

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА»

На правах рукописи



Сокольский Сергей Александрович

**Моделирование свойств ансамблей обездвиженных
взаимодействующих суперпарамагнитных частиц с
особенностями пространственной и ориентационной
архитектуры**

1.2.2 Математическое моделирование, численные методы
и комплексы программ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург — 2025

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Елфимова Екатерина Александровна

Официальные оппоненты: **Петров Данил Александрович**, доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», профессор кафедры физики фазовых переходов

Ряполов Петр Алексеевич, доктор физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск), декан естественно-научного факультета

Меркулов Дмитрий Игоревич, кандидат физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», старший научный сотрудник лаборатории физико-химической гидродинамики

Защита состоится «25» июня 2025 года в 13:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.2.05.22 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, к. 248, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=7167>

Автореферат разослан «___» мая 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физ.-мат. наук



Косолобов Д. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Ансамбли обездвиженных частиц, для которых характерен неелевский механизм релаксации магнитных моментов (суперпарамагнитные частицы), традиционно используются в качестве моделей мягких магнитоактивных композитов. Такие материалы синтезируются путем встраивания в полимерные или другие мягкие немагнитные матрицы магнитных наночастиц [1, 2]. Важной особенностью данных материалов является возможность управления их свойствами с помощью внешнего магнитного поля, что делает использование этих материалов перспективным в наукоемких, промышленных и медикобиологических технологиях. Такие композиты успешно применяются в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, матриц для выращивания биологических тканей с заданной внутренней структурой, искусственных мышц для бионики и робототехники, направленного транспорта лекарственных веществ и лечения онкологических заболеваний методом магнитной гипертермии [3, 4]. В зависимости от пространственного расположения наночастиц в матрице и ориентационного распределения их осей магнитной анизотропии композиты демонстрируют различное поведение во внешнем магнитном поле, что создает сложности при прогнозировании их свойств. Поэтому для использования этих материалов в высокоточных технологиях требуется изучение систем с конкретно заданной пространственной и ориентационной архитектурой. Другая сложность при прогнозировании свойств композитов связана с тем, что большинство существующих теорий ограничиваются системами с низкой концентрацией магнитного наполнителя и не учитывают диполь-дипольные взаимодействия. Проведенные в последние годы исследования позволили учесть межчастичные взаимодействия, однако разработка теории, которая бы одновременно учитывала взаимодействия между суперпарамагнитными наночастицами и их пространственное распределение в системе, остается нерешенной и актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния диполь-дипольных взаимодействий и внутренней пространственной и ориентационной архитектуры ансамблей обездвиженных суперпарамагнитных частиц на магнитные и термодинамические свойства этих систем.

Цель работы:

Аналитическое и численное моделирование статических магнитных и термодинамических свойств ансамблей одиночных обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц и их агрегатов (многогранульных частиц) с различной пространственной и ориентационной архитектурой.

Задачи:

1. Создание математической модели, которая описывает статические свойства феррокомпозитов с учетом диполь-дипольных межчастичных взаимодействий, особенностей пространственного расположения частиц магнитного наполнителя и ориентационного распределения их осей легкого намагничивания.

2. Построение аналитических выражений для статической намагниченности, начальной магнитной восприимчивости и теплоемкости ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц для случаев сплошной среды и многогранульной частицы с ограниченным числом гранул. Оценка точности полученных результатов.

3. Исследование влияния особенностей пространственной и ориентационной архитектуры системы на магнитные свойства ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц для случаев сплошной среды и многогранульной частицы. Определение роли дипольных межчастичных взаимодействий в статическом магнитном отклике и термодинамическом поведении исследуемых систем.

4. Разработка программных комплексов, рассчитывающих статические магнитные и термодинамические свойства ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц, а также прогнозирующих их с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло.

Методология и методы диссертационного исследования.

Развитая в диссертации теория базируется на статистико-механических методах исследования ансамблей частиц. Свободная энергия Гельмгольца представлялась в виде классического вириального ряда по степеням концентрации частиц. Для системы обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц был вычислен второй вириальный коэффициент этого ряда с точностью до второго порядка по интенсивности диполь-дипольного межчастичного взаимодействия. Для расширения области применимости вириального разложения на концентрированные системы проводилось обратное кумулянтное преобразование, поз-

воляющее свернуть вириальный ряд в логарифмическую функцию. Различные свойства ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц были определены за счет использования стандартной связи свободной энергии Гельмгольца с термодинамическими характеристиками системы [5].

Компьютерное моделирование проводилось методом Монте-Карло. Оценка точности полученных аналитических выражений проводилась путем сравнения их с результатами компьютерного моделирования.

Научная новизна диссертации:

1. Разработана теория, демонстрирующая влияние пространственной и ориентационной архитектуры, а также межчастичных диполь-дипольных взаимодействий на магнитный отклик ансамбля обездвиженных суперпарамагнитных частиц.

2. Впервые получены аналитические выражения, прогнозирующие статическую намагниченность, магнитную восприимчивость и теплоемкость ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц, расположенных случайным образом и в узлах кубической решетки. Аналитические формулы учитывают различную ориентацию осей легкого намагничивания частиц.

3. Полученные аналитические формулы статической намагниченности ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц адаптированы для расчета магнитных свойств многогранульных частиц, содержащих ограниченное число гранул.

4. Разработан комплекс программ, позволяющий проводить численный расчет магнитных характеристик ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц, находящихся во внешнем магнитном поле, распределенных по объему произвольным образом либо размещенных в узлах простой кубической решетки.

5. Разработан комплекс программ, визуализирующий многогранульные частицы с конечным количеством гранул и позволяющий моделировать их магнитный отклик.

Положения, выносимые на защиту:

1. Математические модели и аналитические аппроксимации, позволяющие прогнозировать магнитные и термодинамические свойства ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц и многогранульных частиц с различной пространственной и ориентационной архитектурой.

2. Комплекс программ по расчету статических свойств систем взаимодействующих обездвиженных суперпарамагнитных частиц.

3. Комплекс программ, моделирующий магнитный отклик многогранульных частиц с заданным числом гранул и их пространственным расположением.

4. Сравнение аналитических и численных результатов для магнитных характеристик исследуемых систем и определение на этой основе области применимости разработанной теории магнитных и термодинамических свойств ансамблей обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц и многогранульных частиц с различной пространственной и ориентационной архитектурой.

5. Интерпретация результатов аналитического и численного моделирования для объяснения особенностей статического магнитного отклика реальных образцов феррокомпозитов и многогранульных частиц с различной внутренней структурой.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость:

Численные решения и аналитические выражения, описывающие влияние пространственной и ориентационной архитектуры на магнитные и термодинамические свойства ансамблей однодоменных обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц для случаев сплошной среды и многогранульной частицы, содержащей ограниченное число гранул, в зависимости от режимных параметров.

Практическая значимость:

1. Численная оценка магнитных характеристик ансамблей взаимодействующих частиц при помощи разработанного комплекса программ.

2. Возможность использования полученных теоретических данных для синтеза новых магнитоактивных материалов с заданными характеристиками.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием апробированных статистико-термодинамических методов исследования, классических численных методов, математической строгостью получения аналитических выражений, согласованностью теоретических результатов с данными компьютерных экспериментов и успешным тестированием разработанных программных комплексов на модельных задачах, исследуемых в более ранних работах других авторов.

Личный вклад автора.

Постановка целей и задач исследования была выполнена совместно с научным руководителем Е.А. Елфимовой. Все результаты, представленные в главах диссертационной работы, описаны в публикациях автора. Подготовка научных публикаций по теме исследования выполнена в соавторстве с А.Ю. Соловьёвой, А.О. Ивановым и научным руководителем Е.А. Елфимовой.

Теоретическое исследование магнитных и термодинамических свойств ансамблей однодоменных обездвиженных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц во внешнем магнитном поле проведено автором лично.

Создание и оптимизация алгоритмов численных решений уравнений и оценка точности аналитических формул проведены автором лично.

Результаты компьютерного моделирования многогранульных частиц, использованные для оценки точности аналитических формул были получены автором лично.

Программный комплекс, позволяющий рассчитывать магнитные характеристики систем взаимодействующих обездвиженных суперпарамагнитных частиц, разработан в соавторстве А.Ю. Соловьёвой, В.С. Зверевым и научным руководителем Е.А. Елфимовой.

Программный комплекс, визуализирующий многогранульные частицы и моделирующий их магнитный отклик, разработан автором лично.

Апробация результатов.

Ключевые результаты исследований докладывались и обсуждались на семи международных и всероссийских научных форумах:

Международная конференция «Математическое и компьютерное моделирование свойств смарт-материалов» (2020);

XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-21 (2021);

XXII Зимняя школа по механике сплошных сред (2021);

VII Международная Ставропольская конференция по магнитным коллоидам (2021);

VIII Международный Евро-Азиатский симпозиум «Тенденции в магнетизме» EASTMAG-2022 (2022);

XX Всероссийская с международным участием Плесская конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям (2022);

VIII Международная Ставропольская конференция по магнитным коллоидам (2023).

Публикации.

Результаты проведенных исследований были изложены в шестнадцати публикациях, среди которых пять статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ, Аттестационным советом УрФУ и входящих в базы данных Web of Science и Scopus, два свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ, три статьи в сборниках научных трудов, а также шесть тезисов докладов на международных и всероссийских научных форумах.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав основного содержания, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 125 страницы машинописного текста. Диссертация содержит 43 рисунков, 136 ссылок на литературные источники и 2 приложения.

Благодарности.

Автор благодарен своему научному руководителю, заведующему кафедрой теоретической и математической физики УрФУ, д.ф.-м.н., доценту Елфимовой Е.А. и старшему научному сотруднику лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах, к.ф.-м.н. Соловьевой А.Ю. за помощь в работе. Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект «Уральский математический центр УрФУ» No 075-02-2024-1428.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описана актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы основные положения и результаты, выносимые на защиту, представлены сведения о достоверности и апробации результатов диссертационного исследования.

Первая глава «Обзор современных исследований мягких магнитоактивных материалов»

Обзор литературы, посвященной исследованию свойств различных мягких магнитоактивных материалов, рассмотрение особенностей микроструктуры изучаемых композитов, разбор основных методов их моделирования.

По результатам обзора литературы сделан вывод, что физические свойства и поведение подобных материалов определяются внутренней структурой магнитного наполнителя. Влияние диполь-дипольных взаимодействий и особенностей пространственной и ориентационной архитектуры образцов на их магнитные свойства продемонстрировано в последующих главах диссертации.

Вторая глава «Свойства ансамблей одиночных взаимодействующих суперпарамагнитных частиц»

В разделе 2.1 представлена модель, на основе которой изучаются свойства магнитоактивных композитов: монодисперсная система из N обездвиженных частиц, находящихся под действием внешнего постоянного магнитного поля $\mathbf{H} = H(0, 0, 1)$. Все частицы имеют одинаковый диаметр магнитного ядра x и величину магнитного момента $m = v_m M_s$, где M_s - намагниченность насыщения магнитного материала, а $v_m = \pi x^3/6$ - объем магнитного ядра. Радиус-вектор и направление магнитного момента i -ой частицы задаются соответственно как $\mathbf{r}_i = r_i \hat{\mathbf{r}}_i$ и $\mathbf{m}_i = m_i \hat{\mathbf{m}}_i$, где $\hat{\mathbf{r}}_i = (\sin \zeta_i \cos \vartheta_i, \sin \zeta_i \sin \vartheta_i, \cos \zeta_i)$ и $\hat{\mathbf{m}}_i = (\sin \omega_i \cos \varepsilon_i, \sin \omega_i \sin \varepsilon_i, \cos \omega_i)$ являются единичными векторами. Тепловая энергия $k_B T$ обозначается как β^{-1} , а числовая концентрация феррочастиц в образце как ρ . Для описания направления осей легкого намагничивания был использован вектор \mathbf{n} , определяемый углами ϕ и θ , где ϕ - полярный угол в плоскости Oxy , а θ - угол между векторами \mathbf{H} и \mathbf{n} : $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$ (рисунок 1).

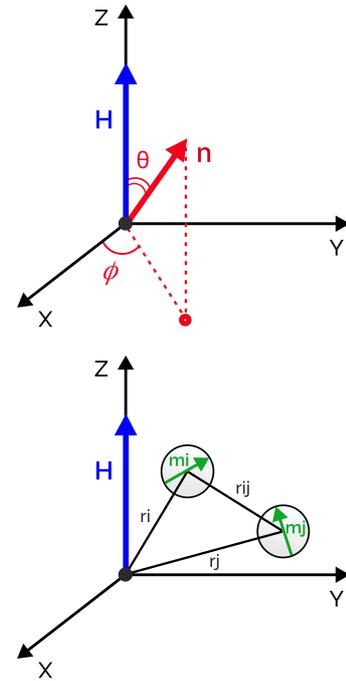


Рис. 1 – Система координат. Ось Oz параллельна направлению постоянного внешнего магнитного поля \mathbf{H} . Ось легкого намагничивания \mathbf{n} (а), радиус-вектора \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j и магнитные моменты \mathbf{m}_i , \mathbf{m}_j для i -ой и j -ой частиц (б).

Полная потенциальная энергия системы определяется в следующем виде:

$$U = \sum_{j>i=1}^N U_d(ij) + \sum_{i=1}^N U_m(i) + \sum_{i=1}^n U_n(i),$$

где $U_d(ij)$ - потенциал, описывающий диполь-дипольные взаимодействия i -ой и j -ой частиц, $U_m(i)$ - энергия Зеемана, описывающая взаимодействие между магнитным моментом \mathbf{m}_i и однородным внешним магнитным полем \mathbf{H} , а $U_n(i)$ - энергия Нееля, описывающая взаимодействие между магнитным моментом \mathbf{m}_i и лёгкими осями \mathbf{n} .

В разделе 2.2 представлены два варианта распределения частиц по объему V : в узлах простой кубической решетки и случайным образом (рисунок 2). Рассмотрены различные положения осей легкого намагничивания относительно направления постоянного магнитного поля \mathbf{H} . Подобная вариативность позволила провести сравнительный анализ магнитных характеристик систем с различной пространственной и ориентационной архитектурой и выявить их отличительные особенности.

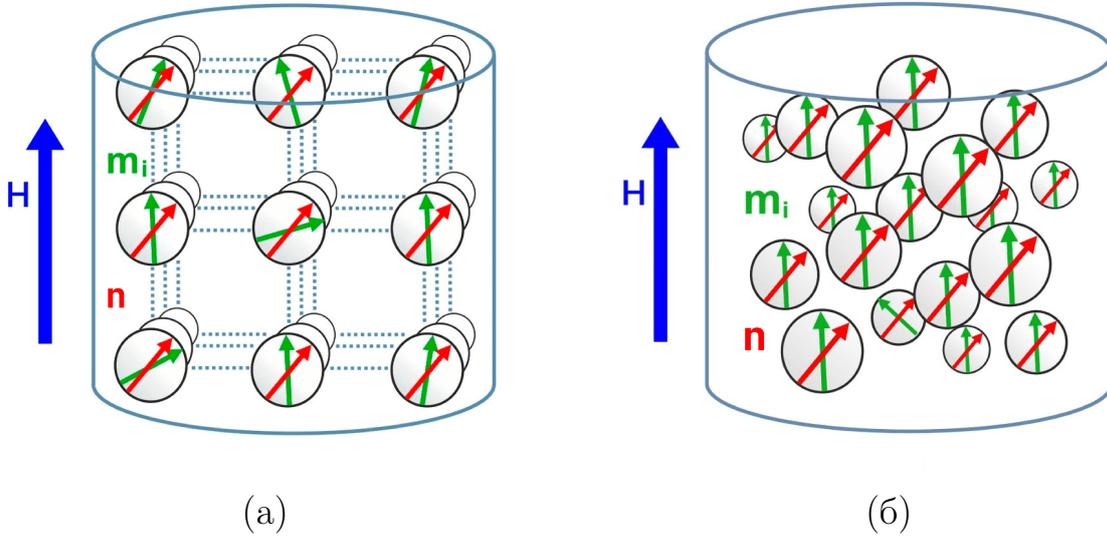


Рис. 2 – Эскиз системы частиц, распределенных по узлам простой кубической решетки (а) и случайным образом (б) с осями легкого намагничивания (красные стрелки), выровненными под углом к направлению магнитного поля (синяя стрелка).

В разделе 2.3 описана общая схема вириального разложения свободной энергии Гельмгольца F . Для записи F был использован конфигурационный интеграл Z , описывающий все отклонения системы от идеального состояния:

$$\beta F = -\ln(Z),$$

Для оценки вклада диполь-дипольных взаимодействий в конфигурационный интеграл Z , F был представлен в виде двух слагаемых:

$$F = F_{id} + \Delta F,$$

где слагаемое F_{id} соответствует идеальной системе невзаимодействующих суперпарамагнитных наночастиц в приложенном магнитном поле, а слагаемое ΔF показывает вклад межчастичных диполь-дипольных взаимодействий в свободную энергию Гельмгольца.

Вириальное разложение ΔF в виде ряда по концентрации ρ выглядит следующим образом:

$$\frac{\beta \Delta F}{N} = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-1} B_{i+1} \rho^i.$$

Разложение проводилось с точностью до второго вириального коэффициента B_2 , что означает учет только парных межчастичных взаимодействий:

$$B_2 = - \sum_{i=1}^{\infty} (b_i \lambda^i),$$

где λ - это параметр диполь-дипольного взаимодействия, а b_i коэффициенты, которые рассчитывались по формулам:

$$\begin{aligned} b_1 &= \sum_{j=2}^N \left\langle \frac{-\beta U_d(1j)}{\lambda} \right\rangle, \\ b_2 &= \sum_{j=2}^N \left\langle \frac{1}{2!} \left(\frac{-\beta U_d(1j)}{\lambda} \right)^2 \right\rangle, \\ b_3 &= \sum_{j=2}^N \left\langle \frac{1}{3!} \left(\frac{-\beta U_d(1j)}{\lambda} \right)^3 \right\rangle, \end{aligned}$$

где $\langle \dots \rangle$ - усреднение с весовыми коэффициентами распределения Больцмана по ориентации магнитного момента случайно выбранной 1-ой и j -ой наночастиц.

При усреднении коэффициентов b_i были использованы вспомогательные числовые ряды γ_{ab} , включающие в себя сумму выражений зависящих от положения частиц, распределенных в объёме:

$$\gamma_{ab} = \sum_{j=2}^N \frac{1}{\tilde{r}_{1j}^{3b}} P_a \left(\frac{\tilde{z}_{1j}}{\tilde{r}_{1j}} \right),$$

где $\tilde{\mathbf{r}}_{1j}$ является расстоянием между 1-ой частицей и всеми остальными j частицами в системе, а \tilde{z}_{1j} его z -ой компонентой. P_a обозначает полиномы Лежандра порядка a .

Сходимость рядов γ_{ab} была получена путем оценки сверху дзета-функцией Римана $\zeta(x)$ и позволила зафиксировать значения γ_{ab} , полученные в ходе численных расчётов для систем с большим значением N , как постоянные коэффициенты. Преобразование свободной энергии к логарифмическому виду позволило сделать функцию менее чувствительной к ограничению числа членов ряда и расширить область применимости развиваемой теории до умеренных плотностей наночастиц в образце.

В **разделе 2.4** аналитические выражения для расчета вклада диполь-дипольных взаимодействий ΔF^{SCLF} в свободную энергию Гельмгольца системы, частицы в которой расположены в узлах простой кубической решетки. Изначально формулы были получены для случаев параллельной и перпендикулярной конфигураций осей легкого намагничивания с точностью до U_d^3 , а затем и в общем случае, когда оси легкого намагничивания выровнены и направлены к полю под произвольным углом θ с точностью до U_d^2 :

$$\frac{\beta \Delta F^{SCLF}}{N} \simeq -\ln \left[1 + \frac{1}{2} \left(\sum_{j=2}^N \left\langle -\beta U_d(1j) \right\rangle + \sum_{j=2}^N \left\langle \frac{1}{2!} (-\beta U_d(1j))^2 \right\rangle \right) \right].$$

Случаи параллельной и перпендикулярной ориентации легких осей относительно направления постоянного магнитного поля совпадают со случаем ориентации осей легкого намагничивания под произвольным углом при $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ соответственно. Согласованность полученных результатов подтверждает общность представленных аналитических выражений.

В **разделе 2.5** выведены аналитические выражения для расчета вклада диполь-дипольных взаимодействий ΔF^{RAN} в свободную энергию Гельмгольца для системы с произвольным распределением магнитных частиц по объему исследуемого образца с точностью до U_d^2 :

$$\frac{\beta \Delta F^{RAN}}{N} \simeq -\ln \left[1 + \frac{\rho}{2} \left(\int d\mathbf{r}_{12} \left\langle -\beta U_d(12) \right\rangle + \frac{1}{2!} \int d\mathbf{r}_{12} \left\langle [-\beta U_d(12)]^2 \right\rangle \right) \right].$$

В разделе 2.6 исследована зависимость магнитного отклика системы от пространственной и ориентационной структуры, формирующейся в ансамблях частиц за счет диполь-дипольного взаимодействия их магнитных моментов. Изучено влияние межчастичных диполь-дипольных взаимодействий, положения осей легкого намагничивания, направления и интенсивности внешнего магнитного поля и особенностей пространственной и ориентационной архитектуры на магнитные свойства системы, такие как начальная магнитная восприимчивость, статическая намагниченность и теплоемкость. Для намагниченности (рисунок 3) во всех случаях наблюдалась общая тенденция: в слабом поле $\alpha = 1$ вклад диполь-дипольных взаимодействий был особенно заметен, но увеличение напряженности поля до $\alpha = 5$ и 20 приводило к преобладанию энергии Зеемана над энергией диполь-дипольного взаимодействия и нивелировало отличия от идеальной системы.

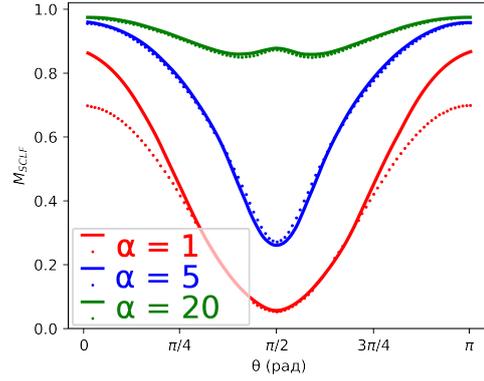


Рис. 3 – Статическая намагниченность для кубической решетки M^{SCLF} с диполь-дипольными взаимодействиями (сплошные линии) и без (пунктир), как функция, зависящая от угла $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$, для различных значений параметра $\alpha = 1, 5$ и 20 .

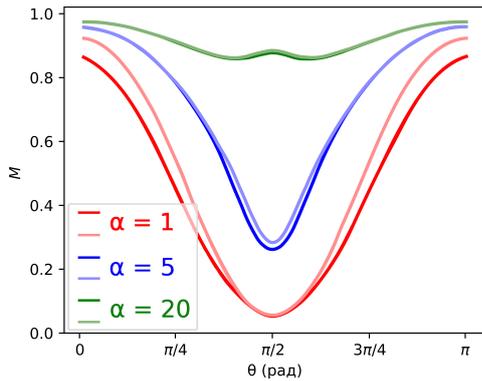


Рис. 4 – Статическая намагниченность для кубической решетки M^{SCLF} (яркие линии) и произвольного распределения частиц M^{RAN} (бледные линии), как функция, зависящая от угла $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$, для различных значений параметра $\alpha = 1, 5$ и 20 .

Отличие графиков намагниченности для кубической решетки и произвольного распределения (рисунок 4) особенно заметно в слабых полях, когда диполь-дипольные взаимодействия сильно влияют на поведение системы. Наибольшие различия наблюдаются при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. Это происходит потому, что намагничивание правильной структуры кубической решетки затруднено появлением энергетически невыгодных конфигураций типа «бок о бок» соседних частиц, которые с меньшей вероятностью реализуются в системе с произвольным распределением частиц. В сильных полях поведение системы обуславливается энер-

гией Зеемана, определяющей направление магнитных моментов частиц независимо от типа их распределения, в связи с чем при $\alpha = 20$ полностью отсутствуют отличия между кубической решеткой и произвольным распределением.

Аналогичным образом были определены и исследованы другие характеристики: начальная магнитная восприимчивость и теплоемкость.

В разделе 2.7 на примере статической намагниченности (рисунок 5) было проведено сравнение полученных аналитических выражений и результатов компьютерного моделирования методом Монте-Карло. Полученная теория показала хорошее согласование с данными компьютерного моделирования и может быть применена для прогнозирования поведения умеренно концентрированных систем. Результаты исследований подтверждают значимость учета влияния межчастичных взаимодействий на магнитные характеристики системы, особенно в слабых полях. Аналогичные результаты были получены при исследовании теплоёмкости.

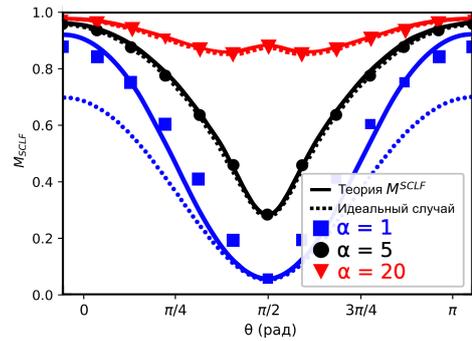


Рис. 5 – Статическая намагниченность для кубической решетки M^{SCLF} , полученная аналитически (сплошные линии) и путем КМ (символы), как функция, зависящая от угла $\theta = \angle(\mathbf{H}, \mathbf{n})$, для различных значений $\alpha = 1, 5$ и 20 .

Третья глава «Статический магнитный отклик многогранульных частиц (МГЧ) с различным числом гранул»

В разделе 3.1 описана исследуемая модель, представляющая собой МГЧ, внутри которой располагаются неподвижные суперпарамагнитные сферические гранулы, находящиеся под воздействием постоянного внешнего магнитного поля, и определены ее основные магнитные характеристики. Показана внутренняя структура и алгоритм формирования МГЧ путем наложения сферы на кубическую решетку (рисунок 6).

В разделе 3.2 определены структуры МГЧ, исследования которых проводится в работе. Показан алгоритм изменения значения объемной концентрации φ путем увеличения расстояния l между соседними гранулами МГЧ (рисунок 7):

$$\varphi = \frac{N}{(n + (n - 1)l)^3} .$$

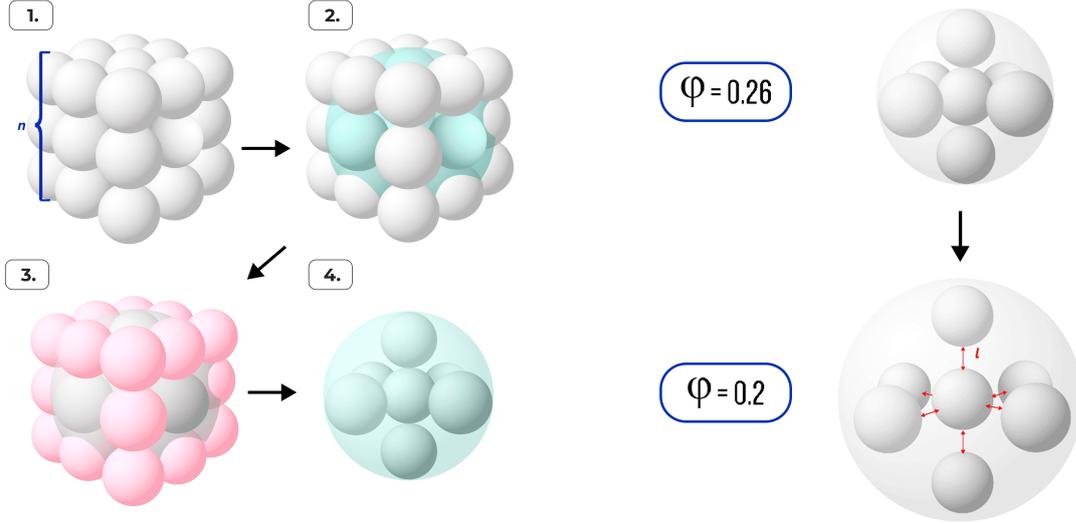


Рис. 6 – Процесс формирования МГЧ на- Рис. 7 – Алгоритм изменения значения ложением сферы на кубическую решетку. объемной концентрации φ .

В разделе 3.3 проведена адаптация теории и аналитических выражений, полученных во второй главе, описывающих статическую намагниченность большого ансамбля неподвижных суперпарамагнитных наночастиц, расположенных в узлах простой кубической решетки, для вычисления магнитного отклика МГЧ с небольшим количеством гранул и схожей архитектурой.

Статическая намагниченность модели рассчитывалась по формуле:

$$M^{MCP} = M_L - \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\beta \Delta F^{MCP}}{N} \right),$$

$$M_L(\alpha) = L(\alpha) \equiv \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha},$$

где $M_L(\alpha)$ является намагниченностью Ланжевена, а функция ΔF^{MCP} обозначает вклад диполь-дипольных взаимодействий в свободную энергию Гельмгольца рассматриваемой многогранульной частицы.

Аналитическое выражение для ΔF^{MCP} содержит второй вириальный коэффициент, определенный с точностью до третьей степени по параметру диполь-дипольного взаимодействия:

$$\frac{\beta \Delta F^{MCP}}{N} = -\frac{1}{2} (b_1 \lambda + b_2 \lambda^2 + b_3 \lambda^3).$$

Для МГЧ, рассматриваемых в данной главе, значения коэффициентов γ_{pq} сильно чувствительны как к количеству гранул N , поэтому формула была модифицирована следующим образом:

$$\gamma_{pq} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j, i=1}^N \frac{1}{\tilde{r}_{ji}^{3p}} P_q \left(\frac{\tilde{z}_{ji}}{\tilde{r}_{ji}} \right).$$

В разделе 3.4 описан алгоритм моделирования намагниченности МГЧ методом Монте Карло и проведен сравнительный анализ систем с разным количеством гранул, различной объемной концентрацией и силой межчастичных взаимодействий (рисунок 8).

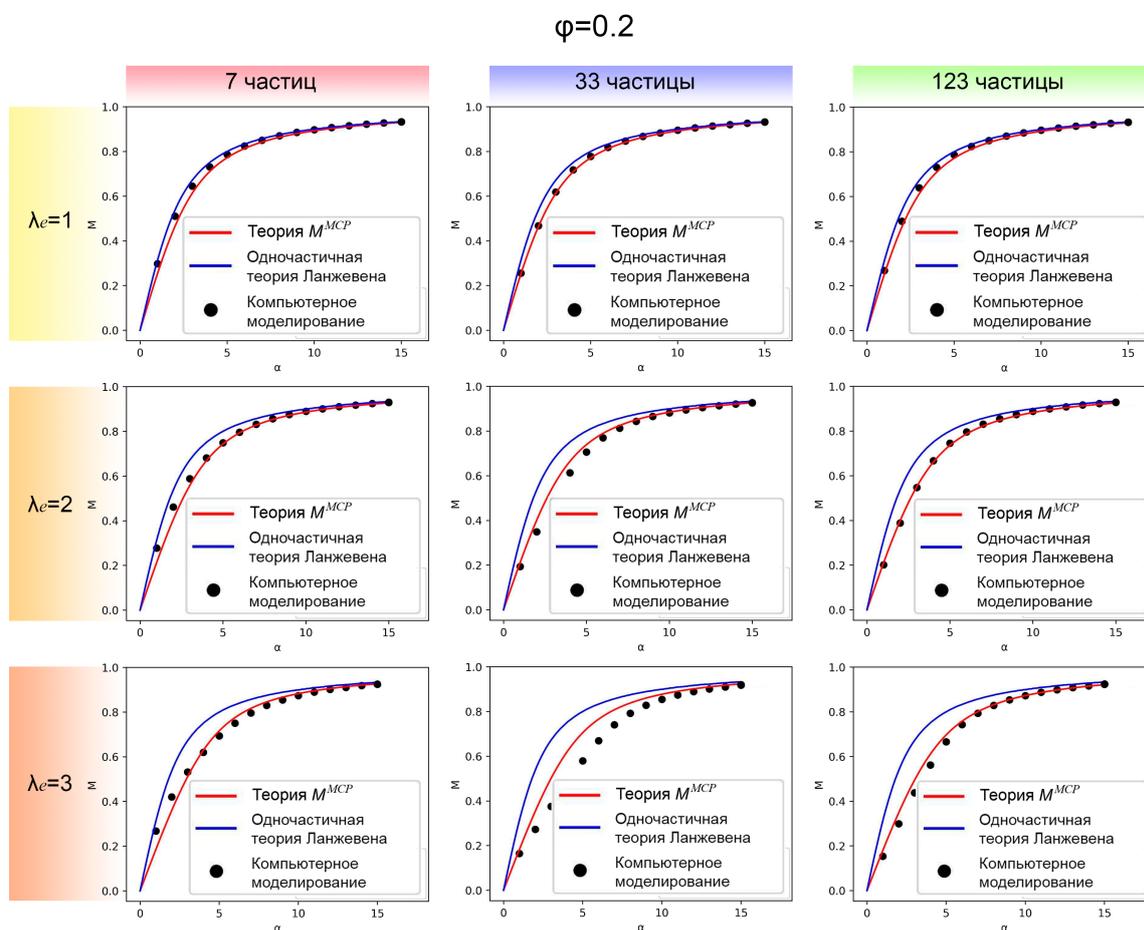


Рис. 8 – Магнитный отклик системы как функция, зависящая от величины внешнего магнитного поля α , при $\varphi = 0.20$ для нечетных систем с различным количеством гранул. Точками обозначены результаты компьютерного моделирования. Красная линия соответствует теоретическим данным M^{MCP} , полученным в данном исследовании, синяя линия соответствует одночастичной теории Ланжевена $M_L(\alpha) = L(\alpha)$. Вертикаль демонстрирует изменение намагниченности с усилением межчастичного взаимодействия λ_e , горизонталь - изменение намагниченности с ростом числа гранул N .

Статический магнитный отклик всей МГЧ описывался суммарным магнитным моментом M , нормированным на число гранул N , вычисляемым по формуле:

$$M = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \cos \omega_i \right\rangle_t ,$$

где $\langle \dots \rangle_t$ означает усреднение по всем шагам моделирования, а $\omega_i = \angle(\mathbf{m}_i, \mathbf{H})$ является углом между магнитным моментом i -ой частицы и внешним магнитным полем \mathbf{H} .

Установлено, что намагниченность МГЧ чувствительна к числу гранул и не превосходит намагниченности, предсказанной одночастичной моделью Ланжевена. Данная особенность объясняется формированием компенсирующих ориентационных структур магнитных моментов гранул, происходящим под влиянием диполь-дипольных взаимодействий. Увеличение числа гранул в частице приводит к повышению точности теории, системы содержащие более 100 гранул могут успешно описываться полученной теорией даже при сильном межчастичном взаимодействии $\lambda_e = 3$ и высоких объемных концентрациях образцов $\varphi = 0.1$ и 0.2 . для четного и нечетного случаев соответственно.

Установлено, что в слабых и умеренных полях увеличение числа гранул приводит к увеличению намагниченности МГЧ. Исключением является случай семи гранул, демонстрирующий высокую чувствительность к внешнему магнитному полю из-за особенностей своей архитектуры.

В разделе 3.5 проведена оценка погрешности численного расчета кривой намагничивания. Учет особенностей системы при работе со статистическими данными позволил уменьшить величину среднеквадратичного отклонения на 61% и, достигнув погрешности $\approx 5\%$, добиться высокой точности метода при работе с рассматриваемыми системами.

Четвертая глава «Разработанные программные комплексы»

Описание принципов работы комплекса программ, рассчитывающего различные магнитные свойства систем взаимодействующих обездвиженных суперпарамагнитных частиц с учетом интенсивности внешнего магнитного поля, особенностей пространственной и ориентационной архитектуры системы, а также положения осей легкого намагничивания.

Описание принципов работы комплекса программ, визуализирующего многогранульные частицы с конечным количеством гранул и позволяющего моделировать их магнитный отклик.

Для создания программных комплексов были использованы система компьютерной алгебры Mathcad и языки программирования Fortran и C++.

Численные решения, описанные в данном исследовании, были получены с помощью представленного в этой главе комплекса программ.

В **заключении** подведены итоги проделанной работы, указываются возможные направления дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертации могут быть сформулированы следующим образом:

- Проведено математическое моделирование магнитных и термодинамических свойств магнитоактивных композитов, которое основывается на изучении ансамблей однодоменных неподвижных суперпарамагнитных частиц. В модели предполагается, что частицы имеют магнитную анизотропию, а оси легкого намагничивания выровнены и направлены под произвольным углом к статическому магнитному полю. Модель учитывает межчастичные диполь-дипольные взаимодействия и различное расположение частиц в объеме: произвольное и в узлах простой кубической решетки.
- Выведены аналитические выражения свободной энергии Гельмгольца для случайного распределения частиц по объему и кубической решетки с точностью до U_d^2 для случая, когда оси легкого намагничивания направлены под углом θ к внешнему магнитному полю. Исследована сходимость рядов, определяющих свободную энергию Гельмгольца. Преобразование свободной энергии к логарифмическому виду позволило сделать функцию менее чувствительной к ограничению числа членов ряда и расширить область применимости развиваемой теории до умеренных плотностей наночастиц в образце.

- На основе полученных формул для свободной энергии Гельмгольца исследованы магнитная восприимчивость, статическая намагниченность и теплоемкость рассматриваемых систем. Отличительной особенностью кубической решётки стала зависимость свойств от угла ϕ . Для намагниченности и теплоёмкости системы с произвольным расположением частиц и кубической решетки наблюдалась общая тенденция: в слабом поле $\alpha = 1$ вклад диполь-дипольных взаимодействий был особенно заметен, но увеличение напряженности поля до $\alpha = 5$ и 20 приводило к преобладанию энергии Зеймана над энергией диполь-дипольного взаимодействия и нивелировало отличия от идеальной системы.
- Аналитические выражения, описывающие статическую намагниченность крупных ансамблей обездвиженных суперпарамагнитных наночастиц адаптированы для вычисления магнитного отклика частиц с ограниченным количеством гранул, расположенных в узлах простой кубической решётки (МГЧ).
- Проведено компьютерное моделирование (метод Монте-Карло) магнитных свойств МГЧ с кубической структурой. Установлено, что намагниченность МГЧ чувствительна к числу гранул и не превосходит намагниченности, предсказанной одночастичной моделью Ланжевена. Данная особенность объясняется формированием компенсирующих ориентационных структур магнитных моментов гранул, происходящим под влиянием диполь-дипольных взаимодействий. Тем не менее в слабых и умеренных полях увеличение числа гранул приводит к увеличению намагниченности МГЧ. Исключением является случай семи гранул, демонстрирующий высокую чувствительность к внешнему магнитному полю из-за особенностей своей архитектуры.
- Проведена оценка погрешности результатов компьютерного моделирования. Учет особенностей системы при работе со статистическими данными позволил уменьшить величину среднеквадратичного отклонения на 61% и, достигнув погрешности $\approx 5.6\%$, добиться высокой точности метода при работе с намагниченностью МГЧ с кубической структурой.

- Результаты компьютерного моделирования использовались при тестировании адаптированной теории для намагниченности МГЧ. Теоретические подходы, развитые во второй главе и адаптированные для небольшого числа наночастиц, могут точно описывать свойства МГЧ с малым числом гранул при $\varphi \leq 0.10$ и $\lambda_e \leq 1$. Увеличение числа гранул в частице приводит к повышению точности теории, и системы содержащие более 100 гранул могут успешно описываться полученной теорией даже при сильном межчастичном взаимодействии $\lambda_e = 3$ и высоких объемных концентрациях образцов $\varphi = 0.1$ и 0.2 . для четного и нечетного случаев соответственно.
- Разработаны программные комплексы, позволяющие численно моделировать магнитные и термодинамические характеристики ансамбля суперпарамагнитных взаимодействующих обездвиженных частиц, находящихся под действием статического магнитного поля.

Рекомендации и дальнейшие перспективы разработки темы.

Разработанные теоретические подходы, позволяющие описывать магнитные и термодинамические свойства ансамбля взаимодействующих суперпарамагнитных частиц, могут быть расширены на полидисперсный случай. Эта задача очень актуальна для прогнозирования свойств реальных магнитоактивных композитов, в которых частицы магнитного наполнителя, как правило, различаются по размерам. Кроме того, в представленную в диссертационной работе модель диполь-дипольных взаимодействий могут быть включены теории более высокого порядка, что даст возможность увеличить область применимости и позволит описать свойства высококонцентрированных систем.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ

1. Sokolsky S.A., Solovyova A.Yu., Elfimova E.A., Ivanov A.O. «Effect of the number of grains on the magnetization of multi-core particle», Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2024, vol. 88, №10, pp. 1573-1578 (0.375 п.л./ 0.3 п.л.) (Scopus, Wos)

2. Solovyova A.Yu., Sokolsky S.A., Ivanov A.O., Elfimova E.A. «Orientation texturing and static magnetic response of multi-core particle

containing limited number of superparamagnetic nanocores», *Smart Materials and Structures*. 2023, vol. 32, №11, 115005 (0.75 п.л./ 0.3 п.л.) (Scopus, Wos)

3. Solovyova A.Yu., Sokolsky S.A., Elfimova E.A. «The ensemble of immobilized superparamagnetic nanoparticles: the role of the spatial distribution in the sample» *Soft Materials*. 2022, vol. 20, suppl, pp. S1-S9 (0.5625 п.л./ 0.225 п.л.) (Scopus, Wos)

4. Сокольский С.А. «Влияние межчастичного взаимодействия в ансамбле неподвижных суперпарамагнитных феррочастиц на статические, магнитные и термодинамические свойства системы», *Вычислительная механика сплошных сред*. 2021, т. 14, №3, С. 264-277 (0.875 п.л./ 0.875 п.л.) (Scopus)

5. Solovyova A.Yu., Sokolsky S.A., Elfimova E.A., Ivanov A.O. «The thermodynamic properties of soft magnetic materials containing superparamagnetic nanoparticles frozen in the nodes of the regular cubic lattice», *Journal of Nanoparticle Research*. 2021, vol. 23, №7, 139 (1.0625 п.л./ 0.425 п.л.) (Scopus, Wos)

Патенты и программы:

6. Зверев В.С., Соловьева А.Ю., Сокольский С.А., Елфимова Е.А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022662616 «Расчёт термодинамических свойств системы неподвижных суперпарамагнитных феррочастиц, расположенных в узлах кубической решётки, находящихся под воздействием внешнего магнитного поля, направленного параллельно или перпендикулярно осям лёгкого намагничивания». Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент). Зарегистрировано 05 июля 2022 г.

7. Сокольский С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023682896 «Расчёт статической намагничённости многогранульных частиц с ограниченным числом гранул». Федеральная служба по интеллектуальной собственности (Роспатент). Зарегистрировано 01 ноября 2023 г.

Другие публикации:

8. Сокольский С.А., Соловьева А.Ю., Елфимова Е.А., Иванов А.О. «Статический магнитный отклик многогранульной частицы с различным числом гранул» // статья в сборнике научных трудов конференции «VIII Международная ставропольская конференция по магнитным коллоидам», 10–14 сентября 2023г., г.Ставрополь, С. 111-117 (0.4375 п.л./ 0.35 п.л.)

9. Сокольский С.А., Соловьева А.Ю., Елфимова Е.А. «Моделирование систем неподвижных феррочастиц, помещённых во внешнее маг-

нитное поле» // статья в сборнике научных трудов конференции «XX Плесская конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям», 13-16 сентября 2022 г., г.Плес, С. 57-61 (0.3125 п.л./ 0.25 п.л.)

10. Sokolsky S.A., Solovyova A.Yu., Elfimova E.A. «Mathematical and computer modeling of the systems of the immobilized particles located in the nodes of the simple cubic lattice or distributed randomly» // тезисы конференции «VIII Euro-Asian Symposium: Trends in MAGnetism», 22-26 августа 2022 г., г.Казань, С. 411-413 (0.375 п.л./ 0.3 п.л.)

11. Сокольский С.А., Соловьева А.Ю., Елфимова Е.А. «Ансамбль неподвижных суперпарамагнитных феррочастиц: роль пространственного расположения» // статья в сборнике научных трудов конференции «VII Международная ставропольская конференция по магнитным коллоидам», 5–9 сентября 2021 г., г.Ставрополь, С. 165-171 (0.4375 п.л./ 0.35 п.л.)

12. Сокольский С.А., Соловьева А.Ю., Елфимова Е.А. «Межчастичное взаимодействие в ансамбле неподвижных суперпарамагнитных феррочастиц» // тезисы конференции «XXII Зимняя школа по механике сплошных сред», 22-26 марта 2021г., г.Пермь, С. 305 (0.0625 п.л./ 0.05 п.л.)

13. Сокольский С.А., Соловьева А.Ю., Елфимова Е.А. «Термодинамические и магнитные свойства ансамбля неподвижных суперпарамагнитных феррочастиц» // тезисы конференции «XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества», 18-25 марта 2021г., г.Екатеринбург, С. 104 (0.0625 п.л./ 0.05 п.л.)

14. Сокольский С.А., Соловьева А.Ю., Елфимова Е.А. «Математическое и компьютерное моделирование системы обездвиженных феррочастиц, расположенных в узлах правильной кубической решетки» // тезисы конференции «Математическое и компьютерное моделирование свойств смарт-материалов с международным участием», 19-21 ноября 2020г., г.Екатеринбург, С. 5 (0.0625 п.л./ 0.05 п.л.)

15. Соловьева А.Ю., Сокольский С.А., Елфимова Е.А., Хесс М. «Анализ микроструктуры феррожидкости по магнитным измерениям» // тезисы конференции «Математическое моделирование свойств магнитных нанокompозитов с международным участием», 29-31 октября 2020г., г.Екатеринбург, С. 9 (0.0625 п.л./ 0.0125 п.л.)

16. Sokolsky S.A., Solovyova A.Yu., Elfimova E.A. «Theoretical study of the immobilized superparamagnetic ferroparticles» // тезисы конференции «Nanotechnology & Nanomaterials - Coalesce Research Group», 29-30 июля 2020г., С. 25 (0.0625 п.л./ 0.0125 п.л.)

Литература

1. Р., Розенцвейг. Феррогидродинамика / Розенцвейг Р. — Мир, 1989. — 357 с.
2. Multifunctional Magnetic Elastomers with Tunable Properties for Smart Applications / T. S. H. Ng, M. S. K. Dhillon, H. Wang, Y. Yang // Advanced Functional Materials. — 2023. — V. 33, N. 15. — P. 2210191.
3. Smith, Jane. Magnetic Multicore Nanoparticles in Therapeutic Applications: A Comprehensive Review / Jane Smith, Alex Brown // International Journal of Biomedical Engineering. — 2023. — V. 12, N. 1. — P. 56–78.
4. Brown, Alex. Multicore Particle-Based Biosensors: Design and Applications in Biomedical Diagnostics / Alex Brown, Emily Johnson // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2023. — V. 200. — P. 901–910.
5. Buyevich, Yu.A. Statistical thermodynamics of ferrocolloids / Yu.A. Buyevich, A.O. Ivanov, A.Yu. Zubarev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1990. — V. 85, N. 1. — P. 33–36. — Mode of access <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488539090011E>.