой

$$U_{int} = \sum_{i<j}^N u_{ij} = \sum_{i<j}^N u_{ij}^{sh} + u_{ij}^d, \quad (1)$$

где u_{ij}^{hs} - потенциал твердых сфер

$$u_{ij}^{hs} = \begin{cases} \infty & , \quad r_{ij} < (\sigma_i + \sigma_j)/2 \\ 0 & , \quad r_{ij} \geq (\sigma_i + \sigma_j)/2 \end{cases} , \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad , \quad (2)$$

u_{ij}^d - потенциал диполь-дипольного взаимодействия

$$u_{ij}^d = - \left[3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{ij}^3} \right] . \quad (3)$$

Потенциал взаимодействия диполей частиц со внешним магнитным полем определяется формулой

$$U_{ext} = - \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H} = -H \sum_{i=1}^N m_i \cos \omega_i . \quad (4)$$

В качестве меры интенсивности диполь-дипольного взаимодействия традиционно используется параметр диполь-дипольного взаимодействия, имеющий смысл отношения характерной энергии взаимодействия магнитных моментов двух частиц при их контакте к тепловой энергии kT . В бидисперсной системе для частиц из мелкой (крупной) фракции параметр диполь-дипольного взаимодействия определяется соотношением $\lambda_{ss(l)} = \beta m_{s(l)}^2 / \sigma_{s(l)}^3$, где $\beta = 1/kT$. Интенсивность взаимодействия мелкой и крупной частиц задается параметром $\lambda_{sl} = 8\beta m_s m_l / (\sigma_s + \sigma_l)^3$. Величина взаимодействия магнитных моментов мелких (крупных) частиц с внешним магнитным полем описывается параметром Ланжевена $\alpha_{s(l)} = \beta m_{s(l)} H$.

Типичные, широко используемые феррожидкости типа "магнетит в керосине", стабилизированные олеиновой кислотой, имеют среднее значение параметра диполь-дипольного взаимодействия $\lambda \sim 1$, объемную концентрацию $\varphi \sim 0.1$. Количество крупных частиц в таких системах не превосходит 20%. Такие феррожидкости достигают $\sim 80\%$ намагниченности насыщения, когда параметр Ланжевена $\alpha = 5$. Поэтому в статье феррожидкость будет изучаться для следующих параметров системы: $\varphi = 0.1$; $\varphi_l = 0.01$ и 0.02 ; $\lambda_{ss} = 0.77$; $\lambda_{ll} = 1.5$ и 2.6 ; $\alpha_s < 0, 1, 2$ и 5 .

3 Теория

СФ бидисперсной системы $S(\mathbf{q})$ можно представить в виде суммы порциальных СФ [37]

$$S(\mathbf{q}) = S_{ss}(\mathbf{q}) + 2S_{sl}(\mathbf{q}) + S_{ll}(\mathbf{q}) , \quad (5)$$

$$S_{\gamma\epsilon}(\mathbf{q}) = x_\gamma \delta_{\gamma\epsilon} + x_\gamma x_\epsilon \rho \int d\mathbf{r} [g_{\gamma\epsilon}(\mathbf{r}) - 1] \exp[-i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{q})] , \quad (6)$$

где \mathbf{q} - волновой вектор, $\gamma, \epsilon \in \{s, l\}$, $\delta_{\gamma\epsilon}$ символ Кронекера, $g_{\gamma\epsilon}(\mathbf{r})$ - порциальные ПФР, $\rho = N/V$ числовая концентрация. ПФР имеет смысл плотности вероятности того, что две частицы занимают положения \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 в объеме системы, а радиус вектор $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ связывает центры двух случайно выбранных частиц с номерами 1 и 2. Для порциальных ПФР величина \mathbf{r} является расстоянием между двумя случайно выбранными мелкими частицами (g_{ss}), или расстоянием между двумя крупными частицами (g_{ll}), или когда одна выбранная частица крупная, другая мелкая (g_{sl}). Полную ПФР системы можно определить суммой порциальных ПФР с весовыми коэффициентами

$$g(\mathbf{r}) = x_s^2 g_{ss}(\mathbf{r}) + 2x_s x_l g_{sl}(\mathbf{r}) + x_l^2 g_{ll}(\mathbf{r}) . \quad (7)$$

Классический результат группового (вириального) разложения [23, 37, 38] представляет ПФР в виде ряда по степеням концентрации

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{k=2}^{\infty} \rho^{k-2} B_k(\mathbf{r}) . \quad (8)$$

Коэффициенты $B_k(\mathbf{r})$ аналогичны вириальным коэффициентам и могут быть выражены через функцию Майера $f(ij) = \exp(-\beta u_{ij}) - 1$, [37] - [40]. Например, первые два слагаемых имеют вид

$$B_2(\mathbf{r}) = \langle f(12) + 1 \rangle_{12} , \quad (9)$$

$$B_3(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_3 \langle (f(12) + 1) f(13) f(23) \rangle_{123} , \quad (10)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем ориентациям магнитного момента с учетом энергии его взаимодействия с полем и нормировки

$$\langle \dots \rangle_i = \frac{\alpha}{4\pi \sinh(\alpha)} \int \dots \exp(\alpha \cos \omega_i) d\Omega_{\mathbf{i}} , \quad d\Omega_{\mathbf{i}} = \sin \omega_i d\omega_i d\zeta_i . \quad (11)$$

Следуя [32, 33, 41] в каждой функции Майера может быть отдельно выделен вклад, связанный со взаимодействием твердых сфер $f^{hs}(ij) = \exp(-\beta u_{ij}^{hs}) - 1$; вклад диполь-дипольного взаимодействия $f^d(ij) = \exp(-\beta u_{ij}^d) - 1$ может быть представлен в виде ряда Тейлора, в котором "малым параметром" будет λ_{ij}

$$f(ij) = f^{hs}(ij) + (f^{hs}(ij) + 1)f^d(ij) = f^{hs}(ij) + (f^{hs}(ij) + 1) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-\beta u_{ij}^d)^l}{l!} . \quad (12)$$

В таком разложении каждое слагаемое ПФР может быть ассоциировано с диаграммой в вершинах которой располагаются частицы, а линии, соединяющие вершины, обозначают интегралы от соответствующих функций. На Рис. 1 представлены двух и трех-частичные диаграммы, позволяющие определить ПФР до первого порядка по концентрации ρ и до второго порядка по потенциалу диполь-дипольного взаимодействия u_{ij}^d . Двойная сплошная линия обозначает функцию Майера для системы твердых сфер $f^{hs}(ij)$, сплошная линия соответствует комбинации $f^{hs}(ij) + 1$, n пунктирных линий обозначают $(-\beta u_{ij}^d)^n/n!$. Интегралы, определяющие каждую диаграмму на Рис. 1, представлены ниже

$$I_{2a} = f^{hs}(12) + 1 \quad (13)$$

$$I_{2b} = (f^{hs}(12) + 1) \left\langle \frac{-\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right\rangle_{12} , \quad (14)$$

$$I_{2c} = (f^{hs}(12) + 1) \left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{-\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right)^2 \right\rangle_{12} , \quad (15)$$

$$I_{3a} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 f^{hs}(13) f^{hs}(23), \quad (16)$$

$$I_{3b} = (f^{hs}(12) + 1) \left\langle \frac{-\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right\rangle_{12} \int d\mathbf{r}_3 f^{hs}(13) f^{hs}(23), \quad (17)$$

$$I_{3c} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 (f^{hs}(13) + 1) f^{hs}(23) \left\langle \frac{-\beta u_{13}^d}{\lambda_{13}} \right\rangle_{13}, \quad (18)$$

$$I_{3d} = (f^{hs}(12) + 1) \left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{-\beta u_{12}^d}{\lambda_{12}} \right)^2 \right\rangle_{12} \int d\mathbf{r}_3 f^{hs}(13) f^{hs}(23), \quad (19)$$

$$I_{3e} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 (f^{hs}(13) + 1) f^{hs}(23) \left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{-\beta u_{13}^d}{\lambda_{13}} \right)^2 \right\rangle_{13}, \quad (20)$$

$$I_{3f} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 (f^{hs}(13) + 1) f^{hs}(23) \left\langle \frac{(-\beta u_{12}^d)(-\beta u_{13}^d)}{\lambda_{12}\lambda_{13}} \right\rangle_{123}, \quad (21)$$

$$I_{3g} = (f^{hs}(12) + 1) \int d\mathbf{r}_3 (f^{hs}(13)+1)(f^{hs}(23)+1) \left\langle \frac{(-\beta u_{13}^d)(-\beta u_{23}^d)}{\lambda_{13}\lambda_{23}} \right\rangle_{123}, \quad (22)$$

Поскольку рассматриваемая система является бидисперсной каждая частица диаграммы может быть двух типов: мелкая и крупная. Вклад каждой диаграммы в ПРФ зависит от типа частиц входящих в ее состав. Диаграммы у которых частицы 1 и 2 принадлежат мелкой (крупной) фракции вносят вклад в порциальные ПФР $g_{ss}(\mathbf{r})$ ($g_{ll}(\mathbf{r})$). Если 1 и 2 являются частицами разных фракций, то соответствующие диаграммы учитываются в $g_{sl}(\mathbf{r})$.

3.1 ПФР в отсутствие внешнего поля

В отсутствие внешнего магнитного поля феррожидкость в целом является изотропной и ПФР зависит только от расстояния $r = |\mathbf{r}|$. Поэтому СФ зависит только от модуля $q = |\mathbf{q}|$ волнового вектора. Вычисление ПФР в отсутствие внешнего магнитного поля для бидисперсной системы представлено в [36] до слагаемых порядка $\rho\lambda_{\gamma\epsilon}^4$. Приведены явные выражения для диаграмм, определяющих второй и третий вириальные коэффициенты до четвертого порядка по $\lambda_{\gamma\epsilon}^4$. Показано, что в отсутствие внешнего магнитного поля диаграммы, в структуру которых входит одна пунктирная линия, равны нулю. Проведено сравнение полученного вириального разложения ПФР с результатами компьютерного моделирования (метод молекулярной динамики). Определена область применимости построенной теории: $\varphi < 0.15$, $\lambda_{\gamma\epsilon} < 2$. Изучена роль стерического потенциала межчастичного взаимодействия в парных корреляциях: показано, что ПФР очень чувствительна к типу короткодействующего стерического потенциала. В данной главе, в Таблице 1, приведены явные выражения для $I_{2a}(r)$, $I_{2c}(r)$, $I_{3a}(r)$, $I_{3d}(r)$ и $I_{3e}(r)$, которые в дальнейшем в статье будут использоваться. Для удобства записи введено следующее обозначение d_{ij} – расстояние между центрами i и j частицами; для бидисперсной системы d_{ij} может принимать три различных значения: σ_s , σ_l и $\sigma_{sl} = (\sigma_s + \sigma_l)/2$. Таким образом, порциальные ПФР для случая отсутствия внешнего магнитного поля в ограничении слагаемыми порядка $\rho\lambda_{\gamma\epsilon}^2$ имеет вид [36]

$$\begin{aligned}
 g_{ss(l)}(r) &= \left[I_{2a}(r) + \lambda_{ss(l)}^2 \sigma_{s(l)}^6 I_{2c}(r) \right]_{d_{12}=\sigma_{s(l)}} \quad (23) \\
 &+ \rho x_{s(l)} \left[I_{3a}(r) + \lambda_{ss(l)}^2 \sigma_{s(l)}^6 (I_{3d}(r) + 2I_{3e}(r)) \right]_{d_{ij}=\sigma_{s(l)}} \\
 &+ \rho x_{l(s)} \left[I_{3a}(r) + \lambda_{ss(l)}^2 \sigma_{s(l)}^6 I_{3d}(r) + 2\lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{3e}(r) \right]_{d_{12}=\sigma_{s(l)}; d_{13}=d_{23}=\sigma_{sl}} ,
 \end{aligned}$$

$$g_{sl}(r) = \left[I_{2a}(r) + \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{2c}(r) \right]_{d_{12}=\sigma_{sl}} \quad (24)$$

$$+ \rho x_s \left[I_{3a}(r) + \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{3d}(r) + \lambda_{ss}^2 \sigma_s^6 I_{3e}(r) \right]_{d_{12}=d_{23}=\sigma_{sl}; d_{13}=\sigma_s}$$

$$\begin{aligned}
& + \rho x_l \left[I_{3a}(r) + \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{3d}(r) + \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 I_{3e}(r) \right]_{d_{12}=d_{13}=\sigma_{sl}; d_{23}=\sigma_l} \\
& + \rho x_s \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 [I_{3e}(r)]_{d_{12}=d_{13}=\sigma_{sl}; d_{23}=\sigma_s} + \rho x_l \lambda_{ll}^2 \sigma_l^6 [I_{3e}(r)]_{d_{12}=d_{23}=\sigma_{sl}; d_{13}=\sigma_l}
\end{aligned}$$

3.2 ПФР во внешнем магнитном поле

Во внешнем магнитном поле ПФР зависит не только от r , но и от угла $\theta = \theta_{12}$ между радиус-вектором \mathbf{r} , соединяющим 1 и 2 частицы и направлением магнитного поля \mathbf{H} (осью z). Соответственно, СФ также становится функцией компонент волнового вектора $\mathbf{q} = (q_{\perp}, q_{\parallel})$, перпендикулярной и параллельной направлению внешнего магнитного поля. Изучение анизотропии ПФР в поле для монодисперсной феррожидкости проведено в работах [32, 33], где подробно изложена процедура усреднения диаграмм по ориентациям магнитного момента $\langle \dots \rangle_i$ и положению третьей частицы $d\mathbf{r}_3$. В случае присутствия поля в ПФР появляются вклады, линейные по $\lambda_{\gamma\epsilon}$, поскольку диаграммы I_{2b} , I_{3b} и I_{3c} на Рис. 1 становятся ненулевыми. Для феррожидкостей с $\lambda_{\gamma\epsilon} \lesssim 1$ эти слагаемые в основном определяют анизотропию ПФР в поле. Данная работа ограничивается вычислением для бидисперсной системы в поле двух и трехчастичных диаграмм линейных по $\lambda_{\gamma\epsilon}$: $I_{2b}(r, \theta)$, $I_{3b}(r, \theta)$ и $I_{3c}(r, \theta)$ и двухчастичной диаграммы квадратичной по $\lambda_{\gamma\epsilon}^2$: $I_{2c}(r, \theta)$.

Первый шаг при вычислении перечисленных выше диаграмм – усреднение по ориентациям магнитных моментов феррочастиц

$$\left\langle \frac{-\beta u_{ij}^d}{\lambda_{ij}} \right\rangle_{ij} = \frac{2}{r_{ij}^3} L(\alpha_i) L(\alpha_j) P_2(\cos \theta_{ij}), \quad (25)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{-\beta u_{ij}^d}{\lambda_{ij}} \right)^2 \right\rangle_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^6} \left[\frac{36}{35} L_3(\alpha_i) L_3(\alpha_j) P_4(\cos \theta_{ij}) \right. \quad (26)$$

$$\left. + \left(\frac{L(\alpha_i) L_3(\alpha_j)}{\alpha_i} + \frac{L(\alpha_j) L_3(\alpha_i)}{\alpha_j} + \frac{4}{7} L_3(\alpha_i) L_3(\alpha_j) \right) P_2(\cos \theta_{ij}) \right]$$

Таблица 1: Коэффициенты $I_{kl}(r)$ в разложении ПФР в отсутствие внешнего магнитного поля [36]. Каждый коэффициент равен нулю в области $r < d_{12}$.

| Коэффициент | Область | Формула |
|-------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $I_{2a}(r)$ | $r \geq d_{12}$ | 1 |
| $I_{2c}(r)$ | $r \geq d_{12}$ | $\frac{1}{3r^6}$ |
| $I_{3a}(r)$ | $d_{12} \leq r < d_{13} + d_{23}$ $r \geq d_{13} + d_{23}$ | $\frac{\pi}{6} \left[\frac{1}{2}r^3 - 3r(d_{13}^2 + d_{23}^2) + 4(d_{13}^3 + d_{23}^3) - \frac{3}{4r}(d_{13}^2 - d_{23}^2)^2 \right]$ 0 |
| $I_{3d}(r)$ | $r \geq d_{12}$ | $I_{3a}(r)I_{2c}(r)$ |
| $I_{3e}(r)$ | $d_{12} \leq r < d_{13} + d_{23}$ $r \geq d_{13} + d_{23}$ | $\frac{\pi(r + d_{23} - d_{13})^2}{36rd_{13}^4(r + d_{23})^3} [3r^3 + r^2(3d_{23} - 2d_{13}) - r(8d_{13}d_{23} + 3d_{23}^2 + d_{13}^2) - 6d_{13}d_{23}^2 - 3d_{13}^2d_{23} - 3d_{23}^3]$ $-\frac{4\pi}{9} \frac{d_{23}^3}{(r^2 - d_{23}^2)^3}$ |

$$\begin{aligned}
& + \frac{L(\alpha_i)L_3(\alpha_j)}{2\alpha_i} + \frac{L(\alpha_j)L_3(\alpha_i)}{2\alpha_j} - \frac{1}{10}L_3(\alpha_i)L_3(\alpha_j) \\
& + \left[\frac{9L(\alpha_i)L(\alpha_j)}{2\alpha_i\alpha_j} - \frac{L(\alpha_i)}{\alpha_i} - \frac{L(\alpha_j)}{\alpha_j} + \frac{1}{2} \right],
\end{aligned}$$

где $L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha$ – функция Ланжевена; $L_3(\alpha) = 1 - 3L(\alpha)/\alpha$; $P_2(z) = (3z^2 - 1)/2$ – второй полином Лежандра; $P_4(z) = (35z^4 - 30z^2 + 3)/8$ – четвертый полином Лежандра; θ_{ij} – угол между радиус-вектором \mathbf{r}_{ij} , соединяющим i и j частицы и направлением магнитного поля \mathbf{H} (осью z).

Следующим шагом является усреднение по положению третьей частицы $d\mathbf{r}_3$. Множитель $[f^{hs}(ij) + 1]$ в интегралах (17) и (18) ограничивает область интегрирования $r_{ij} \geq d_{ij}$. В свою очередь, множитель $f^{hs}(ij)$ означает, что центр частицы i должен располагаться внутри исключенного объема со стороны частицы j . Последовательность интегрирований проводится в новой системе координат, в которой ось z' направлена вдоль радиус-вектора \mathbf{r} , соединяющего центры 1 и 2 частиц. Результаты усреднения приведены в Таблице 2.

Учитывая, что вклад в $g_{ss(l)}(r, \theta)$ дают диаграммы, у которых 1 и 2 частицы принадлежат мелкой (крупной) фракции, а $g_{sl}(r, \theta)$ учитывает все диаграммы в которых 1 и 2 частицы принадлежат разным фракциям, приходим к аналитическому выражению для порциальных ПФР во внешнем магнитном поле

$$\begin{aligned}
g_{ss(l)}(r, \theta) = & \left\{ g_{ss(l)}(r) - \lambda_{ss(l)}^2 \sigma_{s(l)}^6 [I_{2c}(r)]_{d_{12}=\sigma_{s(l)}} \right. & (27) \\
& \left. + \lambda_{ss(l)}^2 \sigma_{s(l)}^6 [I_{2c}(r, \theta)]_{d_{12}=\sigma_{s(l)}; \alpha_i=\alpha_{s(l)}} \right\} + \lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 [I_{2b}(r, \theta)]_{d_{12}=\sigma_{s(l)}; \alpha_i=\alpha_{s(l)}} \\
& + \rho x_{s(l)} \lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 [(I_{3b}(r, \theta) + 2I_{3c}(r, \theta))]_{d_{ij}=\sigma_{s(l)}; \alpha_i=\alpha_{s(l)}} \\
& + \rho x_{l(s)} \left[\lambda_{ss(l)} \sigma_{s(l)}^3 I_{3b}(r, \theta) + 2\lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{3c}(r, \theta) \right]_{d_{12}=\sigma_{s(l)}; d_{13}=d_{23}=\sigma_{sl}; \alpha_1=\alpha_2=\alpha_{s(l)}, \alpha_3=\alpha_{l(s)}},
\end{aligned}$$

Таблица 2: Коэффициенты $I_{2b}(r, \theta)$, $I_{3b}(r, \theta)$ и $I_{3c}(r, \theta)$ в разложении ПФР во внешнем магнитном поле. Каждый коэффициент равен нулю в области $r < d_{12}$.

| Коэффициент | Область | Формула |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $I_{2b}(r, \theta)$ | $r \geq d_{12}$ | $\frac{2}{r^3} L(\alpha_1) L(\alpha_2) P_2(\cos \theta)$ |
| $I_{2c}(r, \theta)$ | $r \geq d_{12}$ | формула (26), где $i = 1, j = 2$ |
| $I_{3b}(r, \theta)$ | $r \geq d_{12}$ | $I_{2b}(r, \theta) I_{3a}(r)$ |
| $I_{3c}(r, \theta)$ | $d_{12} \leq r < d_{13} + d_{23}$ $r \geq d_{13} + d_{23}$ | $\frac{\pi}{12r^3 d_{13}^3} (r^2 - d_{13}^2 - d_{23}^2 - 4d_{13}d_{23}) (r^2 - [d_{13} - d_{23}]^2)^2 \times L(\alpha_1) L(\alpha_3) P_2(\cos \theta)$ $-\frac{8\pi d_{23}^3}{3r^3} L(\alpha_1) L(\alpha_3) P_2(\cos \theta)$ |

$$g_{sl}(r, \theta) = \{g_{sl}(r) - \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 [I_{2c}(r)]_{d_{12}=\sigma_{sl}} \quad (28)$$

$$+ \lambda_{sl}^2 \sigma_{sl}^6 [I_{2c}(r, \theta)]_{d_{12}=\sigma_{sl}; \alpha_{1(2)}=\alpha_{s(l)}} \} + \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 [I_{2b}(r, \theta)]_{d_{12}=\sigma_{sl}; \alpha_{1(2)}=\alpha_{s(l)}}$$

$$+ \rho x_s [\lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 I_{3b}(r, \theta) + \lambda_{ss} \sigma_s^3 I_{3c}(r, \theta)]_{d_{12}=d_{23}=\sigma_{sl}; d_{13}=\sigma_s; \alpha_1=\alpha_3=\alpha_s, \alpha_2=\alpha_l}$$

$$+ \rho x_l \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 [I_{3b}(r, \theta) + I_{3c}(r, \theta)]_{d_{12}=d_{13}=\sigma_{sl}; d_{23}=\sigma_l; \alpha_1=\alpha_s, \alpha_2=\alpha_3=\alpha_l}$$

$$+ \rho x_s \lambda_{sl} \sigma_{sl}^3 [I_{3c}(r, \theta)]_{d_{12}=d_{13}=\sigma_{sl}; d_{23}=\sigma_s; \alpha_1=\alpha_l; ; \alpha_3=\alpha_s}$$

$$+ \rho x_l \lambda_{ll} \sigma_l^3 [I_{3c}(r, \theta)]_{d_{12}=d_{23}=\sigma_{sl}; d_{13}=\sigma_l; \alpha_i=\alpha_l} \cdot$$

В фигурных скобках (27) и (28) исключен вклад в ПФР от диаграммы $I_{2c}(r)$, не учитывающий влияние поля и явно включен вклад от диаграммы $I_{2c}(r, \theta)$, учитывающий это влияние.

4 Компьютерное моделирование

Компьютерное моделирование проводилось методом Монте Карло (МК) для канонического (NVT) ансамбля [42, 43]. Симуляционная ячейка имела кубическую форму с объемом $V = L^3$, к которой были применены периодические граничные условия. Дальнодействующие дипольные взаимодействия учитывались при помощи суммирования Эвальда с соответствующими граничными условиями [42, 43]. Для каждого случая начальная конфигурация содержала $N_s = 1372$ частиц мелкой фракции, размещенных на гранецентрированной кубической решетке при заданной объемной концентрации φ_s . Число частиц крупной фракции N_l выбиралось в соответствии с определенной объемной концентрацией φ_l . Крупные частицы размещались случайно; в случае возникновения пересечений частиц, конфигурация отвергалась, и процедура расстановки крупных частиц повторялась. Один МК цикл содержал трансляционные или ориентационные перемещения $N = N_s + N_l$ случайно выбранных частиц. Параметры максимальных трансляционных и ориентационных сдвигов были выбраны так, чтобы коэффициент принятия конфигураций был порядка 30% и 50% соответственно. В каждом случае система приводилась в состояние равновесия 10^5 МК циклами; результаты определялись в течении 10^6 МК циклов. ПФР измерялась стандартными методами [42, 43]. Парциальные СФ вычислялись без использования прямого преобразования Фурье ПФР по следующей формуле

$$S_{\gamma\epsilon}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_\gamma(\mathbf{q}) \rho_\epsilon(-\mathbf{q}) \rangle , \quad (29)$$

где $\rho_\gamma(\mathbf{q})$ – Фурье компонента концентрации частиц типа γ , определяемая соотношением

$$\rho_\gamma(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^{N_\gamma} \exp[-i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q})] , \quad (30)$$

в котором волновой вектор согласован с периодическими граничными условиями и задается формулой $\mathbf{q} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$; $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по ансамблю. Во внешнем магнитном поле волновые вектора рассматривались либо параллельными (\mathbf{q}_{\parallel}) либо перпендикулярными (\mathbf{q}_{\perp}) направлению поля. СФ для волновых векторов $|\mathbf{q}_{\perp}|$ усреднялся.

5 Результаты

В данном разделе результаты будут демонстрироваться для пяти моделей феррожидкости, имеющих разный дисперсный состав, но общую объемную концентрацию $\varphi = 0.1$. Основные характеристики систем приведены в Таблице 3. Влияние внешнего магнитного поля на ПФР и СФ будет представлено для двух случаев: параллельного ($g(r, 0), S(q_{\parallel}) = S(q_{\perp} = 0, q_{\parallel})$) и перпендикулярного ($g(r, \pi/2), S(q_{\perp}) = S(q_{\perp}, q_{\parallel} = 0)$) внешнему магнитному полю \mathbf{H} .

Таблица 3: Характеристики, исследуемых в данной главе моделей феррожидкости.

| Модель | σ_l/σ_s | φ_s | φ_l | λ_{ss} | λ_{sl} | λ_{ll} | N_s | N_l | L/σ_{ss} |
|--------|---------------------|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|-------|-------|-----------------|
| M1 | 1.25 | 0.09 | 0.01 | 0.77 | 1.06 | 1.51 | 1372 | 78 | 19.984724 |
| M2 | 1.25 | 0.08 | 0.02 | 0.77 | 1.06 | 1.51 | 1372 | 176 | 20.786911 |
| M3 | – | 0.10 | 0.00 | 0.77 | – | – | 1372 | – | 19.295273 |
| M4 | 1.50 | 0.09 | 0.01 | 0.77 | 1.34 | 2.61 | 1372 | 45 | 19.984180 |
| M5 | 1.50 | 0.08 | 0.02 | 0.77 | 1.34 | 2.61 | 1372 | 102 | 20.786964 |

5.1 Парная функция распределения

На Рис. 2, 3 представлены теоретические порциальные ПФР (27), (28) для системы M2 при различной интенсивности внешнего магнитного поля ($\alpha_s = 0, 1, 2$, и 5) в направлениях параллельном ($\theta = 0$, Рис. 2) и перпендикулярном ($\theta = \pi/2$, Рис. 3) внешнему магнитному полю. Черная линия обозначает $g_{ss}(r, \theta)$; синяя - $g_{sl}(r, \theta)$; красная линия соответствует $g_{ll}(r, \theta)$. В нулевом поле ($\alpha_s = \alpha_l = 0$) корреляции в обоих направлениях эквивалентны (Рис. 2 (а) идентичен Рис. 3 (а)); в области контакта частиц ($r \simeq d_{12}$) порциальные ПФР демонстрируют короткодействующие притягивающие межчастичные корреляции. Увели-

чение магнитного поля приводит к значительному увеличению притягивающих корреляций в направлении параллельном внешнему магнитному полю (Рис. 2 от (б) к (г)) и уменьшению притягивающих взаимодействий в перпендикулярном полю направлении (Рис. 3 от (б) к (в)). В сильном магнитном поле ($\alpha_s = 5$, Рис. 3 (г)) в перпендикулярном направлении преобладают отталкивающие корреляции в области контакта ($r \simeq d_{12}$), где значение порциальных ПФР меньше единицы. С ростом внешнего магнитного поля значение функций $g_{\gamma\epsilon}(r, 0)$ при $r \simeq d_{12}$ возрастает за счет усиления корреляций типа голова-хвост между магнитными моментами частиц в направлении поля, в то время как значение функций $g_{\gamma\epsilon}(r, \pi/2)$ при $r \simeq d_{12}$ уменьшается из-за увеличения отталкивающего межчастичного взаимодействия типа бок-о-бок между параллельными направлениями магнитных моментов феррочастиц. Заметим, что в параллельном полю направлении всегда справедливо соотношение $g_{ss}(r \simeq d_{12}, 0) < g_{sl}(r \simeq d_{12}, 0) < g_{ll}(r \simeq d_{12}, 0)$. Это означает, что притяжение значительнее между крупными частицами. В перпендикулярном полю направлении, уже в умеренных полях ($\alpha_s = 2$), наблюдается обратная ситуация $g_{ss}(r \simeq d_{12}, \pi/2) > g_{sl}(r \simeq d_{12}, \pi/2) > g_{ll}(r \simeq d_{12}, \pi/2)$. Такое поведение объясняется тем, что крупные частицы более чувствительны к внешнему полю и уже в умеренных полях имеют направления магнитных моментов близкое к расположению бок-о-бок, что приводит к резкому уменьшению притягивающих взаимодействий в направлении перпендикулярном полю.

На Рис. 4, 5 показано сравнение общей ПФР (7), определенной теоретически (сплошные линия) с результатами компьютерного моделирования (точки) для $g(r, 0)$ и $g(r, \pi/2)$. На Рис. 4 рассмотрены системы $M1$ и $M4$; Рис. 5 демонстрирует результаты для систем $M2$ и $M5$. Графики слева соответствуют случаю отсутствия поля ($\alpha_s = \alpha_l = 0$), справа – $\alpha_s = 5$. Заметим, что на всех графиках функция $g(r, 0)$ сдвинута на единицу вверх для большей ясности картинок. Теория отлично согласуется с данными компьютерного моделирования. В отсутствие внешнего магнитного поля структура ПФР характеризуется двумя ярко выраженными пиками в областях $r \simeq \sigma_s$ и $r \simeq \sigma_{sl}$. Увеличение φ_l (от Рис. 4 (а) к Рис. 5 (а) и от Рис. 4 (в) к Рис. 4 (в)), при неизменной общей объемной концентрации φ , приводит к небольшому уменьшению притягивающих корреляций в области $r \simeq \sigma_s$ и к незначительному росту притягивающих корреляций в области $r \simeq \sigma_{sl}$. Изменение размера крупных частиц при

неизменных объемных концентрациях φ_s и φ_l (Рис. 4 от (а) к (в) и Рис. 5 (а) к (в)) влечет небольшой рост притягивающих корреляций в области $r \simeq \sigma_s$. Во внешнем магнитном поле, в направлении параллельном полю, изменение дисперсионного состава качественно подобно отражается на поведении ПФР, однако эти изменения гораздо значительнее. Кроме того, при высокой концентрации крупных частиц ($\varphi_l = 0.02$) (Рис. 5 (б) и (г)), в структуре ПФР появляется слабо выраженный третий пик в области $r \simeq \sigma_l$. При $\alpha_s = 5$, в перпендикулярном полю направлении, в ПФР наблюдаются отталкивающие корреляции. Для фиксированного значения внешнего магнитного поля происходит только сдвиг положение пика в области $r \simeq \sigma_s$ при изменении дисперсионного состава системы.

5.2 Структурный фактор

Влияние полидисперсности на СФ в отсутствие поля, в умеренных и сильных полях продемонстрировано на Рис. 6. Сравнивались модели $M3$ и $M5$. Верхний график соответствует случаю отсутствия поля ($\alpha_s = \alpha_l = 0$), средний – умеренное поле ($\alpha_s = 2$) и нижний – сильное магнитное поле ($\alpha_s = 5$). Линиями обозначены теоретические СФ (6), точки – результаты компьютерного моделирования. Красная цвет соответствует системе $M3$, черный – $M5$. Сплошная линия - СФ в направлении параллельному полю $S(q_{||})$, пунктир – перпендикулярное полю направление $S(q_{\perp})$. Теория отлично согласуется с данными компьютерного моделирования в области волновых векторов $q\sigma_s \gtrsim 3$. В пределе малых волновых векторов построенная теория не может адекватно описать поведение СФ. Это связано с тем, что рассеивание здесь определяется, в основном, большими длинами волн и очень чувствительно к зависимости ПФР от межчастичного расстояния на масштабах, значительно превышающих размер частиц. Корректное описание СФ в этой области требует вычисления многочастичных диаграмм для порциальных ПФР. В данном разделе будут представлены основные закономерности для первого максимума СФ, наиболее легко поддающегося экспериментальному изучению. Волновые вектора соответствующие первому максимуму СФ определяют рассеивание на масштабах близких к контакту пары частиц.

При $\alpha_s = \alpha_l = 0$ (Рис. 6 (а)), появление полидисперсности в системе приводит к незначительному смещению влево первого максимума СФ. Этот сдвиг обусловлен тем, что в системе появляются крупные части-

цы, и среднее расстояние между центрами в каждой паре феррочастиц, являющейся центром рассеивания, становится больше. Естественно, что при этом увеличивается характерное значение длины волны рассеивания и уменьшается значение волнового вектора q , при котором СФ является максимальным.

Во внешнем магнитном поле, в направлении параллельном полю (Рис. 6 (б), (в), сплошная линия), появление полидисперсности в системе приводит к более выраженному сдвигу влево первого максимума СФ. Кроме того наблюдается смещение первого максимума СФ вниз. Уменьшение значения максимума СФ связано с тем, что появление крупных частиц в системе, при постоянной общей объемной концентрации частиц φ , приводит к уменьшению общего количества частиц, следовательно уменьшается количество пар, рассеивающих на данной длине волны. В сильных полях, в параллельном полю направлении (Рис. 6 (в), сплошная линия), изменение положения первого максимум СФ проявляется значительно.

В перпендикулярном полю направлении (Рис. 6, пунктир) полидисперсность не вызывает больших изменений в поведении СФ. Это связано с тем, что межчастичное отталкивающее взаимодействие бок-о-бок не способствует сближению частиц на расстояния порядка размера частиц. Следовательно пар, рассеивающих на таком расстоянии мало, а незначительное уменьшение общего количества частиц в системе за счет появления крупных частиц, при неизменной общей объемной концентрации, не приводит к существенному изменению количества пар, близко расположенных друг к другу.

Порциальные и общий СФ для системы $M4$ в поле при различных значениях $\alpha_s = 0, 2$ и 5 показаны на Рис. 7 в направлении параллельном внешнему полю и на Рис. 8 в направлении перпендикулярном полю. Линии обозначают теоретические результаты, точки – данные компьютерного моделирования. Красный цвет соответствует $\alpha_s = \alpha_l = 0$, черный цвет – $\alpha_s = 2$ (на Рис. 8 отсутствует для большей ясности картинки) и синий цвет – $\alpha_s = 5$, зеленая линия показывает асимптотическое значение СФ при $q \rightarrow \infty$ (0.968 для $S_{ss}(\mathbf{q})$; 0.032 для $S_{ll}(\mathbf{q})$; 0 для $S_{sl}(\mathbf{q})$; 1 для $S(\mathbf{q})$). Заметим, что в области $q\sigma_s \gtrsim 2$ наблюдается отличное согласование теории и компьютерного моделирования. Прежде всего обратим внимание на общий СФ (Рис. 7 (г) и Рис. 8 (г)). В параллельном полю направлении Рис. 7 (г) внешнее магнитное поле способствует увеличению и сужению первого максимума $S(q_{||})$. Рост максимума связан с тем, что

внешнее магнитное поле усиливает корреляции типа голова-хвост между магнитными моментами ближайших феррочастиц, ориентирующее воздействие поля выстраивает скоррелированные пары частиц по направлению поля, за счет этого происходит рост количества пар феррочастиц рассеивающих на этой длине волны в параллельном полю направления. Положение первого максимума функции $S(q_{\parallel})$ остается неизменным в поле поскольку ближайшее расстояние между парой феррочастиц фиксировано потенциалом твердых сфер. Сужение и рост первого максимума $S(q_{\parallel})$ в поле соответствует экспериментальным наблюдениям [6, 29], [44]-[46] и результатам компьютерного и теоретического моделирования монодисперсной феррожидкости [28, 33, 34, 47, 48].

В перпендикулярном полю направления Рис. 8 (г) структурный фактор $S(q_{\perp})$ также чувствителен к внешнему магнитному полю, первый максимум $S(q_{\perp})$ расширяется и сдвигается в сторону малых волновых векторов при увеличении внешнего поля. Аналогичное поведение хорошо заметно в экспериментальных работах [6, 29], [44]-[46] и соответствует данным компьютерного и теоретического моделирования монодисперсной феррожидкости [28, 33, 34, 47, 48]. Сдвиг положения первого максимума обусловлен тем, что магнитные моменты феррочастиц выстраиваются в направлении внешнего магнитного поля, следовательно в перпендикулярном полю направления возникают отталкивающие конфигурации типа бок-о-бок, и среднее расстояние между частицами в этом направлении увеличивается. Другая интересная зависимость $S(q_{\perp})$ от поля связана с уменьшением значения первого максимума в направлении перпендикулярном полю. Последняя тенденция свидетельствует о том, что в перпендикулярном полю направления притягивающие и отталкивающие межчастичные корреляции взаимно компенсируют друг друга.

Различия в положение первого максимума порциальных СФ (Рис. 7 (а) - (в) и Рис. 8 (а) - (в)) связаны с нормировкой оси абсцисс $q\sigma_s$. В целом, с ростом внешнего поля для порциальных СФ наблюдаются аналогичные тенденции, что и для общего структурного фактора: в параллельном полю направления значение первого максимума возрастает, при этом его положение остается неизменным; в перпендикулярном полю направления происходит расширение и сдвиг влево первого максимума. В поле отклонения $S_{ll}(q_{\perp})$ (Рис. 8 (а)) от асимптотического поведения (зеленая линия) становятся незначительными, поэтому $S_{ll}(q_{\perp})$ характеризуется поведением, близким к идеальному газу невзаимодействующих

частиц. Необходимо отметить, что в поле, в области малых волновых векторов $S_{ll}(q_{\perp})$ имеет отрицательный наклон. Такое поведение кардинально отличается от $S_{ss}(q_{\perp})$, $S_{sl}(q_{\perp})$ и $S(q_{\perp})$. Отрицательный наклон СФ в области малых волновых векторов при низких концентрациях частиц, сильных полях и высоких интенсивностях межчастичного диполь-дипольного взаимодействия изучался ранее в работах [28, 33, 48]. В работе [48] был сделан вывод, что такое поведение СФ связано с дальнедействующими корреляциями в направлении перпендикулярном полю. В работе [33] было продемонстрировано, что отрицательный наклон СФ скорее всего связано с тем, что ориентированные по направлению внешнего магнитного поля магнитные моменты частиц флуктуируют, отклоняясь от наиболее энергетически выгодного расположения.

6 Заключение

В статье приведены результаты вычисления ПФР феррожидкости во внешнем магнитном поле, которая моделировалась бидисперсной системой дипольных твердых сфер. ПФР представлялась в виде вириального ряда по концентрации феррочастиц ρ . Вириальные коэффициенты определялись как ряд по параметру диполь-дипольного взаимодействия λ . Приведены аналитические выражения для порциальных ПФР с точностью до ρ и λ^2 . Анизотропная часть ПФР рассчитана во втором вириальном коэффициенте до второго порядка по λ^2 , в третьем вириальном коэффициенте в низшем порядке по λ (см выражения (27), (28)).

Анализ анизотропной ПФР в параллельном полю направлении показал, что изменение дисперсионного состава качественно подобно поведению ПФР в отсутствие поля, однако эти изменения гораздо значительнее. В параллельном полю направлении структура ПФР характеризуется двумя ярко выраженными пиками в областях $r \simeq \sigma_s$ и $r \simeq \sigma_{sl}$. Увеличение концентрации крупных частиц при неизменной общей объемной концентрации приводит к уменьшению притягивающих корреляций в области $r \simeq \sigma_s$ и к росту притягивающих корреляций в области $r \simeq \sigma_{sl}$. Изменение размера крупных частиц при неизменных объемных концентрациях φ_s и φ_l влечет рост притягивающих корреляций в области $r \simeq \sigma_s$. При высокой концентрации крупных частиц ($\varphi_l = 0.02$) в структуре ПФР появляется слабо выраженный третий пик в области $r \simeq \sigma_l$. В перпендикулярном полю направлении ПФР крайне малочув-

ствительна к дисперсионному составу феррожидкости и демонстрирует преобладание отталкивающих взаимодействий в сильных полях. Сравнение теоретической ПФР с результатами компьютерного моделирования (МК) показало отличное согласование данных в слабых, умеренных и сильных полях для различных моделей феррожидкости (Таблица 3).

Рассчитанная ПФР использовалась для изучения СФ и его анизотропии в магнитном поле. Появление полидисперсности в системе приводит к смещению влево и вниз первого максимума СФ в направлении параллельном полю. Причиной смещения влево является увеличение среднего расстояния между центрами в каждой паре феррочастиц при появлении крупных частиц в системе. Уменьшение значения максимума СФ связано с тем, что появление крупных частиц в системе при постоянной общей объемной концентрации частиц φ приводит к уменьшению общего количества частиц, следовательно уменьшается количество пар, рассеивающих на данной длине волны. В перпендикулярном полю направлении полидисперсность не вызывает значительных изменений в поведении СФ. Проведено сравнение теоретического СФ с результатами Монте Карло компьютерного моделирования. В области волновых векторов $q\sigma_s \gtrsim 2$ получено отличное согласование данных.

Полученные данные являются основой для интерпретации экспериментальных результатов малоуглового нейтронного рассеивания и определения закономерностей в поведении СФ, его зависимости от фракционного состава феррожидкости и внешнего магнитного поля.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 12-02-12063-офим, 12-02-31079-мол и 13-01-96032-р-урал-а), а также в рамках проекта № 2.609.2011, финансируемого Министерством образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

- [1] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
- [2] B. Luigjes, D. M. E. Thies-Weesie, A. P. Philipse, and B. H. Erne, *Journal of Physics Condensed Matter* **24**, 245104 (2012).
- [3] A. F. Pshenichnikov and A. S Ivanov, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **86**, 051401 (2012).
- [4] V. Socoliuc, D. Bica, and L.Vekas, *Magnetohydrodynamics* **47**, 201 (2011).
- [5] M. V. Avdeev, E. Dubois, G. Meriguet, E. Wandersman, V. M. Garamus, A. V. Feoktystov, and R. Perzynski, *Journal of Applied Crystallography* **42**, 1009 (2009).
- [6] F. Gazeau, E. Dubois, J. Bacri, F. Boue, A. Cebers, and R. Perzynski, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **65**, 031403 (2002).
- [7] A.A. Bozhko, M.T. Kuchukova and G.F. Putin, *Magnetohydrodynamics* **49**, 161 (2013).
- [8] C. Magnet, P. Kuzhir, G. Bossis, A. Meunier, L. Suloeva, and A. Zubarev, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **86**, 011404 (2012).
- [9] A. Y. Zubarev, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **93**, 80 (2001).
- [10] A. Y. Zubarev and L. Y. Iskakova, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **105**, 1018 (2007).
- [11] E. Minina, E. Novak, and S. Kantorovich, *Magnetohydrodynamics* **49**, 169 (2013).
- [12] P. I. C. Teixeira, *Journal of Physics Condensed Matter* **25**, 195102 (2013).
- [13] E.A. Elfimova, A.O. Ivanov and A.Y. Zubarev, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **103**, 917 (2006).

- [14] Z. Mate, I. Szalai, D. Boda, and D. Henderson, *Molecular Physics* **109**, 203 (2011).
- [15] Е.С. Минина, А.Б. Муратова, Дж. Серда и С.С. Канторович, *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* **143**, 486 (2013).
- [16] L. Rovigatti, J. Russo, and F. Sciortino, *Soft Matter* **8**, 6310, (2012).
- [17] A. F. Pshenichnikov and A. A. Kuznetsov, *Magnetohydrodynamics* **49**, 101 (2013).
- [18] P. J. Camp, G. N. Patey, *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **62**, 5403 (2000).
- [19] Т.А. Прокопьева, В.А. Данилов и С.С. Канторович, *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* **140**, 499 (2011).
- [20] M. V. Avdeev and V. L. Aksenov, *Physics-Uspekhi* **53**, 971 (2010).
- [21] J.S. Pedersen, *Advances in Colloid and Interface Science* **70**, 171 (1997).
- [22] H. Brumberger, *Modern aspects of small-angle scattering* Kluwer Academic Publishers and Nato ASI, Dordrecht/Boston/London (1993).
- [23] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс и Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, Издательство Иностранная литература, Москва (1961).
- [24] V. Socoliuc and L.B. Popescu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **347**, 146 (2013).
- [25] H. J. M. Hanley, J. C. Rainwater, and M. L. Huber, *International Journal of Thermophysics* **9**, 1041(1988).
- [26] A. O. Ivanov and O. B. Kuznetsova, *Physical Review E* **64**, 041405 (2001).
- [27] А.Ю. Зубарев и Л.Ю. Исакова, *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* **143**, 329 (2013).
- [28] J.P. Huang, Z.W. Wang, and C. Holm, *Physical Review E* **71**, 061203 (2005).

- [29] A. Wiedenmann, U. Keiderling, M. Meissner, D. Wallacher, R. Gahler, R.P. May, S. Preevost, M. Klokkenburg, B.H. Erne, and J. Kohlbrecher, *Physical Review B* **77**, 184417 (2008).
- [30] E. Dubois, R. Przynski, F. Boue, and V. Cabuil, *Langmuir* **16**, 5617 (2000).
- [31] E. Pyanzina, S. Kantorovich, J.J. Cerda, A. Ivanov, and C. Holm, *Molecular Physics* **107**, 571 (2009).
- [32] E.A. Elfimova and A.O. Ivanov, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **111**, 146 (2010).
- [33] E.A. Elfimova, A.O. Ivanov, and P.J. Camp, *Journal of Chemical Physics* **136**, 194502 (2012).
- [34] J.J. Cerda, E. Elfimova, V. Ballenegger, E. Krutikova, A. Ivanov, and C. Holm, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 1246 (2011).
- [35] E.V. Krutikova and E.A. Elfimova *Physics of Particles and Nuclei Letters* **8**, 1049 (2011).
- [36] E. Novak, E. Minina, E. Pyanzina, S. Kantorovich, and A. Ivanov, *Journal of Chemical Physics*, in print (2013).
- [37] J.-P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*, 3rd ed., Academic Press, London (2006).
- [38] Р. Балееску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, том 1, Мир, Москва (1978).
- [39] J.E. Mayer and E. Montroll, *Journal of Chemical Physics* **9**, 2 (1941).
- [40] J. de Boer, *Reports on Progress in Physics* **12**, 305 (1949).
- [41] E.A. Elfimova, A.O. Ivanov, and P.J. Camp, *Physical Review E* **136**, 194502 (2012).
- [42] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [43] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, 2nd ed., Academic Press, San Diego (2001).

- [44] D.J. Cebula, S.W. Charles, J. Popplewell, *Colloid and Polymer Science* **259**, 395 (1981).
- [45] G. Meriguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boue, A. Cebers, B. Farago, and R. Perzynski, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 4378 (2006).
- [46] J. Wagner and B. Fisher, *Journal of Chemical Physics* **124**, 114901 (2006).
- [47] G. Meriguet, M. Jordan, and P. Turq, *Journal of Chemical Physics* **121**, 6078 (2004).
- [48] J.J. Cerda, E. Elfimova, V. Ballenegger, E. Krutikova, A. Ivanov, and C. Holm, *Physical Review E* **81**, 011501 (2010).

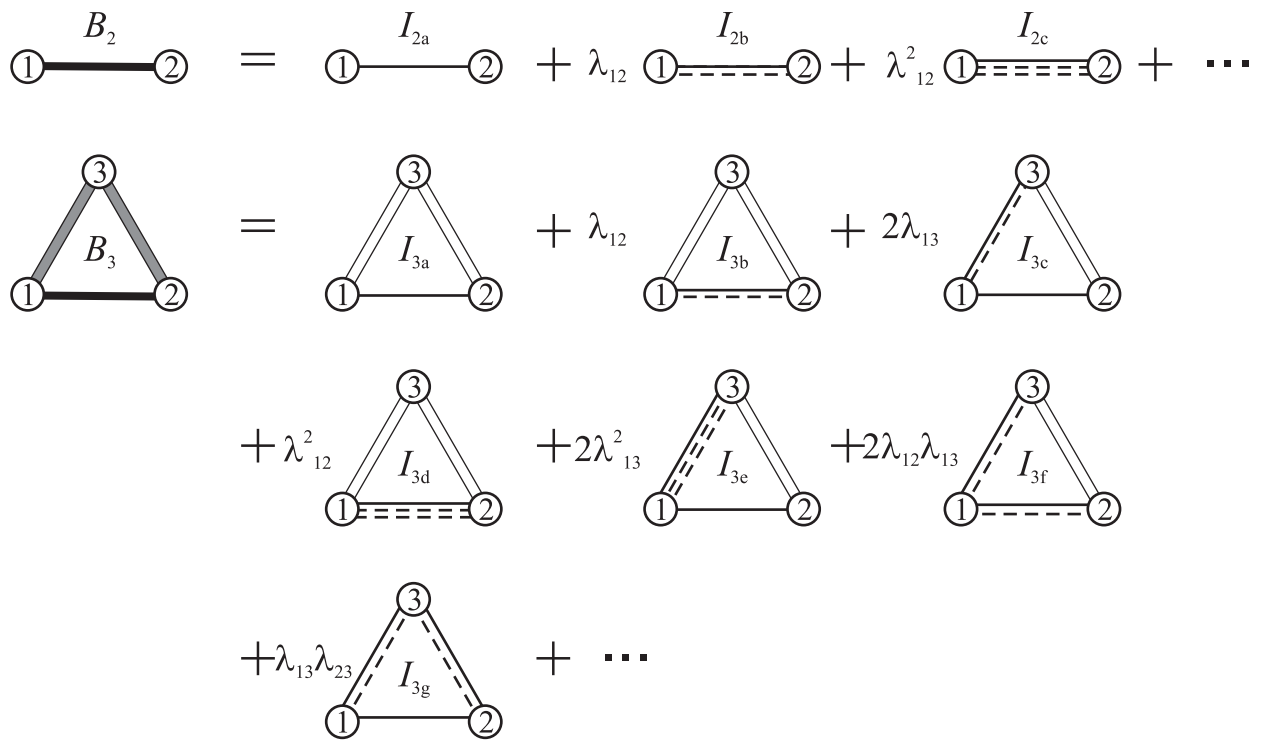


Рис. 1: Диаграммы, соответствующие второму и третьему вириальным коэффициентам и используемые при расчете ПФР для различных размеров частиц $\{1, 2, 3\}$. Двойная сплошная линия обозначает $f^{hs}(ij)$, сплошная линия соответствует комбинации $f^{hs}(ij) + 1$, n пунктирных линий обозначают $(-\beta u_{ij}^d)^n/n!$.

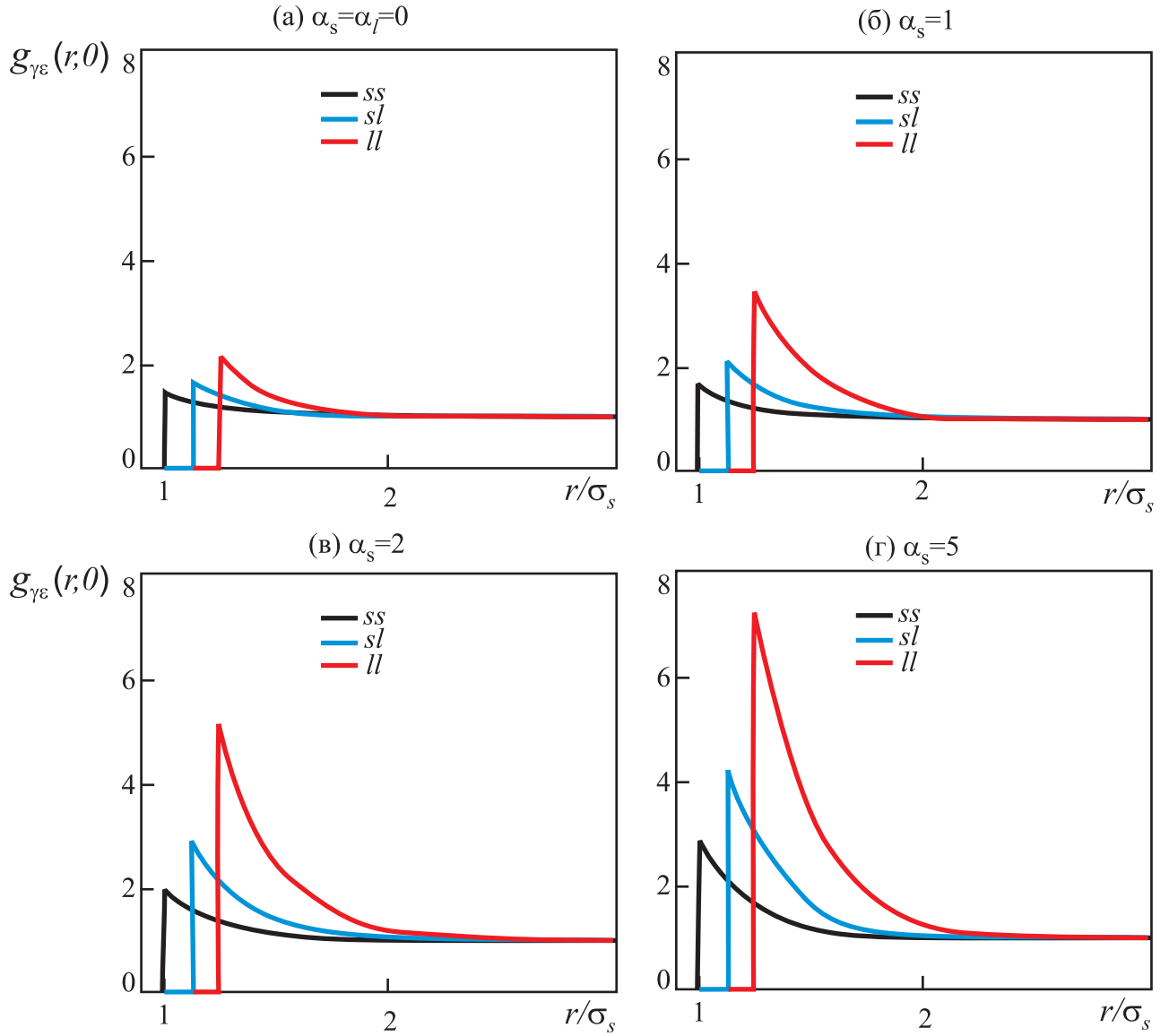


Рис. 2: Теоретические порционные ПФР (27), (28) для системы $M2$ при различной интенсивности внешнего магнитного поля ($\alpha_s = 0$ (а), 1 (б), 2 (в) и 5 (г)) в параллельном поле направлении ($\theta = 0$). Черная линия обозначает $g_{ss}(r, 0)$, синяя - $g_{sl}(r, 0)$, красная линия соответствует $g_{ll}(r, 0)$.

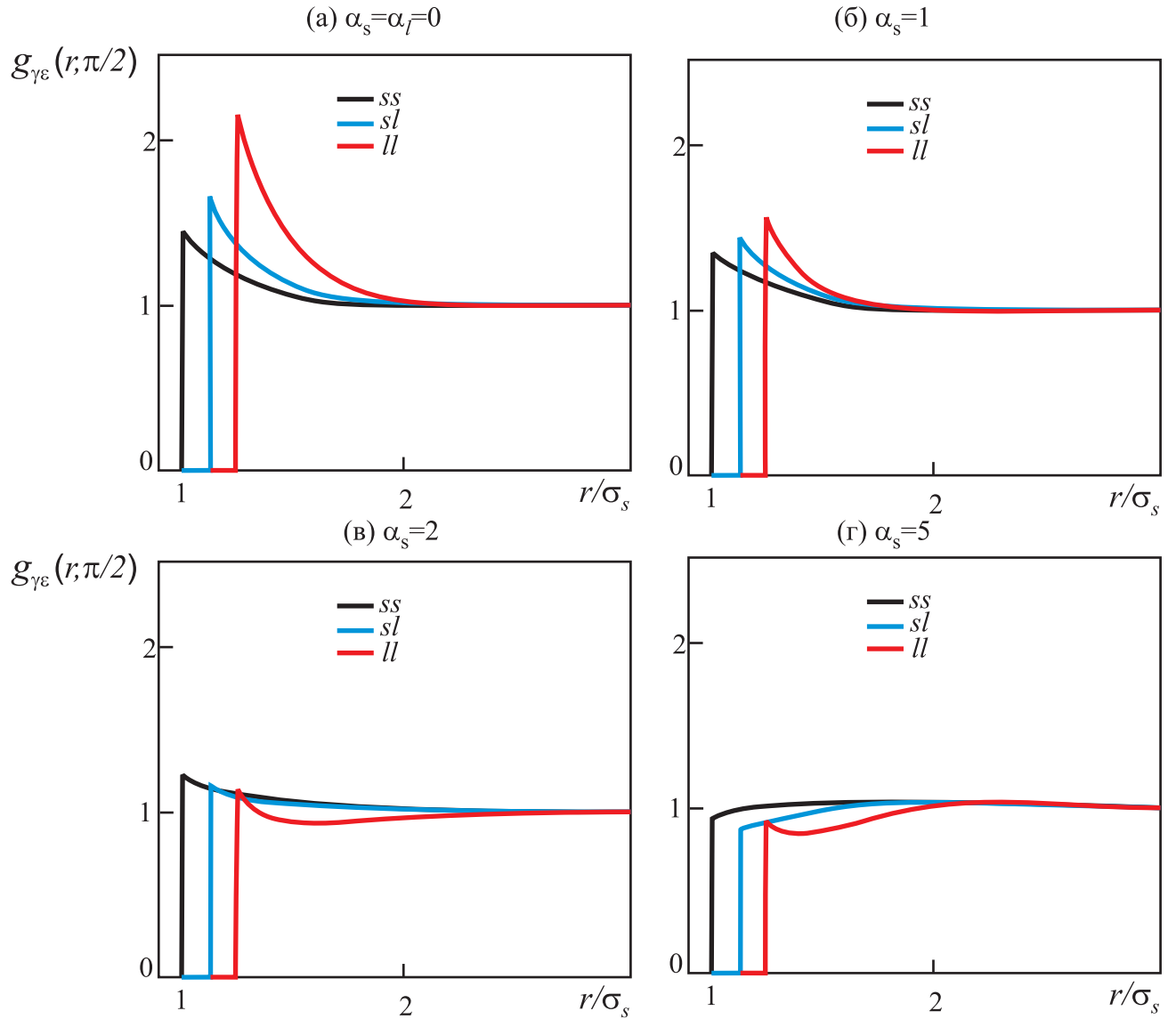


Рис. 3: Теоретические порционные ПФР (27), (28) для системы $M2$ при различной интенсивности внешнего магнитного поля ($\alpha_s = 0$ (а), 1 (б), 2 (в) и 5 (г)) в перпендикулярном полю направлении ($\theta = \pi/2$). Черная линия обозначает $g_{ss}(r, \pi/2)$, синяя - $g_{sl}(r, \pi/2)$, красная линия соответствует $g_{ll}(r, \pi/2)$.

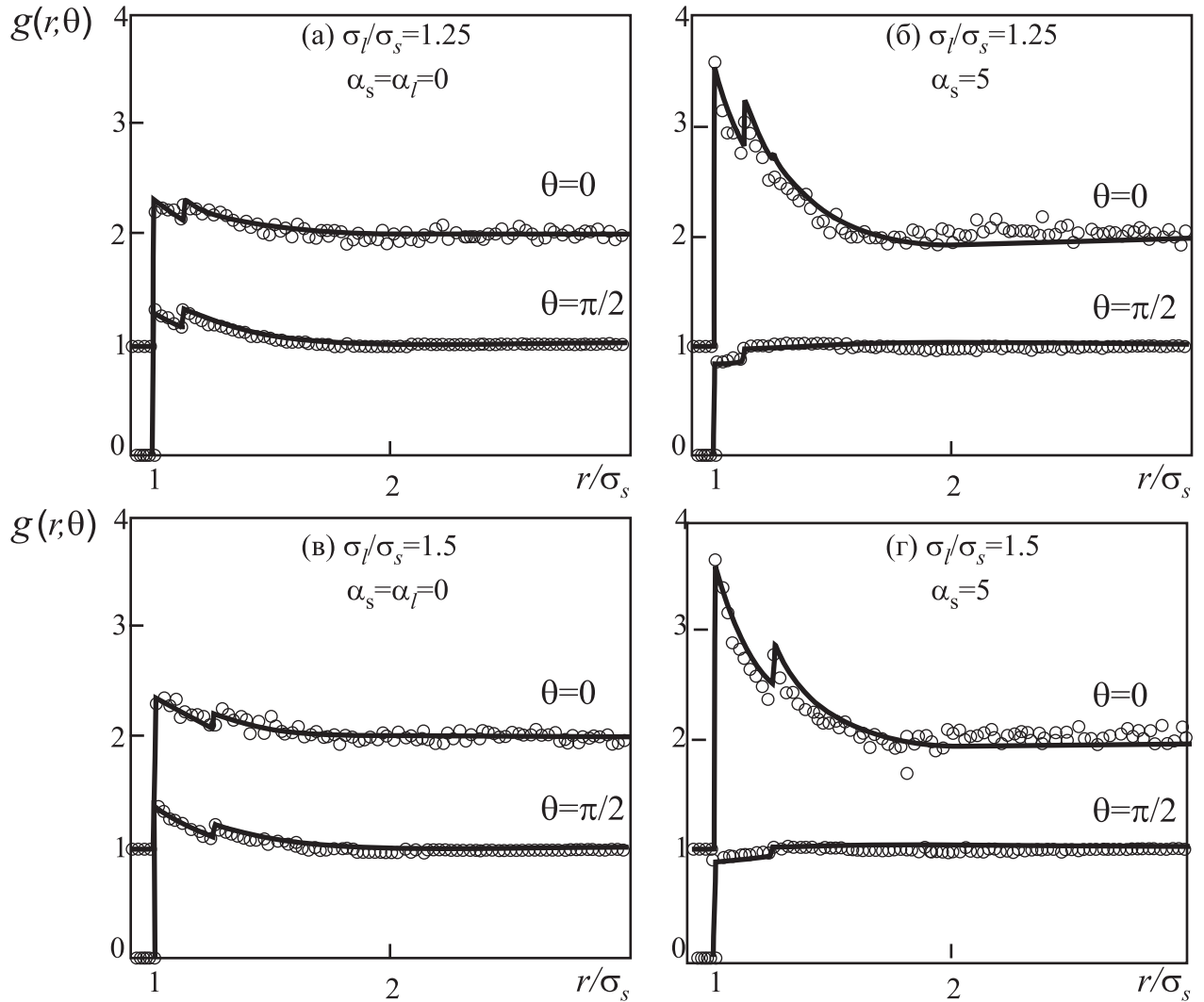


Рис. 4: Сравнение общей ПФР (7), определенной теоретически (сплошные линия) с результатами компьютерного моделирования (точки) в параллельном ($g(r, 0)$) и перпендикулярном ($g(r, \pi/2)$) полю направлению для систем $M1$ и $M4$. Графики слева соответствуют случаю отсутствия поля ($\alpha_s = \alpha_l = 0$), справа – $\alpha_s = 5$. Функция $g(r, 0)$ сдвинута на единицу вверх для большей ясности картинок.

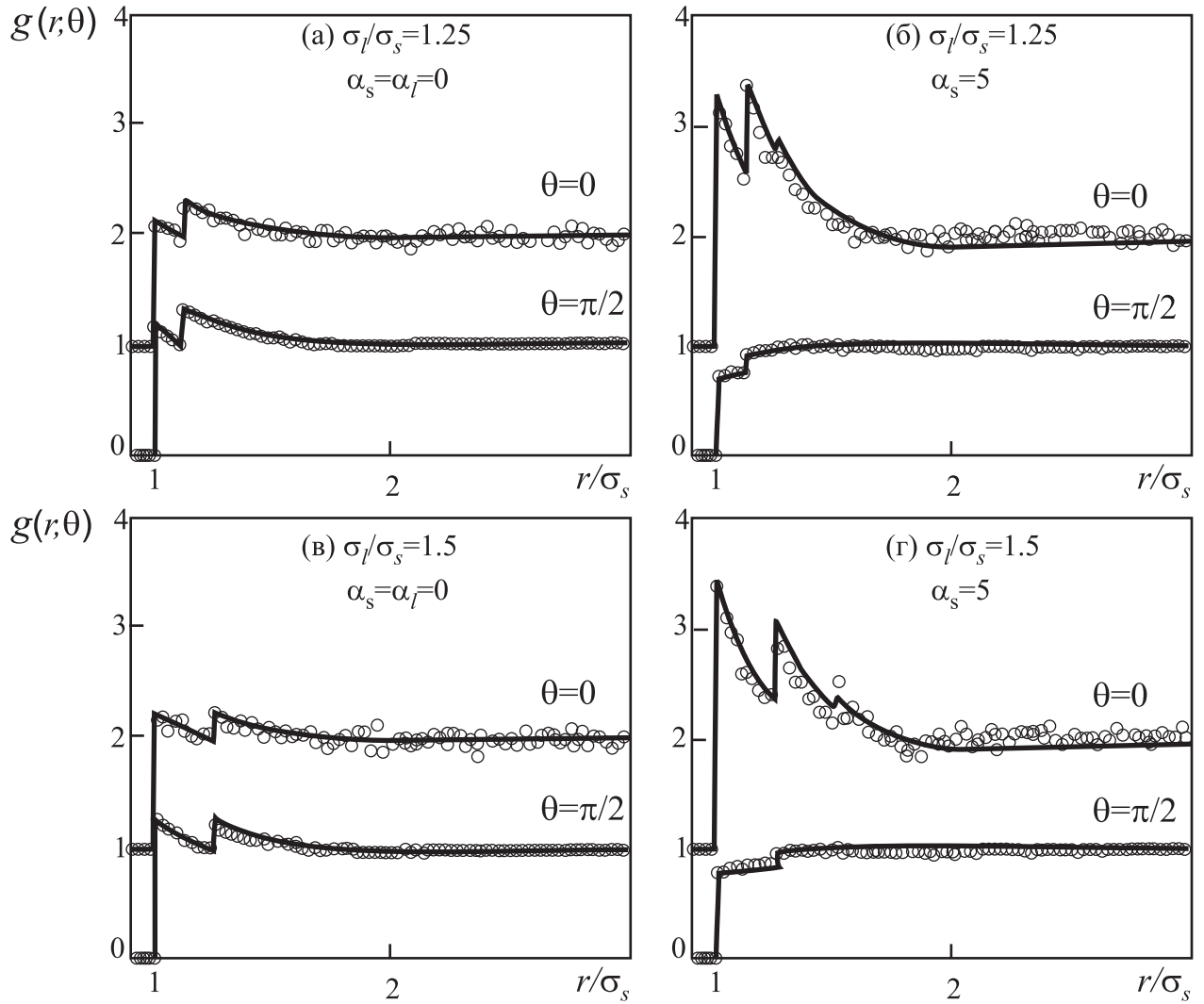


Рис. 5: Сравнение общей ПФР (7), определенной теоретически (сплошные линия) с результатами компьютерного моделирования (точки) в параллельном ($g(r, 0)$) и перпендикулярном ($g(r, \pi/2)$) полю направлению для систем $M2$ и $M5$. Графики слева соответствуют случаю отсутствия поля ($\alpha_s = \alpha_l = 0$), справа – $\alpha_s = 5$. Функция $g(r, 0)$ сдвинута на единицу вверх для большей ясности картинок.

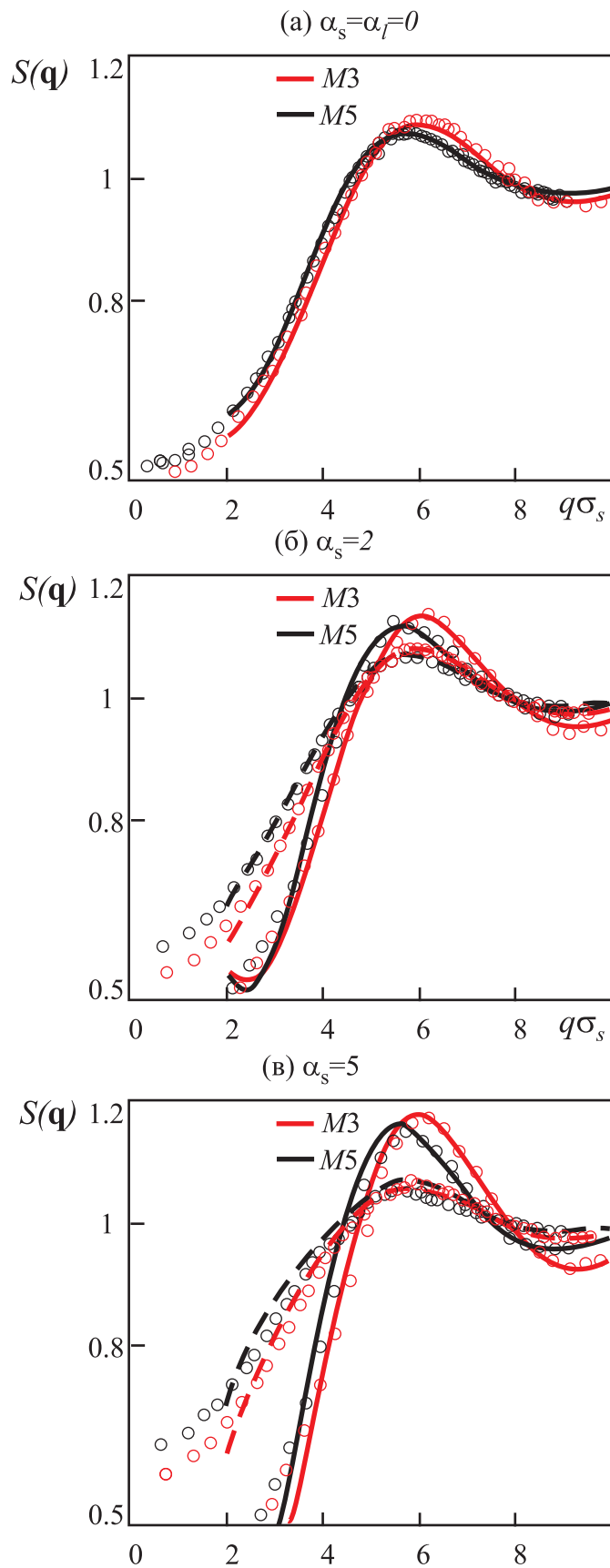


Рис. 6: Влияние полидисперсности на СФ в отсутствие поля (а), в умеренных $\alpha_s = 2$ (б) и сильных полях $\alpha_s = 5$ (в). Линиями обозначены теоретический СФ (6), точки – результаты компьютерного моделирования. Красная цвет соответствует системе M3, черный – M5. Сплошная линия - СФ в направлении параллельному полю $S(q_{||})$, пунктир – перпендикулярное полю направление $S(q_{\perp})$.

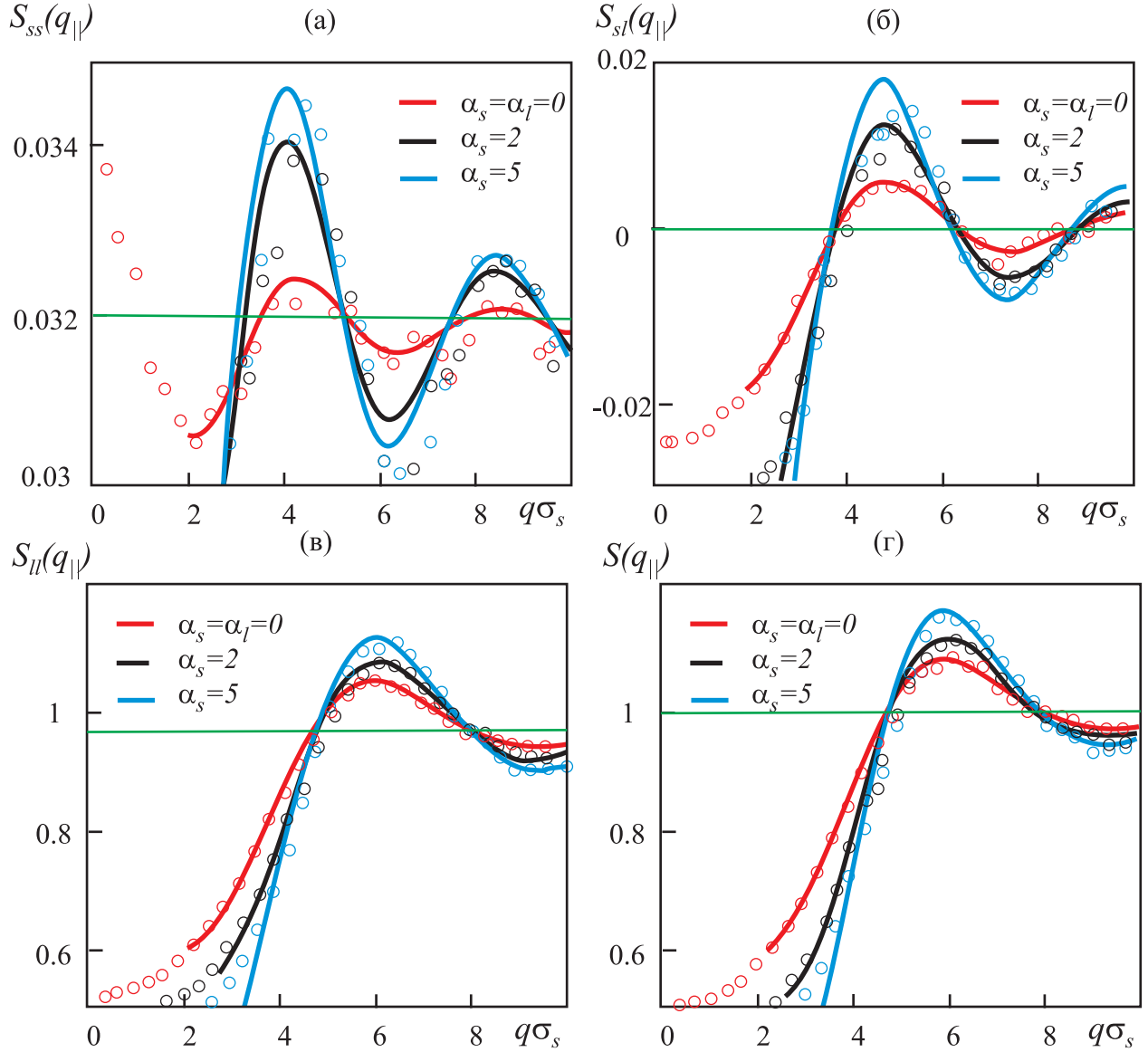


Рис. 7: Порциальные и общий СФ для системы $M4$ в поле при различных значениях $\alpha_s = 0, 2$ и 5 в направлении параллельном внешнему полю. Линии обозначают теоретические результаты, точки – данные компьютерного моделирования. Красный цвет соответствует $\alpha_s = \alpha_l = 0$, черный цвет – $\alpha_s = 2$ и синий цвет – $\alpha_s = 5$, зеленая линия показывает асимптотическое значение СФ при $q \rightarrow \infty$ (0.968 для $S_{ss}(\mathbf{q})$; 0.032 для $S_{ll}(\mathbf{q})$; 0 для $S_{sl}(\mathbf{q})$; 1 для $S(\mathbf{q})$).

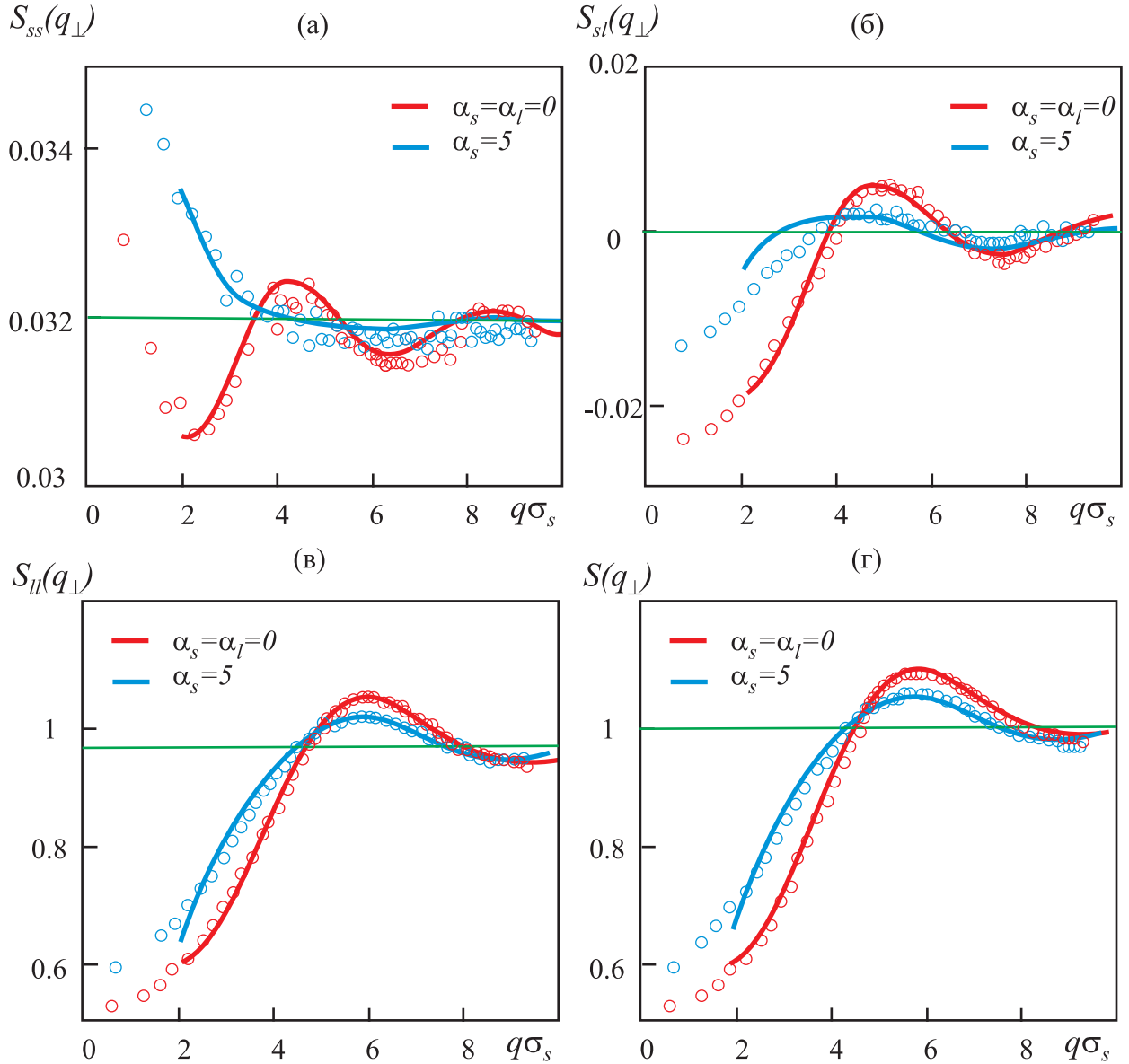


Рис. 8: Порциальные и общий СФ для системы $M4$ в поле при значениях $\alpha_s = 0$ и 5 в направлении перпендикулярном внешнему полю. Линии обозначают теоретические результаты, точки – данные компьютерного моделирования. Красный цвет соответствует $\alpha_s = \alpha_l = 0$, синий цвет – $\alpha_s = 5$, зеленая линия показывает асимптотическое значение СФ при $q \rightarrow \infty$ (0.968 для $S_{ss}(\mathbf{q})$; 0.032 для $S_{ll}(\mathbf{q})$; 0 для $S_{sl}(\mathbf{q})$; 1 для $S(\mathbf{q})$).