

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОКОМПОЗИТА

Д. И. Радушинов\*, А. Ю. Соловьева, Е. А. Елфимова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620000, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.,  
после переработки 10 августа 2022 г.  
Принята к публикации 10 августа 2022 г.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию магнитных свойств ансамбля однодоменных взаимодействующих магнитных наночастиц, внедренных в неподвижную полимерную матрицу. Эта модель типична для описания магнитоактивных полимерных феррокомполитов, широко применяющихся в промышленных и биомедицинских приложениях. Предполагается, что феррокомполит получается путем отверждения несущей среды в феррожидкости, находящейся во внешнем магнитном поле  $h_p$  при температуре полимеризации  $T_p$ ; после отверждения жидкости носителя наночастицы сохраняют пространственное распределение и ориентацию своих осей легкого намагничивания, которые они имели до отверждения несущей среды. Отдельно исследован вклад межчастичных диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомполита в зависимости от напряженности магнитного поля  $h$  и поля полимеризации  $h_p$ . Проанализирована роль температуры полимеризации и размера магнитных наночастиц на магнитные свойства феррокомполита. Представленные в статье аналитические выражения намагниченности и начальной магнитной восприимчивости позволяют прогнозировать магнитные свойства феррокомполита в зависимости от его внутренних особенностей и условий синтеза, что является теоретической основой для производства феррокомполитов с заранее заданным магнитным откликом в определенном магнитном поле.

*Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума «Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.*

DOI: 10.31857/S004445102301011X  
EDN: NODOPA

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия растет интерес к искусственно синтезируемым мягким магнитным материалам, таким как феррожидкости, магнитные эластомеры и феррогели, ферронематические жидкие кристаллы и различные биосовместимые магнитные суспензии. Данные феррокомполиты состоят из магнитных наночастиц, внедренных в жидкую или полимерную матрицу. Внедрение большого количества магнитных наночастиц в матрицу позволяет управлять свойствами композитного материала с помощью внешнего магнитного поля, что обу-

славливает широкое применение феррокомполитов во многих технологических и биомедицинских приложениях [1–10]. К настоящему моменту разработано несколько экспериментальных методик встраивания магнитных частиц в полимерную матрицу [11–17]. Одним из таких способов синтеза феррокомполитов является полимеризация феррожидкостей [18–21], которые представляют собой устойчивые коллоидные суспензии однодоменных магнитных наночастиц диаметра порядка 10 нм в инертной жидкости-носителе [22].

Для феррокомполитов с жидкой матрицей характерен броуновский механизм вращения магнитных моментов наночастиц, изменение ориентации которых происходит вместе с поворотом тела частицы во время броуновского движения. Внешнее магнитное поле упорядочивает направления магнитных моментов частиц, создавая таким образом анизотропию ориентационной структуры ансамбля наноча-

\* E-mail: radushnovs@mail.ru

стиц. Кроме того, межчастичные диполь-дипольные взаимодействия способствуют появлению пространственной анизотропии, поскольку частицы стремятся сформировать энергетически выгодные структуры типа "голова-хвост" относительно направлений своих магнитных моментов [23, 24]. Сформированная конфигурация ориентаций осей легкого намагничивания и положений частиц зависит от напряженности внешнего поля, температуры, концентрации наночастиц, интенсивности диполь-дипольного взаимодействия и т.п. Для оценки интенсивности диполь-дипольных взаимодействий в системе используется безразмерный параметр  $\lambda$ :

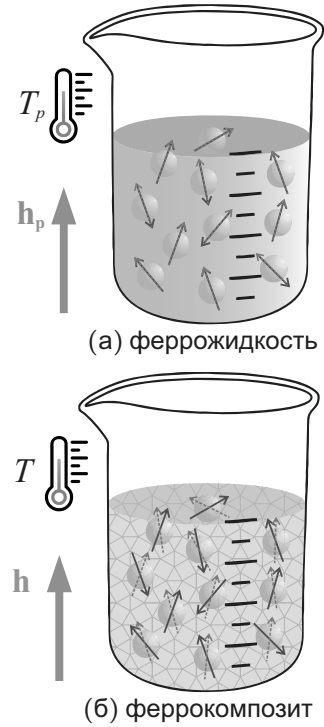
$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi d^3 k_B T}, \quad (1)$$

который имеет смысл отношения магнитной энергии взаимодействия двух частиц диаметра  $d$  с магнитным моментом  $m$  при их контакте к тепловой энергии  $k_B T$ . Константой  $\mu_0$  обозначена магнитная проницаемость вакуума. Поскольку параметр  $\lambda \sim 1/T$ , то интенсивность межчастичных магнитных взаимодействий можно регулировать с помощью изменения температуры образца.

Если до выключения поля провести полимеризацию жидкости-носителя, то дальнейшая реакция на магнитное поле полимеризованного феррокомпозита с обездвиженными магнитными наночастицами будет иметь суперпарамагнитный характер: изменение ориентации магнитного момента будет происходить внутри тела наночастицы по неелевскому механизму за счет отклонения от оси магнитной анизотропии частицы. В качестве количественной оценки магнитной анизотропии наночастиц используется безразмерный параметр  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{K v_m}{k_B T}, \quad (2)$$

где  $K$  — константа магнитной анизотропии материала частиц,  $v_m = \pi d^3/6$  — объем частицы. Для обычных наноразмерных частиц энергетический барьер анизотропии  $K v_m$  может быть сопоставим с тепловой энергией  $k_B T$ , и поэтому тепловые флуктуации приводят к стохастической переориентации магнитного момента внутри частицы. Уменьшение температуры приводит к росту магнитокристаллической анизотропии в системе, т.е. магнитные моменты частиц стремятся быть ориентированы параллельно осям легкого намагничивания. На кривую намагничивания феррожидкости величина  $\sigma$  не влияет за счет присутствия вращательных степеней свободы феррочастиц, в то время как после по-



**Рис. 1.** Схематические иллюстрации рассмотренных образцов: *a* — суспензии СМЧ, вовлеченных в броуновское движение и неелевское вращение; *b* — замороженная конфигурация положений СМЧ и направлений осей легкого намагничивания. Синие сплошные стрелки иллюстрируют направления осей легкого намагничивания, красные пунктирные стрелки показывают ориентации магнитных моментов СМЧ

лимеризации значение этого параметра для феррокомпозита становится немаловажным. На рис. 1 схематично показано отличие суспензии суперпарамагнитных частиц (СМЧ), подверженных броуновскому движению и неелевскому вращению, от феррокомпозита, в котором положения СМЧ и направления их осей магнитной анизотропии фиксированы. При этом созданная в процессе полимеризации конфигурация положений частиц и направлений осей магнитной анизотропии, с одной стороны, зависит от основных контролируемых условий полимеризации образца (поля полимеризации  $h_p$  и температуры полимеризации  $T_p$ ), а с другой стороны, она полностью определяет магнитный отклик синтезированного феррокомпозита.

Взаимосвязь между условиями полимеризации феррожидкости и магнитными свойствами феррокомпозита исследовалась как экспериментально [25–27], так и в ряде теоретических работ [28–38]. Теоретическое описание магнитных свойств феррокомпозита осложнено сразу несколькими факторами: учет сформированной в процессе синтеза ориентацион-

ной текстуры осей легкого намагничивания наночастиц, а также далекодействующих межчастичных диполь-дипольных взаимодействий в системе СМЧ. В недавней работе [39] представлено описание намагниченности и начальной магнитной восприимчивости ансамбля неподвижных СМЧ, ориентационное текстурирование которых отличается от равномерного [29–33] или идеального выравнивания [32, 34–38]. Межчастичное диполь-дипольное взаимодействие в этой работе не учитывалось, поэтому полученные аналитические выражения могут быть использованы для описания магнитных свойств только низкоконцентрированных феррокомпозитов. В следующей работе [40] удалось разработать теорию, которая, с одной стороны, учитывает естественное ориентационное текстурирование СМЧ, сформированное в процессе синтеза, а с другой стороны, принимает во внимание диполь-дипольные взаимодействия между частицами. Представленное в [40] аналитическое выражение намагниченности ограничивается частным случаем, когда температура при полимеризации образца феррожидкости совпадает с температурой синтезированного феррокомпозита. При этом анализировались только полевые зависимости магнитного отклика феррокомпозита при фиксированном значении интенсивности межчастичных диполь-дипольных взаимодействий. В данной работе предлагается более общее универсальное аналитическое выражение статической намагниченности феррокомпозита, позволяющее точнее учитывать температурные условия полимеризации магнитоактивных материалов. Полученные кривые намагничивания и начальной магнитной восприимчивости будут исследованы в широкой области значений  $\mathbf{h}_p$  и  $T_p$ , что позволит определить взаимосвязь между параметрами, при которых происходит полимеризация образца, сформированной ориентацией и пространственной структурой магнитного наполнителя и свойствами, проявляемыми феррокомпозитом.

## 2. МОДЕЛЬ

Система до полимеризации моделируется как суспензия из  $N$  сферических однодоменных СМЧ, погруженных в некоторую жидкость или раствор полимера при температуре  $T_p$ , общим объемом  $V$ . Контейнер с образцом имеет форму цилиндра, вытянутого вдоль лабораторной оси  $z$ , совпадающей с направлением приложенного магнитного поля  $\hat{\mathbf{h}} = (0, 0, 1)$ . Такая конструкция системы позволяет пренебречь эффектами

размагничивания, а внутреннее магнитное поле считать таким же, как внешнее приложенное поле  $\mathbf{h} = \hat{\mathbf{h}}\mathbf{h}$ . Магнитный момент однодоменной СМЧ определяется в виде  $m = M_s v_m$ , где  $M_s$  — объемная намагниченность насыщения. Численная концентрация СМЧ в системе равна  $\rho = N/V$ , а объемная доля  $\varphi = \rho\pi d^3/6$ . Каждая СМЧ с номером  $i$  характеризуется своим радиус-вектором  $\mathbf{r}_i = (\sin\theta_i \cos\phi_i, \sin\theta_i \sin\phi_i, \cos\theta_i)$ , описывающим ее центральное положение, направлением оси легкого намагничивания  $\hat{\mathbf{n}}_i = (\sin\xi_i \cos\psi_i, \sin\xi_i \sin\psi_i, \cos\xi_i)$  и направлением магнитного момента  $\mathbf{m}_i = m\hat{\mathbf{m}}_i = (\sin\omega_i \cos\zeta_i, \sin\omega_i \sin\zeta_i, \cos\omega_i)$  (рис. 2).

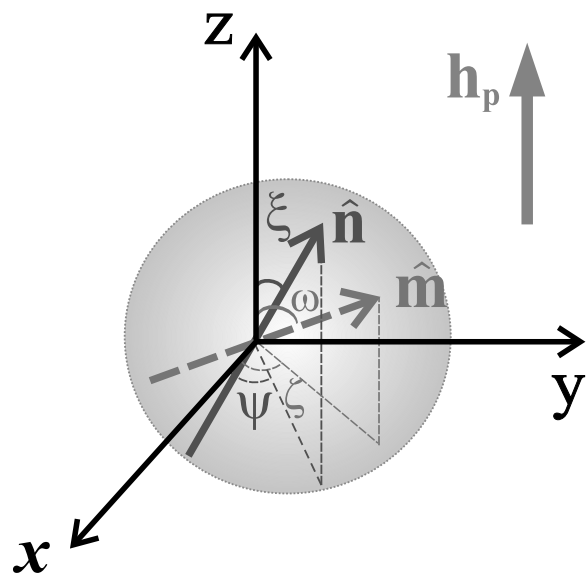


Рис. 2. Лабораторная система координат, ориентация частицы задается вектором оси легкого намагничивания  $\hat{\mathbf{n}} = (\sin\xi \cos\psi, \sin\xi \sin\psi, \cos\xi)$ , вмороженным в тело частицы. Ориентация магнитного момента частицы определяется вектором  $\hat{\mathbf{m}} = (\sin\omega \cos\zeta, \sin\omega \sin\zeta, \cos\omega)$ , который может отличаться от вектора оси легкого намагничивания из-за суперпарамагнитных флуктуаций

Предполагается, что изначально СМЧ помещены в жидкий носитель, поэтому они могут двигаться и вращаться, меняя в результате свое положение  $\mathbf{r}_i$  и ориентацию легкой оси  $\hat{\mathbf{n}}_i$ , исключая самопересечения:  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \geq d$ . Магнитные моменты частиц вовлечены в три вида взаимодействий:

(1) межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, описываемые потенциалом  $U_d(ij)$ :

$$\hat{H}_d = \sum_{i < j=1}^N U_d(ij), \quad (3)$$

$$U_d(ij) = \frac{\lambda d^3 k_B T}{r_{ij}^3} [(\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{m}}_j) - 3(\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{m}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})],$$

(2) взаимодействие магнитного момента с внешним магнитным полем, моделируемое потенциалом  $U_m(i)$ :

$$\hat{H}_m = \sum_{i=1}^N U_m(i), \quad U_m(i) = -\alpha k_B T (\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{h}}), \quad (5)$$

(3) преодоление потенциального барьера внутренней магнитной анизотропии  $U_\sigma(i)$ :

$$\hat{H}_\sigma = \sum_{i=1}^N U_\sigma(i), \quad U_\sigma(i) = -\sigma k_B T (\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_i)^2, \quad (6)$$

где  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  — единичный вектор  $\mathbf{r}_{ij}$ ,  $\alpha = \mu_0 m h / k_B T$  — безразмерный параметр Ланжевена. Следовательно, полная потенциальная энергия ансамбля СМЧ представляет собой сумму гамильтонианов:

$$U = \hat{H}_d + \hat{H}_m + \hat{H}_\sigma. \quad (7)$$

Находясь под действием магнитного поля, феррожидкость намагничивается в равновесии с напряженностью поля  $h_p$  при температуре  $T_p$ , после чего жидкость-носитель подвергается мгновенному затвердеванию. СМЧ теряют свои поступательные и вращательные степени свободы, после чего положение и ориентация СМЧ в затвердевшем образце остаются такими же, как и в жидкости в момент затвердевания. Наличие внешнего поля формирует текстуру, степень анизотропии которой зависит от поля полимеризации, температуры полимеризации и интенсивности межчастичных диполь-дипольных взаимодействий. Опишем статическую намагниченность системы неподвижных СМЧ при различных параметрах  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\lambda$ . Будем считать, что безразмерные параметры  $\lambda_p$  и  $\sigma_p$ , описывающие феррожидкость в момент полимеризации, могут отличаться от соответствующих параметров  $\lambda$  и  $\sigma$  для полимеризованного композита за счет изменения температуры системы; направление поля полимеризации феррожидкости совпадает с направлением магнитного поля, приложенного к феррокомпозиту:  $\mathbf{h}_p \parallel \mathbf{h} \parallel z$ .

### 3. ТЕОРИЯ

После отвердевания жидкости-носителя во внешнем магнитном поле  $\mathbf{h}_p$  частицы в феррожидкости теряют подвижность, и в образовавшемся феррокомпозите наблюдается некоторая текстура в ориентации осей легкого намагничивания и расположении частиц. Сформированная текстура может быть описана одночастичной функцией распределения  $f_0(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1)$ , характеризующей плотность вероят-

ности того, что случайно выбранная частица с номером 1 имеет направление оси легкого намагничивания  $\hat{\mathbf{n}}_1$ , а ее положение описывается вектором  $\hat{\mathbf{r}}_1$ . Полный аналитический вид данной функции приведен в [40]. При вторичном воздействии внешнего магнитного поля напряженностью  $\mathbf{h}$  на текстурированный образец он намагничивается за счет суперпарамагнитных механизмов ориентации магнитных моментов частиц. При этом плотность вероятности того, что случайно выбранная частица с номером 1 имеет направление оси магнитной анизотропии  $\hat{\mathbf{n}}_1$  и магнитный момент  $\hat{\mathbf{m}}_1$ , а также радиус-вектор  $\hat{\mathbf{r}}_1$ , определяется одночастичной трехпараметрической функцией распределения

$$f(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{m}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1) = f_0(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1) \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \times \\ \times \frac{1}{Z_1(\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{r}})} \prod_{i=2}^N d\hat{\mathbf{n}}_i d\hat{\mathbf{m}}_i d\hat{\mathbf{r}}_i, \quad (8)$$

$$Z_1(\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{r}}) = \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\hat{\mathbf{m}},$$

где усреднения по степеням свободы частицы  $i$  определяется формулами

$$\int d\hat{\mathbf{n}}_i = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\psi_i \int_{-1}^1 d\cos \xi_i, \quad \int d\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \mathbf{1} = 1,$$

$$\int d\hat{\mathbf{m}}_i = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\zeta_i \int_{-1}^1 d\cos \omega_i, \quad \int d\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \mathbf{1} = 1,$$

$$\int d\hat{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{V} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} d\phi_i \int_{-1}^1 d\cos \theta_i \int_0^{R/\sin \theta_i} r_i^2 dr_i,$$

$$\int d\hat{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{1} = 1.$$

Намагниченность феррокомпозита в поле  $\mathbf{h}$  можно выразить через одночастичную функцию распределения  $f(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{m}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1)$  следующим образом:

$$M = \rho m \int (\hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{h}}) f(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{m}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1) d\hat{\mathbf{n}}_1 d\hat{\mathbf{m}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_1. \quad (9)$$

Далее необходимо провести вириальное разложение функции распределения (8), ограничиваясь линейными слагаемыми по  $\chi_{Lp} = 8\lambda_p \phi$  и  $\chi_L = 8\lambda \phi$ . Процедура данного разложения подробно описана в [40].

В результате мы получаем аналитическое выражение намагниченности, учитывающее усло-

вия полимеризации  $(\alpha_p, \sigma_p, \lambda_p)$  и вторичное намагничивание образца при параметрах  $\alpha, \sigma, \lambda$ :

$$M = M_{id} + \frac{\rho m}{2R(\alpha_p, \sigma_p)} \left\{ \frac{\chi_{Lp}}{2R(\alpha_p, \sigma_p)} \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \frac{\partial P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_1)}{\partial \alpha_p} \frac{\sin \xi_1}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} d\xi_1 \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_2)}{\partial \alpha_p} \sin \xi_2 d\xi_2 \right. \\ \left. + \frac{\chi_L}{2} \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_2)}{\partial \alpha} \frac{\sin \xi_2}{P(\alpha, \sigma, \xi_2)} d\xi_2 \int_0^\pi \frac{P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_1)}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \left[ \frac{\partial^2 P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha^2} - \frac{1}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \left( \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \right)^2 \right] \sin \xi_1 d\xi_1 \right. \\ \left. - \frac{\chi_{Lp}}{4R^2(\alpha_p, \sigma_p)} \int_0^\pi \frac{P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_1)}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \sin \xi_1 d\xi_1 \left( \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_2)}{\partial \alpha_p} \sin \xi_2 d\xi_2 \right)^2 \right\}, \quad (10)$$

$$M_{id} = \frac{\rho m}{2R(\alpha_p, \sigma_p)} \left\{ \int_0^\pi \frac{P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_1)}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \sin \xi_1 d\xi_1 \right\}, \quad (11)$$

$$R(\alpha, \sigma) = \left( \frac{\text{sh } \alpha}{\alpha} \right) \int_0^1 \exp(\sigma t^2) dt,$$

$$P(\alpha, \sigma, \xi) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp(\sigma t^2 + \alpha t \cos \xi) I_0(\alpha \sqrt{1-t^2} \sin \xi) dt. \quad (12)$$

Заметим, что выражение (11) порядка  $\chi_L^0$  определяет намагниченность текстурированного композита без учета межчастичных взаимодействий, которое уже было вычислено в работе [39]. Таким образом, можно выделить вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность:

$$\Delta M = M - M_{id}. \quad (13)$$

Начальная магнитная восприимчивость характеризует магнитный отклик феррокомпозита в малых полях и может быть определена через намагниченность (10) как

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right|_{h=0}.$$

При этом полученная функция не зависит от параметра  $h$ , однако в ней остается зависимость от поля полимеризации  $h_p$ . Данная величина отличается сильной чувствительностью к изменениям температуры образца. В ряде экспериментальных работ [41–44] была исследована начальная магнитная восприимчивость синтезированных высококонцентрированных образцов феррожидкости. При комнатной температуре наблюдались значения  $\chi \sim 40$ –60, в то время как при низких температурах  $T \sim 200$ –220 К начальная магнитная восприимчивость достигала

значений  $\chi \sim 100$ –120 при сохранении текучести коллоида. Такой рост начальной магнитной восприимчивости связан с ослаблением теплового флуктуационного разупорядочивания в ориентациях магнитных моментов феррочастиц.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Для апробации полученного выражения было выбрано два модельных феррокомпозита с намагниченностью насыщения магнитного материала  $M_s = 480$  кА/м и константой магнитокристаллической анизотропии  $K = 15$  кДж/м<sup>3</sup>. Феррокомпозит 1 состоял из частиц с диаметром магнитного ядра  $d = 10$  нм, а частицы в феррокомпозите 2 обладали диаметром  $d = 12$  нм. Такое, на первый взгляд, небольшое отличие в размерах частиц приводит к заметной разнице в параметрах интенсивности диполь-дипольных взаимодействий  $\lambda$  и параметра магнитной анизотропии  $\sigma$ , пропорциональных  $d^3$ . Объемная концентрация феррочастиц была выбрана в обоих случаях  $\varphi = 0.125$ , так что восприимчивость Ланжвенена совпадала с параметром интенсивности диполь-дипольных взаимодействий  $\chi_L \equiv \lambda$ . Численные значения параметров  $\lambda$  и  $\sigma$  для модельных систем представлены в табл. 1 и 2.

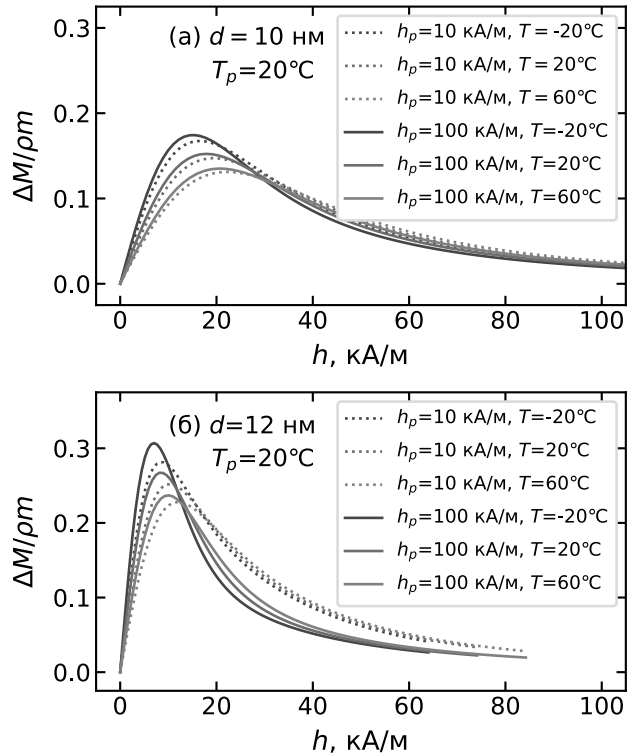
**Таблица 1.** Численные значения параметров  $\lambda$  и  $\sigma$ , характеризующих феррокомпозит 1 ( $d = 10$  нм), при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	-20	20	60
$\lambda$	1.808323	1.561452	1.373891
$\sigma$	2.248465	1.941507	1.708293

**Таблица 2.** Численные значения параметров  $\lambda$  и  $\sigma$ , характеризующих феррокомпозит 2 ( $d = 12$  нм), при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	-20	20	60
$\lambda$	3.124781	2.69819	2.374083
$\sigma$	3.885347	3.354924	2.95193

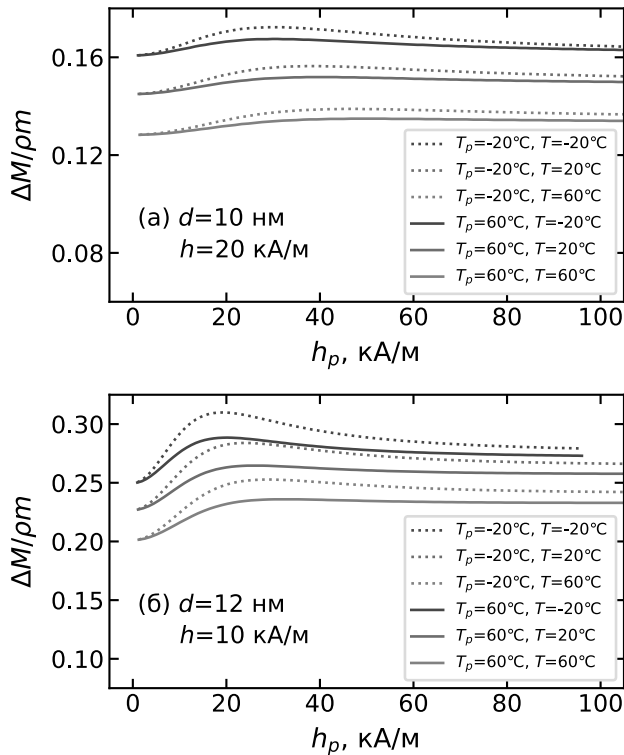
На рис. 3 показан вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомпозитов 1 и 2 при температуре полимеризации  $T_p = 20^\circ\text{C}$  как функция внешнего магнитного поля  $h$ . Для первого феррокомпозита (рис. 3 а) видно, что межчастичные взаимодействия наиболее сильно проявляются в полях  $h_p \sim 20$  кА/м. При этом для трех разных температур, которые обозначены синим, зеленым и красным цветом в порядке их возрастания, можно отметить небольшой сдвиг максимума кривой в сторону малых полей при понижении температуры. Это происходит потому, что зависимость от интенсивности внешнего магнитного поля  $h$  в формуле (10) входит через параметр Ланжевена  $\alpha$ , который, в свою очередь, пропорционален  $1/T$ . Таким образом, чем ниже температура образца, тем больше безразмерный параметр поля  $\alpha$  при одной и той же напряженности внешнего магнитного поля  $h$ . Это, в свою очередь, приводит к более быстрому росту намагниченности феррокомпозита с понижением температуры в координатах  $h$ . Увеличение высоты пика рассматриваемой кривой с понижением температуры связано с ростом интенсивности межчастичных взаимодействий  $\lambda \sim 1/T$ . Увеличение напряженности поля полимеризации  $h_p$  приводит к незначительному усилению наблюдаемых тенденций. Для второго феррокомпозита (рис. 3 б) можно отметить сдвиг пиков кривых  $\Delta M/\rho t$  в область полей  $h_p \sim 10$  кА/м, поскольку более крупные частицы быстрее намагничиваются и дают больший вклад на начальном участке



**Рис. 3.** Вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомпозита 1 с диаметром частиц  $d = 10$  нм (а) и феррокомпозита 2 с диаметром частиц  $d = 12$  нм (б) как функция внешнего магнитного поля  $h$ . Температура полимеризации в обоих случаях составляла  $T_p = 20^\circ\text{C}$ . Пунктирные линии соответствуют значениям поля полимеризации  $h_p = 10$  кА/м, сплошные линии соответствуют значениям поля полимеризации  $h_p = 100$  кА/м. Синий, зеленый и красный цвета соответствуют температурам  $T = -20^\circ\text{C}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  и  $T = 60^\circ\text{C}$

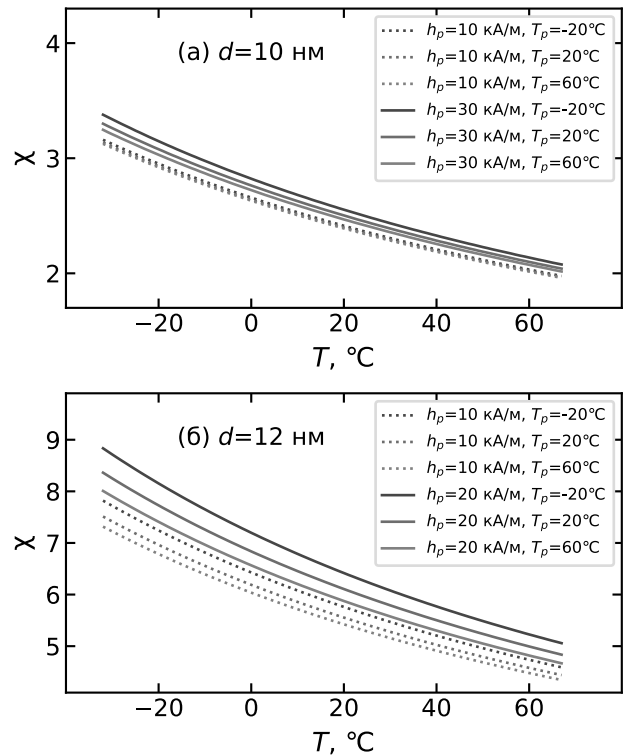
намагниченности. Рост максимумов рассмотренных функций также вполне закономерен, поскольку интенсивность диполь-дипольных взаимодействий нарастает примерно как  $d^3$ . Сравнивая сплошные и пунктирные линии, стоит отметить, что для второго феррокомпозита различие между ними заметно возросло. Здесь виден эффект зависимости магнитных свойств феррокомпозита, с одной стороны, от напряженности поля полимеризации  $h_p$ , а с другой стороны, от параметра магнитной анизотропии  $\sigma_p$ . Поскольку значение  $\sigma$  для второго феррокомпозита выше, то и ориентационное структурирование осей легкого намагничивания вдоль направления приложенного поля проявляется сильнее.

На рис. 4 показан вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомпозитов 1 и 2 как функция поля полимериза-



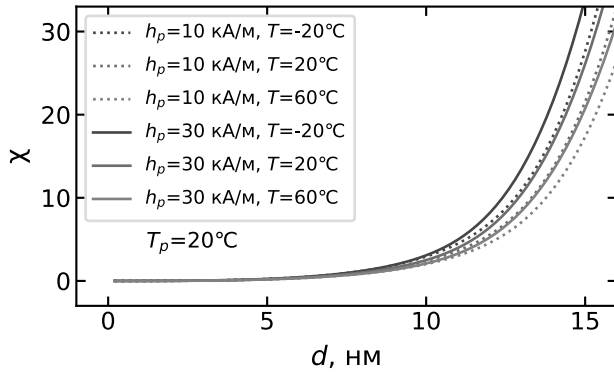
**Рис. 4.** Вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомпозита как функция поля полимеризации  $h_p$ . Дипольная часть статической намагниченности феррокомпозита 1 с диаметром частиц  $d = 10$  нм в поле  $h = 20$  кА/м (а) и феррокомпозита 2 с диаметром частиц  $d = 12$  нм в поле  $h = 10$  кА/м (б) как функция поля полимеризации  $h_p$ . Пунктирные линии соответствуют значениям температуры полимеризации  $T_p = -20^\circ\text{C}$ , сплошные линии соответствуют значениям температуры полимеризации  $T_p = 60^\circ\text{C}$ . Синий, зеленый и красный цвета соответствуют температурам  $T = -20^\circ\text{C}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  и  $T = -60^\circ\text{C}$

ции  $h_p$ . При этом напряженность внешнего магнитного поля  $h$ , приложенного после полимеризации, была выбрана 20 кА/м для первого феррокомпозита и 10 кА/м для второго феррокомпозита, поскольку при этих значениях на рис. 3 наблюдались максимальные значения вклада диполь-дипольных взаимодействий в намагниченность. Для первого феррокомпозита (рис. 4 а) зависимость функции  $\Delta M/\rho t$  от интенсивности поля полимеризации выражена слабо. Более ярко проявляется зависимость от температуры феррокомпозита  $T$ , которая меняется от  $-20$  до  $60^\circ\text{C}$  (синий, зеленый и красный цвета). Видно, что вклад диполь-дипольных взаимодействий увеличивается с понижением как самой температуры  $T$ , так и температуры полимеризации феррокомпозита  $T_p$ . Зависимость функции  $\Delta M/\rho t$  от интен-



**Рис. 5.** Начальная магнитная восприимчивость феррокомпозита 1 с диаметром частиц  $d = 10$  нм (а) и феррокомпозита 2 с диаметром частиц  $d = 12$  нм (б) как функция температуры  $T$ . Пунктирные и сплошные линии для рисунка (а) соответствуют значениям поля полимеризации  $h_p = 10$  кА/м и  $h_p = 30$  кА/м. Пунктирные и сплошные линии для рисунка (б) соответствуют значениям поля полимеризации  $h_p = 10$  кА/м и  $h_p = 20$  кА/м. Синий, зеленый и красный цвета соответствуют температурам  $T = -20^\circ\text{C}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  и  $T = -60^\circ\text{C}$

сивности поля полимеризации для второго феррокомпозита (рис. 4 б) уже характеризуется ярко выраженным пиком в области  $h_p \sim 20$  кА/м. Это говорит о том, что при выборе интенсивности поля полимеризации, близкой к этому значению, магнитный отклик синтезированного феррокомпозита будет наибольший. Также на этом рисунке можно отметить близкое поведение кривых при параметрах  $T_p = -20^\circ\text{C}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  и  $T_p = 60^\circ\text{C}$ ,  $T = -20^\circ\text{C}$ , начиная с  $h_p > 20$  кА/м. Это явно указывает на то, что, выбирая эффективные значения температуры при полимеризации системы, можно регулировать магнитный отклик синтезированного феррокомпозита. Чем ниже температура полимеризации в процессе синтеза феррокомпозита, тем проще и быстрее будет добиться необходимых магнитных характеристик, уже не прибегая к низким температурам в процессе использования синтезированного образца.



**Рис. 6.** Начальная магнитная восприимчивость феррокомпозита как функция диаметра СМЧ  $d$ . Пунктирные и сплошные линии соответствуют значениям поля полимеризации  $h_p = 10$  кА/м и  $h_p = 30$  кА/м. Синий, зеленый и красный цвета соответствуют температурам  $T = -20^\circ\text{C}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  и  $T = 60^\circ\text{C}$

Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости феррокомпозитов 1 и 2 представлена на рис. 5. Видно, что понижение температуры от  $60^\circ\text{C}$  до  $-20^\circ\text{C}$  увеличивает начальную магнитную восприимчивость феррокомпозита 1 (рис. 5 а) примерно в полтора раза. Изменение температуры полимеризации и напряженности поля  $h_p$  при этом слабо влияют на начальную магнитную восприимчивость первого феррокомпозита. Для феррокомпозита 2 (рис. 5 б) условия полимеризации уже позволяют несколько регулировать величину  $\chi$  на всем рассмотренном диапазоне температур. Можно сделать вывод о том, что магнитные свойства мелкодисперсных феррокомпозитов значительно хуже поддаются управлению с помощью условий полимеризации. Рис. 6 показывает зависимость начальной магнитной восприимчивости от диаметра магнитных частиц в композите. Системы, состоящие из мелких частиц с диаметром до 7 нм, будут проявлять крайне слабый магнитный отклик, что делает их вовсе "неинтересными" в практическом смысле, поскольку именно на магнитных свойствах основано применение мягких магнитоактивных материалов в приложениях. Для феррокомпозитов, состоящих из частиц с диаметром 10 нм и 15 нм, значения  $\chi$  отличаются уже на порядок. Крупнодисперсные ферроколлоиды отличаются высокой интенсивностью диполь-дипольных взаимодействий и ярко выраженной магнитной анизотропией, следовательно, в момент полимеризации матрицы феррокомпозита можно добиться узкого распределения ориентаций осей магнитной анизотропии, направленных преимущественно вдоль приложенного магнитного поля.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое исследование магнитных свойств феррокомпозита, синтезированного путем мгновенного отверждения жидкости-носителя в феррожидкости, находящейся во внешнем постоянном магнитном поле напряженностью  $h_p$  при температуре  $T_p$ . Получены аналитические формулы для статической намагниченности и начальной магнитной восприимчивости феррокомпозита с учетом как межчастичных диполь-дипольных взаимодействий, так и условий полимеризации при синтезе феррокомпозита. Диполь-дипольные взаимодействия увеличивают вероятность ориентации осей легкого намагничивания вдоль поля и уменьшают ее в направлении, перпендикулярном полю. Многочастичные корреляции наиболее сильно проявляются, когда энергия взаимодействия диполя с диполем сравнима с энергией взаимодействия диполя с полем. Для параметров, рассмотренных в статье, диполь-дипольные взаимодействия наиболее сильно проявляются при  $h \lesssim 30$  кА/м в феррокомпозитах с диаметром магнитных частиц порядка 10–12 нм. Управлять интенсивностью диполь-дипольных взаимодействий возможно с помощью изменения температуры образца. Ослабление теплового флуктуационного разупорядочивания в ориентациях магнитных моментов феррочастиц приводит к более эффективному намагничиванию феррожидкости, а также выстраиванию осей легкого намагничивания вдоль приложенного магнитного поля, поскольку неелевская энергия взаимодействия начинает преобладать над тепловой с понижением температуры в системе. На текстуру осей легкого намагничивания, формирующуюся в феррокомпозите, прямым образом влияет также и напряженность магнитного поля, при котором происходит полимеризация системы. Вторичное намагничивание синтезированного феррокомпозита в том же направлении, в каком действовало приложенное магнитное поле при полимеризации жидкости-носителя, является наиболее выгодным с точки зрения интенсивности магнитных свойств образца. Теория, предложенная в данной работе, позволяет прогнозировать магнитный отклик феррокомпозитов в зависимости от параметров системы и условий синтеза. Это обеспечивает теоретическую основу для производства феррокомпозитов с нужной реакцией на заданное магнитное поле.

**Финансирование.** Исследование выполнено при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС», проект №22-1-2-37-1.



## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Yoshida, N. B. Othman, T. Tsubaki et al., IEEE Trans. Magn. **48**, 3788 (2012).
2. D. Eberbeck, F. Wiekhorst, S. Wagner et al., Appl. Phys. Lett. **98**, 182502 (2011).
3. A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov et al., Int. J. Mol. Sci. **14**, 15977 (2013).
4. L. Rodriguez-Arco, I. A. Rodriguez, V. Carriel et al., Nanoscale **8**, 8138 (2016).
5. T. I. Becker, Y. L. Raikher, O. V. Stolbov et al., Smart Mater. Struct. **26**, 095035 (2017).
6. L. A. Makarova, T. A. Nadzharyan, Yu. A. Alekhina et al., Smart Mater. Struct. **26**, 095054 (2017).
7. T. Yoshida, Y. Matsugi, N. Tsujimura et al., J. Magn. Magn. Mater. **427**, 162 (2017).
8. N. E. Kazantseva, I. S. Smolkova, V. Babayan et al., Nanomaterials **11**, 3402 (2021).
9. F. Campos, A. B. Bonhome-Espinosa, R. Carmona et al., Mater. Sci. Eng., C **118**, 111476 (2021).
10. A. Sharma, D. Mangla, H. Shehnaz et al., J. Environ. Manage. **306**, 114483 (2022).
11. S. Behrens, Nanoscale **3**, 877 (2011).
12. A. Dobroserdova, M. Schüumann, D. Borin et al., Soft Matter. **18**, 496 (2022).
13. B. Elder, R. Neupane, E. Tokita et al., Adv. Mater. **32**, 1907142 (2020).
14. G. V. Stepanov, D. Y. Borin, A. V. Bakhtiarov et al., Phys. Sci. Rev. (2020).
15. R. I. Baron, G. Biliuta, V. Socoliuc et al., Polymers **13**, 1693 (2021).
16. T. Krasia-Christoforou, V. Socoliuc, K. D. Knudsen et al., Nanomaterials **10**, 2178 (2020).
17. N. Y. Mikhailin, Y. M. Galperin, V. I. Kozub et al., JETP **128**, 761 (2019).
18. G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilágyi et al., Adv. Polym. Sci. **206**, 137 (2007).
19. S. Abramchuk, E. Kramarenko, G. Stepanov et al., Polym. Adv. Technol. **18**, 883 (2007).
20. M. Deuffhard, D. Eberbeck, P. Hietschold et al., PCCP **21**, 14654 (2019).
21. S. Ikhaddalene, F. Zibouche, A. Ponton et al., Period. Polytech. Chem. Eng. **65**, 378 (2021).
22. R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Courier Corporation (2013).
23. E. A. Elfimova and A. O. Ivanov, JETP **111**, 146 (2010).
24. Yu. E. Nekhoroshkova, O. A. Goldina, P. J. Camp et al., JETP **118**, 442 – 456 (2014).
25. A. L. Elrefai, T. Sasayama, T. Yoshida et al., IEEE Trans. Magn. **57**, 9201021 (2021).
26. D. Borin, G. Stepanov, A. Musikhin et al., EPJST (2022).
27. D. Borin, Philos. Trans. R. Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **378**, 0256 (2020).
28. Yu. L. Raikher, J. Magn. Magn. Mater. **39**, 11 (1983).
29. A. Yu. Zubarev, Phys. Rev. E **98**, 032610 (2018).
30. J. Dieckhoff, D. Eberbeck, M. Schilling et al., J. Appl. Phys. **119**, 043903 (2016).
31. E. A. Elfimova, L. Y. Iskakova, A. Y. Solovyova et al., Phys. Rev. E **104**, 054616 (2021).
32. E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, and P. J. Camp, Nanoscale **11**, 21834 (2019).
33. K. Enpuku and T. Yoshida, AIP Adv. **11**, 125123 (2021).
34. S. Draack, T. Viereck, F. Nording et al., J. Magn. Magn. Mater. **474**, 570 (2019).
35. P. M. Déjardinn, J. Appl. Phys. **110**, 113921 (2011).
36. A. V. Ambarov, V. S. Zverev, and E. A. Elfimova, J. Magn. Magn. Mater. **497**, 166010 (2020).
37. A. V. Ambarov, V. S. Zverev, and E. A. Elfimova, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. **28**, 085009 (2020).
38. A. L. Elrefai, K. Enpuku, and T. Yoshida, J. Appl. Phys. **129**, 093905 (2021).
39. A. Yu. Solovyova, E. A. Elfimova, and A. O. Ivanov, Phys. Rev. E **104**, 064616 (2021).
40. D. I. Radushnov, A. Yu. Solovyova, and E. A. Elfimova, Nanoscale (2022).
41. A. F. Pshenichnikov and A. V. Lebedev, J. Chem. Phys. **121**, 5455 (2004).
42. A. F. Pshenichnikov and A. V. Lebedev, Colloid J. **67**, 189 (2005).
43. A. V. Lebedev, Colloid J. **72**, 815 (2010).
44. A. V. Lebedev, Colloid J. **76**, 334 (2014).