УДК 538.95+541.18

НЕЛИНЕЙНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ВЯЗКОУПРУГОГО ФЕРРОКОЛЛОИДА: ВЛИЯНИЕ ПОЛЯ СМЕЩЕНИЯ¹

© 2022 г. В. В. Русаков^{1, 2,} *, Ю. Л. Райхер¹

¹Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614018 Россия ²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский проспект, 29А, Пермь, 614000 Россия *e-mail: vvr@icmm.ru Поступила в редакцию 30.04.2022 г. После доработки 25.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

Рассмотрена модель неньютоновского ферроколлоида — нанодисперсии частиц феррита в вязкоупругой жидкости, свойства которой описываются реологической схемой Джефриса. Преимущество последней в том, что она позволяет построить корректное описание броуновского движения частиц при наличии запаздывающих вязких напряжений. Изучены нелинейные отклики такого ферроколлоида на зондирующее переменное магнитное поле в условиях, когда он находится также под действием постоянного магнитного поля произвольной величины (поле смещения). В указанной ситуации спектр системы при продольном зондировании (оба приложенных поля коллинеарны) содержит дополнительные гармоники: динамическая намагниченность приобретает вклад квадратичный по амплитуде зондирующего поля, а оптическая анизотропия появляется в уже первом порядке. Показано, что спектры этих мод имеют существенные отличия от фундаментальных компонент отклика и сильно изменяются с ростом вязкоупругости жидкости-носителя коллоида. Измерение названных характеристик способно расширить набор микрореологических тестов и повысить их чувствительность.

DOI: 10.31857/S002329122270001X

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы находят разнообразное применение в биоинженерии и медицине как сами по себе (например, как контрастирующие агенты для MPT), так и в составе физико-химических комплексов (магнитные полимеросомы [1, 2], микроферрогели [3–5] и пр.). Хорошо известны уникальные свойства малых феррочастиц применительно к целевой доставке лекарств [6, 7], магнитной гипертермии [8, 9] и клеточной хирургии [10, 11].

Однако наиболее легко реализуемой и поэтому близкой к полноценному практическом использованию является применение магнитных наночастиц в качестве сенсоров для изучения масштабнозависимых реологических свойств сложных жидкостей (включая слабые гели) как неорганической, так и органической природы. В отличие от биологических применений, при микро- и нанореологическом анализе сложных жидкостей частицы не требуется целенаправленно функционализировать, необходимо и достаточно, чтобы они просто смачивались изучаемой средой [12, 13].

Уникальное преимущество магнитных частиц как реологических сенсоров – это возможность дистанционно задавать режим их движения (вращение), бесконтактно регистрировать сигнал отклика и по нему судить о свойствах среды, в которой движутся частицы. Отметим, что магнитная нанореология – именно на разработку ее теоретических основ направлена настоящая работа – предполагает, как минимум, два варианта регистрации сигнала отклика частиц. Во-первых, по динамической намагниченности, возникающей в ответ на приложение зондирующего поля. Этот способ вполне универсален, так как не накладывает ограничений на оптические свойства среды. Однако в случае прозрачных сред (или при использовании тонких слоев анализируемой жидкости) возможен и другой путь: поляризационнооптическое измерение двойного лучепреломления, индуцированного приложенным магнитным полем. Для его реализации нужны или/и анизометричные наночастицы или частицы с анизо-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S002329122270001Х для авторизованных пользователей.

тропией внутренних оптических свойств. Второе условие, очевидно, гораздо труднее в реализации, в то время как первое выполняется почти всегда. Кроме того, что есть много способов создания игольчатых или дискообразных наночастиц, анизометрию могут также создавать короткие цепочки сферических частиц, целостность которых обеспечивает магнитное диполь-дипольное взаимодействие на близких расстояниях. При зондировании, то есть под влиянием слабого приложенного поля, такие цепочки ведут себя как цельные частицы.

Таким образом, при подходящих условиях ориентация частиц ферроколлоида магнитным полем сообщает всей среде макроскопическую одноосную оптическую анизотропию. Это означает, что в намагниченном коллоиде показатели преломления света с поляризациями вдоль и поперек направления поля становятся различными. Возникающий магнито-оптический эффект (эффект Коттона–Мутона в коллоиде [13]) – он возможен как в статическом так и в динамическом вариантах – измеряется по стандартным методикам.

Высокая чувствительность магнитных и оптических измерений позволяет получать достоверные результаты при концентрации магнитных наночастиц менее 1 об. %, что хорошо сочетается с условием минимального воздействия сенсора на свойства изучаемого объекта. По этой причине анализируемую среду можно с хорошей точностью рассматривать как разбавленный ферроколлоид — систему, где взаимное влияние частиц является пренебрежимо слабым.

Регулярные перемещения (трансляционные и/или ориентационные), вызванные приложением зондирующего поля, из-за малости размеров частиц всегда происходят на фоне их броуновского движения. Поэтому учет теплового (диффузионного) фактора является необходимым моментом при построении моделей магнитной нанореологии. Перенос этой теории, хорошо развитой для обычных линейно вязких жидкостей, на вязкоупругие среды нетривиален и существенно зависит от деталей их реологии.

В настоящей работе построена модель нелинейных — магнитного и магнито-оптического откликов — ферроколлоида, несущей средой которого является жидкость Джефриса; полезность этой простой реологической схемы хорошо известна, см., например, [15, 16].

2. РОЛЬ ПОЛЯ СМЕЩЕНИЯ

Расширить возможности магнитной нанореологии позволяет его легко реализуемая в эксперименте модификация: переменное зондирующее поле накладывается на образец, уже находящийся (и достигший состояния равновесия) в постоянном магнитном поле, называемом полем смеще-

ния. Последнее является контролируемым параметром и может варьироваться в широких пределах. Очевидно, что этот дополнительный фактор дает возможность регулировать вовлеченность частиц в броуновское движение: при данной температуре в нулевом и слабом поле смещения случайные блуждания частиц максимальны, в сильном поле стохастическая компонента фактически подавлена. Другим, менее очевидным, следствием ввода поля смешения является обогашение отклика дополнительными гармониками. Так, в магнитооптическом спектре появляется основная частота, а в магнитодинамическом спектре – удвоенная. Возможность измерять эти отклики и влиять на их интенсивность составляет главное преимущество использования поля смещения, см. например, [17, 18].

Линейная динамическая магнитная восприимчивость вязкоупругого ферроколлоида (ФК), находящегося под воздействием постоянного поля, была рассмотрена ранее в работе [19]. Там в предположении, что реологию среды, окружающей каждую наночастицу, можно описать моделью Джефриса, был выполнен точный учет влияния высших моментов запаздывающего трения на низкочастотный магнитный спектр ФК. Однако, с точки зрения измерений, нелинейная восприимчивость во многих случаях является более предпочтительной характеристикой для анализа состояния системы. В частности, потому, что хотя интенсивность отклика ниже – отношение сигнал/шум в нем существенно лучше. Более того, в старших порядках по амплитуде зондирующего поля в ФК, как и большинстве систем, где намагничивание влияет на ориентационные степени свободы, возникает не только магнитный, но и магнито-оптический отклик, который хорошо регистрируется поляризационно-оптическими методами.

В отсутствие постоянного поля указанные отклики имеют разную зависимость от амплитуды H зондирующего поля: индуцированная динамическая намагниченность нечетна по H, в то время как индуцированная ориентацией оптическая анизотропия содержит только четные степени амплитуды.

В присутствии поля смещения – пусть его величина $H_0 \gg H$ – ситуация изменяется. Поскольку в таких условиях намагниченность и оптическая анизотропия системы отличны от нуля уже при нулевом зондирующем поле, отклик каждой из этих ориентационно-зависимых переменных содержит вклады всех порядков по *H*. Например, индуцированная оптическая анизотропия появляется уже на основной частоте (первая гармоника), а динамическая намагниченность приобретает вторую гармонику квадратичную по *H*. Таким образом, включение поля смещения расширяет набор возможностей для измерения параметров магнитных частиц (магнитометрия) и вязкоупругой матрицы (микрореология).

Нелинейные магнитные восприимчивости находящегося при $H_0 = 0$ — то есть изотропного вязкоупругого ферроколлоида Джефриса (ФКД) были исследованы в работе [20] с использованием приближения эффективного поля. В настоящей работе указанный подход применен для изучения нелинейных откликов (восприимчивостей) этой системы, в условиях, когда она находится под воздействием постоянного однородного магнитного поля H_0 .

3. ФЕРРОКОЛЛОИД ДЖЕФРИСА

Используемая модель представляет ФКД как ансамбль невзаимодействующих магнитожестких геометрически анизотропных (анизометричных) наночастиц, погруженных в вязкоупругую среду Джефриса см. рис. 1. Выбор этой реологической схемы – она подробно описана, например, в [15, 16] – не случаен. Он обусловлен, тем, что, удачно сочетая простоту и общность – схема Джефриса характеризуется всего тремя феноменологическими параметрами – она, в отличие от схемы Максвелла, не порождает нефизических следствий при описании броуновского движения частиц.

На качественном уровне среду Джефриса можно представить – см. рис. 1 – как взаимопроникающую смесь двух компонент. Первая из них подвижная низкомолекулярная (квази-ньютоновская) имеет коэффициент вязкости η_N . Другая компонента – высокомолекулярная (квази-максвелловская) – способна как к обратимым, характеризуемым модулем динамической упругости *G*, так и к необратимым, характеризуемым коэффициентом вязкости η_M , деформациям. Исходя из естественного условия $\eta_N \ll \eta_M$, заключаем, что реакция жидкости Джефриса на внешнее воздействие содержит две составляющих – быструю и медленную.

4. УРАВНЕНИЯ ЛАНЖЕВЕНА И ФОККЕРА–ПЛАНКА

Система уравнений, описывающих ориентационное движение броуновской частицы в жидкости Джефриса без учета инерции, имеет вид [20–22]:

$$\dot{\boldsymbol{e}} = (\boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{e}),$$

$$\dot{\boldsymbol{\Omega}} = \frac{1}{\zeta_{\mathrm{N}}} \Big[-\hat{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{U} + \boldsymbol{Q} + \boldsymbol{y}_{\mathrm{N}}(t) \Big], \quad \hat{\boldsymbol{L}} = \Big(\boldsymbol{e} \times \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{e}} \Big), \quad (1)$$

$$\Big(1 + \tau_{\mathrm{M}} \frac{\partial}{\partial t} \Big) \boldsymbol{Q} = -\zeta_{\mathrm{M}} \boldsymbol{\Omega} + \boldsymbol{y}_{\mathrm{M}}(t), \quad \tau_{\mathrm{M}} = \frac{\zeta_{\mathrm{M}}}{K},$$

где e – единичный вектор ориентации частицы, Ω – угловая скорость, U – энергия взаимодей-



Рис. 1. Схема модели ФКД: анизометричная феррочастица, погруженная в среду Джефриса; направление переменного поля соответсвует задаче о продольном зондировании.

ствия частицы с полем, а \hat{L} — оператор бесконечного малого поворота; здесь использовано стандартное обозначение для векторного произведения. Коэффициенты реакции среды задаются общепринятыми микрореологическими соотношениями [23]:

$$\zeta_{\alpha} = 6\eta_{\alpha}V, \quad K = 6GV, \quad \alpha = N, M, \quad (2)$$

где η_{α} – ньютонова ($\alpha = N$) и максвеллова ($\alpha = M$) вязкости, а V – гидродинамический объем частицы. Корреляторы случайных сил, моделирующие тепловой шум в системе, определяются с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы и имеют вид [21, 22]:

$$\langle y_{i\alpha}(t) y_{j\beta}(t+t') \rangle = 2T \zeta_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \delta(t');$$
 (3)

здесь и далее температура T измеряется в энергетических единицах ($k_B = 1$). В системе уравнений (1) величина Q имеет смысл момента сил, действующих на частицу со стороны физической сетки, где время жизни зацеплений (узлов) есть τ_M . Таким образом, фазовая переменная Q моделирует запаздывающую составляющую реакции среды.

Как видно из системы (1), в рассматриваемой модели механизмы запаздывающего и обычного вязкого трения, обусловленного диссипативным взаимодействием частицы с низкомолекулярной компонентой среды, работают параллельно. Отметим, что с помощью схемы Джефриса можно описать и наличие постоянной сетки (гель); для этого нужно перейти к пределу $\tau_{\rm M} \rightarrow \infty$. Действи-

тельно, в указанном пределе уравнение для запаздывающего момента сил трения сводится [21, 22] к соотношению $\dot{Q} = -K\Omega$, означающему чисто упругую реакцию высокомолекулярной компоненты среды. Тогда, как показано в [24, 25], система (1), в случае плоского вращения частиц, превращается в одномерную модель Кельвина.

Системе стохастических уравнений (1) соответствует кинетическое уравнение (УФП) для функции распределения W(e, Q, t), получаемое стандартным способом, см., например, [20, 22]:

$$\frac{\partial}{\partial t}W = \left[\frac{1}{\zeta_{\rm N}}\left(\hat{L} - \frac{\partial}{\partial Q}\right)W\left(\hat{L} - \frac{\partial}{\partial Q}\right) + \frac{1}{\zeta_{\rm M}}\frac{\partial}{\partial Q}W\frac{\partial}{\partial Q}\right] \times \left[U + \frac{KQ^2}{2} + T\ln W\right].$$

Здесь и далее переменной Q придана безразмерная форма, то есть, произведена замена $Q \to KQ$.

Из структуры УФП следует, что его стационарным (равновесным) решением является обобщенное распределение Больцмана

$$W_0(\boldsymbol{e},\boldsymbol{Q}) \propto \exp\left[-\frac{1}{T}\left(U(\boldsymbol{e}) + \frac{KQ^2}{2}\right)\right],$$
 (5)

откуда следует, что в отсутствие поля (U = 0) равновесное состояние системы изотропно, а в постоянном внешнем поле фазовые переменные e и Q остаются статистически независимыми.

В рассматриваемой задаче магнитный дипольный момент μ закреплен (вморожен) в теле частицы, так что энергия его взаимодействия с полем имеет стандартный вид ориентационного потенциала Зеемана:

$$U(\boldsymbol{e}) = -(\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{H}) = -\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{e}\boldsymbol{H}). \tag{6}$$

Поскольку на частицу, наряду с переменным зондирующим полем H(t), действует постоянное поле смещения H_0 , полное поле можно записать в виде

$$H = H_0 + H = H_0 k + H(t) p, \ k^2 = p^2 = 1,$$
 (7)

откуда

$$U(\boldsymbol{e})/\mu H_0 = -(\boldsymbol{e}\boldsymbol{k}) - \varepsilon(\boldsymbol{e}\boldsymbol{p}),$$

$$\varepsilon = \varepsilon(t) \equiv H(t)/H_0.$$
(8)

Для расчета отклика ансамбля частиц на зондирующее поле проведем статистическое усреднение уравнений (1); этот метод хорошо зарекомендовал себя при решении широкого круга задач физической кинетики [26]. После подстановки потенциала (8), система (1) принимает форму

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

$$\dot{\boldsymbol{e}} = \gamma_{H} \left(\boldsymbol{e} \times (\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{e}) \right) + \varepsilon \gamma_{H} \left(\boldsymbol{e} \times (\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{e}) \right) + + \gamma_{N} \left(\boldsymbol{Q} \times \boldsymbol{e} \right) + \left(\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{e} \right). \dot{\boldsymbol{Q}} + \tilde{\gamma} \boldsymbol{Q} = -\gamma_{H} \left[\left(\boldsymbol{e} \times \boldsymbol{k} \right) + \varepsilon \left(\boldsymbol{e} \times \boldsymbol{p} \right) \right] + \tilde{\boldsymbol{u}}, \gamma_{H} = \mu H_{0} / \zeta_{N}, \quad \gamma_{\alpha} = K / \zeta_{\alpha}, \boldsymbol{u} = \boldsymbol{y}_{N} / \zeta_{N}, \quad \tilde{\boldsymbol{u}} = \boldsymbol{y}_{M} / \zeta_{M} - \boldsymbol{u}, \tilde{\gamma} = \gamma_{N} + \gamma_{M} = \gamma_{N} \left(1 + 1/q \right), \quad q = \zeta_{M} / \zeta_{N},$$
(9)

а корреляционные функции входящих сюда случайных сил u и \tilde{u} следуют из соотношений (3).

Поле смещения придает ФКД свойства одноосно анизотропной среды, это значит, что отклик системы на поле H(t) зависит от его направления относительно H_0 . Принимая H_0 за главную ось, рассмотрим продольное и поперечное зондирование. Искомые наблюдаемые величины (в безразмерном виде) выражаются через средние от соответствующих компонент вектора ориентации. В рассматриваемом случае магнитожестких частиц в этой роли выступает единичный вектор магнитного момента е, поскольку он одновременно указывает и направление главной оси наночастицы. Таким образом, получаем, что усредненный вектор ориентации е пропорционален макроскопической намагниченности: $\langle e \rangle = M / n \mu$, где *n* — числовая концентрация частиц; этот отклик будем для краткости называть "магнитным". С другой стороны, определенные компоненты квадратичного тензора $\langle e_i e_k \rangle$ пропорциональны магнито-индуцированному показателю преломления Δn , этот отклик назовем "магнито-оптическим".

Легко видеть, что в плоскости поперечной полю смещения ориентационное распределение частиц $\Phi K Д$ остается изотропным, и поэтому поперечный магнитный отклик будет содержать, как и в изотропном случае, только компоненты нечетные по степеням амплитуды H зондирующего поля, а магнито-оптический — только четные.

При зондировании в направлении вдоль поля смещения в спектре возникают дополнительные моды: в магнитном отклике — это слагаемые с четными степенями H при четных частотных гармониках, а в магнито-оптическом — нечетные вклады аналогичной структуры. Другими словами, в рассматриваемом случае продольные восприимчивости не имеют четности. Эти особенности должны проявляться и при квазиравновесном зондировании, то есть в приближении H = const(t), к рассмотрению которого мы переходим.

5. ОТКЛИК НА СТАТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

В статическом случае поле H является стационарным фактором, возмущающим состояние системы, сформировавшееся при заданном значении H_0 . Рассмотрим сначала *поперечное зондирование*, когда вектор p = (0, 1, 0) перпендикулярен k = (0, 0, 1), то есть $H \perp H_0$. Переход в функции распределения (5) к безразмерным параметрам $\xi = \mu H/T$ и $\xi_0 = \mu H_0 / T$ (ланжевеновские аргументы) после разложения по ξ приводит к выражениям

$$W_{\rm st}^{\perp} \cong W_0(\xi_0) \frac{1 + \xi e_y + \frac{1}{2} \xi^2 e_y^2 + \frac{1}{6} \xi^3 e_y^3 + \dots}{1 + \frac{1}{2} \xi^2 e_{y0}^2 + \dots},$$

$$W_0(\xi_0) = \xi_0 \frac{\exp(\xi_0 x)}{4\pi \mathrm{sh} \xi_0}.$$
(10)

Здесь и всюду ниже угловые скобки с индексом "0" означают усреднение с равновесным распределением $W_0(\xi_0)$. Как следует из (10), все четные моменты поперечной компоненты вектора ориентации тождественно обращаются в нуль. Выполняя интегрирование по угловым переменным, и вводя вспомогательные моменты

,

$$c_{k}(\xi_{0}) \equiv \left\langle \cos^{k} \vartheta \right\rangle_{0} =$$

$$= \frac{e^{\xi_{0}} - (-1)^{k} e^{-\xi_{0}}}{e^{\xi_{0}} - e^{-\xi_{0}}} - k \frac{c_{k-1}(\xi_{0})}{\xi_{0}},$$
(11)

находим квазистатические магнитный и магнито-оптический отклики в виде

Здесь и всюду ниже аргумент ξ_0 функций c_k для краткости опущен. В изотропной системе ($H_0 = 0$) эти формулы сводятся к хорошо известным соотношениям

$$\left(\delta_{1} e^{\perp} \right)_{\text{st}} \equiv \left\langle e_{y} \right\rangle_{\text{st}} \cong \frac{1}{3} \xi - \frac{1}{45} \xi^{3}, \\ \left(\delta_{2} e^{\perp} \right)_{\text{st}} \equiv \left\langle e_{y}^{2} \right\rangle_{\text{st}} - \frac{1}{3} \cong \frac{2}{45} \xi^{2}.$$

Если же поле смещения неограниченно растет, все коэффициенты разложений (12) монотонно стремятся к нулю.

Продольное зондирование в статическом пределе описывается функцией распределения

$$W_{\rm st}^{\parallel} \cong W_0(\xi_0 + \xi) \cong$$

$$\cong W_0(\xi_0) \frac{1 + \xi e_z + \frac{1}{2}\xi^2 e_z^2 + \frac{1}{6}\xi^3 e_z^3 + \dots}{1 + \xi c_1 + \frac{1}{2}\xi^2 c_2 + \frac{1}{6}\xi^3 c_3 + \dots},$$
 (13)

получаемой так же, как и в случае поперечного зондирования. Однако здесь вместо прямого вычисления, удобнее рассчитывать отклики, раскладывая соответствующие равновесные моменты в ряд Тейлора:

$$\begin{pmatrix} \delta_{1}e^{\perp} \end{pmatrix}_{\text{st}} \equiv c_{1} (\xi_{0} + \xi) - c_{1} (\xi_{0}) \cong \\ \cong \xi (c_{2} - c_{1}^{2}) + \frac{1}{2} \xi^{2} (c_{3} - 3c_{1}c_{2} + 2c_{1}^{3}), \\ (\delta_{2}e^{\perp})_{\text{st}} \equiv c_{2} (\xi_{0} + \xi) - c_{2} (\xi_{0}) \cong \\ \cong \xi (c_{3} - c_{1}c_{2}) + \frac{1}{2} \xi^{2} (c_{4} - 2c_{1}c_{3} + 2c_{1}^{2}c_{2} - c_{2}^{2}),$$

$$(14)$$

пользуясь соотношением

$$\partial c_n(\xi) / \partial \xi = c_{n+1}(\xi) - c_n(\xi) c_1(\xi), \qquad (15)$$

получающимся дифференцированием равновесных моментов (11). В изотропном случае выражения (14), как и должно быть, совпадают с соответствующей асимптотикой формул (12). Полученный результат показывает, что продольное зондирование порождает дополнительные отклики, они четны по степеням амплитуды зондирующего поля для намагниченности и нечетны для оптической анизотропии.

Поле смещения задает преимущественную ориентацию частиц, и зондирующее поле тем слабее возмущает это состояние, чем меньше отношение $\varepsilon_0 = H/H_0$. Иными словами, с ростом поля смещения отклики всех порядков монотонно убывают. На рис. 2 показаны результаты расчетов статических откликов по формулам (12)-(14). Как видно, с ростом H_0 все фундаментальные (существующие при $H_0 = 0$) компоненты монотонно стремятся к нулю, тогда как дополнительные гармоники сначала растут по величине, достигают максимума и затем снижаются. Из соображений непрерывности следует ожидать, что такое же поведение будет присуше амплитудам дополнительных компонент при зондировании переменным полем.

6. ПОПЕРЕЧНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ

Рассмотрим зондирование ФКД переменным магнитным полем, направленным по нормали к полю смещения ($p \perp k$). Уравнения для наблюдаемых величин можно получить усреднением системы стохастических уравнений (9). Существенными величинами являются здесь статистические моменты -компонент вектора ориентации частицы e и вектора реакции среды $M \equiv (Q \times e)$, а также перекрестные произведения этих компонент. Макроскопические переменные, подлежащие определению – это безразмерные динамическая намагниченность $\langle e_v \rangle$ и динамическая оптическая анизотропия $\langle e_y^2 \rangle - \frac{1}{3}$.



Рис. 2. Статические отклики в зависимости от поля смещения; фундаментальные — магнитный (линейный) и магнито-оптический (квадратичный) при поперечном (*1* и *2*) и продольном (*3* и *6*) зондировании, соответственно. Дополнительные отклики при продольном зондировании: *4* — квадратичный магнитный e_{12} и *5* — линейный магнито-оптический e_{21} отклики; координаты их экстремумов суть $[e_{12}^* = -0.053, \xi_0^* = 1.36]$ и $[e_{21}^* = 0.094, \xi_0^* = 1.93].$

Как известно, усреднение стохастических систем типа (9) приводит к бесконечной системе зацепляющихся уравнений. В настоящей работе для замыкания цепочки мы используем приближение эффективного поля [27, 28], ограничивающее число моментов, которыми описывается неравновесное состояние системы. В рассматриваемой задаче этот набор включает в себя, помимо указанных наблюдаемых величин, еще и непосредственно связанные с ними моменты сил запаздывающего трения. Соответствующая этому приближению неравновесная функция распределения имеет вид

$$W^{\perp}(e,Q,t) = W_0(e,Q)[1+a(t)e_y + b(t)\delta e_y^2 + c(t)M_y + d(t)e_yM_y],$$
(16)

где $\delta e_y^2 \equiv e_y^2 - \langle e_y^2 \rangle_0$. Здесь и всюду ниже угловые скобки с индексом ноль означают усреднение с равновесным распределением (5). Таким образом, разложение (16) задает конечный базис из четырех функций, на который проецируются все старшие моменты, возникающие при усреднении. Легко видеть, что функция распределения $W^{\perp}(e, Q, t)$ нормирована, а базисные функции взаимно ортогональны:

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

$$\left\langle e_{y} \delta e_{y}^{2} \right\rangle_{0} = \left\langle e_{y} M_{y} \right\rangle_{0} = \left\langle e_{y}^{2} M_{y} \right\rangle_{0} =$$
$$= \left\langle M_{y} \delta e_{y}^{2} \right\rangle_{0} = \left\langle e_{y} M_{y} \delta e_{y}^{2} \right\rangle_{0} = \left\langle e_{y} M_{y}^{2} \right\rangle_{0} = 0.$$

Вывод искомой системы моментных уравнений связан с довольно громоздкими вычислениями и поэтому вынесен в Приложение 1.

С помощью полученных там уравнений рассмотрим стандартную задачу о магнитной спектроскопии, использующей *гармонический сигнал* $\varepsilon(t) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 [\exp(-i\omega t) + c.c.]$. В этом случае решения ищутся в виде разложений

$$\begin{pmatrix} \langle e_y \rangle \\ \langle \delta M_y \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left[\begin{pmatrix} e_{11} \\ m_{11} \end{pmatrix} \exp(-i\omega t) + c.c. \right] + \\ + \frac{1}{8} \varepsilon_0^3 \left[\begin{pmatrix} e_{13} \\ m_{13} \end{pmatrix} \exp(-3i\omega t) + c.c. \right] + \dots$$

$$\begin{pmatrix} \langle \delta e_y^2 \rangle \\ \langle e_y \delta M_y \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \varepsilon_0^2 \left[\begin{pmatrix} e_{22} \\ m_{22} \end{pmatrix} \exp(-2i\omega t) + c.c. \right] + \\ + \frac{1}{2} \varepsilon_0^2 \begin{pmatrix} e_{20} \\ m_{20} \end{pmatrix} + \dots,$$

$$(18)$$

подстановка которых в уравнения (A9)–(A13) из Приложения 1 дает алгебраическую систему для амплитуд гармоник. Эта система, в свою очередь, распадается на две несвязанные между собой пары уравнений. Измеряя время в единицах τ_D (время ориентационной диффузии), в первом порядке по амплитуде зондирующего поля ξ для магнитного отклика получаем

$$(-x + g_e)e_{11} = \frac{1}{4}(1 + c_2) + \beta m_{11}, \quad x = i\omega t,$$

$$\beta = K/2T, \quad g_e = (1 + c_2)/2(1 - c_2),$$

$$(-x + \tilde{\beta} + g_m)m_{11} = -\frac{1}{4}(1 + c_2) + g_e e_{11}, \quad (19)$$

$$\tilde{\beta} = (\gamma_N + \gamma_M)\tau_D = \beta(1 + 1/q),$$

$$g_m = (3 - c_2)/2(1 + c_2).$$

Отсюда для первой гармоники, то есть безразмерной динамической намагниченности, в линейном приближении имеем

$$e_{11}(\omega) = \frac{\frac{1}{2}(1-c_2)}{1-\frac{x}{g_e}\left(1+\frac{\beta}{g_m+\beta/q-x}\right)};$$
 (20)

при $c_2(0) = 1/3$, то есть при $H_0 = 0$, этот результат совпадает с полученным в работе [29]. Как видно, динамическая упругость — она определяется параметром β — существенно влияет на свойства



Рис. 3. Поперечное зондирование: частотные зависимости вещественной (штрихи) и мнимой (сплошные линии) компонент линейного магнитного отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (a), 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (1); 2 (2); 3 (3); 5 (4).

изучаемой системы. При β ≥ *g_e* спектр магнитного отклика (20) можно редуцировать в сумму двух релаксационных мод – быстрой и медленной:

$$e_{11}(\omega) \cong \left(\frac{1-c_2}{2}\right) \left[\frac{1-\frac{g_e}{\beta}}{1-i\omega\tau_{\rm s}} + \left(\frac{g_e}{\beta}\right)\frac{1}{1-i\omega\tau_{\rm f}}\right],$$

где τ_s (slow) и τ_f (fast), определенные соотношениями

$$\tau_{\rm s} = \frac{\tau_{\rm D}}{g_e} \left(1 + \frac{\beta}{g_m} \right), \quad \tau_{\rm f} = \frac{\tau_{\rm D}}{\beta} = \frac{\zeta_{\rm N}}{K}, \quad (\beta \ge g_e), \quad (21)$$

 – соответствующие эффективные времена релаксации.

Рис. 3 иллюстрирует частотные зависимости действительной и мнимой частей первой гармоники магнитного отклика для $\Phi K \Delta c$ различной динамической упругостью и в разных полях смещения. С ростом H_0 амплитуда магнитного отклика уменьшается, при этом убывает и относительная высота пика медленной релаксации. Время быстрой релаксации τ_f определяется, в основном, упругостью среды-носителя и слабо зависит от поля.

Во втором порядке по амплитуде зондирующего поля получаем систему уравнений, определяющих магнито-оптический отклик на удвоенной частоте. Ее решение имеет вид

$$e_{22}(\omega) = \frac{e_{11}(\omega)}{g_{e2}} \times \frac{1 - E + \beta x \frac{1 - 2N}{(g_m + \beta/q - x)(g_{em} + \beta/q - 2x)}}{1 - \frac{2x}{g_{e2}} \left(1 + \frac{\beta}{g_{em} + \beta/q - 2x}\right)}; \quad (23)$$

$$E = \frac{3(1 - 2c_2 + c_4)}{4(1 - c_2)}, \quad N = \frac{1 + 2c_2 - 3c_4}{4(1 + c_2)},$$

$$g_{e2} = 2\frac{1 + 2c_2 - 3c_4}{1 - 2c_2 + 3c_4 - 2c_2^2}, \quad g_{em} = 2\frac{2 - 3c_2 + 3c_4}{1 + 2c_2 - 3c_4}.$$

Результаты расчетов по формуле (23) приведены на рис. 4. В целом, частотная зависимость поперечного магнито-оптического отклика аналогична спектру динамической намагниченности за тем исключением, что знак его компонент не имеет существенного значения: на квадратичный сигнал соотношения Крамерса–Кронига не распространяются.

В том же (втором) порядке теории возмущений по ξ находим уравнения для статической компоненты магнито-оптического отклика

$$g_{e2}e_{20} = (1 - E)e'_{11} + 2\beta m_{20},$$

$$e'_{11} = \operatorname{Re}(e_{11}), \quad m'_{11} = \operatorname{Re}(m_{11}),$$

$$(\tilde{\beta} + g_{em})m_{20} = -\frac{1}{2}(1 - E)e'_{11} + \frac{1}{2}(1 - 2N)m'_{11} + \frac{1}{2}g_{e2}e_{20}.$$



Рис. 4. Поперечное зондирование: частотные зависимости вещественной (штрихи) и мнимой (сплошные линии) компонент магнито-оптического (квадратичного) отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (a), 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*I*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).



Рис. 5. Поперечное зондирование: частотная зависимость статической компоненты магнито-оптического (квадратичного) отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (a) и 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*1*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).

Простые, но громоздкие вычисления дают

$$e_{20}(\omega) = \frac{e_{11}'(\omega)}{g_{e2}} \left\{ 1 - E - \beta \times \frac{|x|^2 (1 - 2N) (\tilde{\beta} + g_e + g_m)}{(g_{em} + \beta/q) [|x|^2 (\beta + g_e) + g_e (g_m + \beta/q)^2]} \right\}.$$
(24)

Статический предел магнито-оптического отклика, который следует из (23) и (24), совпадает с

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

полученным выше выражением (12) для этой величины.

Отметим специфическую особенность частотной зависимости амплитуды нулевой гармоники e_{20} . В некотором интервале значений упругости среды и поля смещения, если частота превышает определенное значение, эта величина становится отрицательной, см. рис. 5. В простой вязкой жидкости такой эффект отсутствует во всем допустимом диапазоне значений материальных параметров.



Рис. 6. Поперечное зондирование: полевая зависимость критического значения параметра упругости β.

Формула (24), позволяет найти критическое значение параметра упругости, при котором происходит инверсия постоянной составляющей отклика в заданном поле смещения. Зависимость критического значения упругости среды от поля смещения показана на рис. 6. Как и следовало ожидать, увеличение поля, усиливая ориентационное упорядочение частиц, сужает область инверсии знака.

7. ПРОДОЛЬНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ

Из свойств статических характеристик и соображений непрерывности следует, что продольные отклики ФКД на зондирующее *H* поле содержат дополнительные компоненты: четные по амплитуде зондирующего поля для магнитного отклика и нечетные – для магнито-оптического.

В поле H, направленном вдоль поля смещения H_0 , то есть при $p \parallel k$, наблюдаемые величины определяются средними от *z*-компонент векторов e и M. Зацепляющаяся система моментных уравнений получается из УФП (4) по уже примененной выше схеме. Ее замыкание в приближении эффективного поля производится с помощью функции распределения

$$W^{\parallel}(e, Q, t) = W_{0}(e, Q) \Big[1 + a(t) \,\delta e_{z} + b(t) \,\delta e_{z}^{2} + c(t) \,M_{z} + d(t) \,e_{z} M_{z} \Big],$$
(25)
$$\delta e_{z} \equiv e_{z} - c_{1}, \quad \delta e_{z}^{2} \equiv e_{z}^{2} - c_{2};$$

детали соответствующих вычислений изложены в Приложении 2.

Рассмотрим с помощью полученной там системы уравнений (B5) случай поперечного зондирования гармоническим сигналом $\varepsilon(t) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \left[\exp(-i\omega t) + c.c.\right]$, так что отклики следует искать в виде

$$\begin{pmatrix} \delta e_{z} \\ M_{z} \\ \delta e_{z}^{2} \\ e_{z}M_{z} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \xi \begin{cases} \begin{pmatrix} e_{11} \\ m_{11} \\ e_{21} \\ m_{21} \end{pmatrix} e^{-i\omega t} + c.c. \\ + \frac{1}{4} \xi^{2} \begin{cases} \begin{pmatrix} e_{12} \\ m_{12} \\ e_{22} \\ m_{22} \end{pmatrix} e^{-2i\omega t} + c.c. + 2 \begin{pmatrix} e_{10} \\ m_{10} \\ e_{20} \\ m_{20} \end{pmatrix} \end{cases}$$

$$(26)$$

В первом порядке по амплитуде зондирующего поля получаем из (В5) систему уравнений для амплитуд линейного отклика:

$$(-x+1)e_{11} - \beta m_{11} + \frac{1}{2}\xi_{0}e_{21} = \frac{1}{2}c_{02},$$

$$(-x+1+\tilde{\beta})m_{11} - e_{11} - \frac{1}{2}\xi_{0}(e_{21} - m_{21}) = -\frac{1}{2}c_{02},$$

$$(-x+3+\xi_{0}E_{2})e_{21} - 2\beta m_{21} - \xi_{0}(1-E_{1})e_{11} = c_{13},$$

$$(-x+3+\tilde{\beta}+\xi_{0}N_{2})m_{21} +$$

$$+ \frac{1}{2}\xi_{0}(1-E_{1})e_{11} - \frac{1}{2}(3+\xi_{0}E_{2})e_{21}$$

$$- \frac{1}{2}\xi_{0}(1-2N_{1})m_{11} = -\frac{1}{2}c_{13}.$$
(27)

Аналитическое решение системы (27), хотя и возможно, но приводит к громоздким и поэтому малопригодным для исследования формулам. Зато матричное представление этой и аналогичных (для высших порядков) систем уравнений легко поддается численному анализу и позволяет найти все существенные зависимости наблюдаемых моментов.

Запишем амплитуды гармоник базовых моментов, пропорциональных k-ой степени амплитуды сигнала, в виде вектора (транспонированного):

$$\left(V^{(k)}\right)^{T} = \left(e_{1k}, m_{1k}, e_{2k}, m_{2k}\right).$$

В результате, система, описывающая первые гармоника отклика, принимает вид



Рис. 7. Продольное зондирование: нормированные спектры вещественной (штриховые) и мнимой (сплошные линии) компонент дополнительной (на частоте 2 ω) гармоники магнитного отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (а) и 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*1*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).

$$\hat{M}(x)V^{(1)} = f_{1}, \quad (f_{1})^{T} = \left(\frac{1}{2}c_{02}, -\frac{1}{2}c_{02}, c_{13}, -\frac{1}{2}c_{13}\right),$$

$$\hat{M}(x) = \begin{pmatrix} g_{e1}(x) & -\beta & \xi_{0}/2 & 0\\ -1 & g_{m1}(x) & -\xi_{0}/2 & \xi_{0}/2\\ -\xi_{0}(1-E_{1}) & 0 & g_{e2}(x) & -2\beta\\ \xi_{0}(1-E_{1})/2 & -\xi_{0}(1-2N_{2})/2 - (3+\xi_{0}E_{2})/2 g_{m2}(x) \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} g_{e1}(x)\\ g_{m1}(x)\\ g_{e2}(x)\\ g_{m2}(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-x\\ 1+\tilde{\beta}-x\\ 3+\xi_{0}E_{2}-x\\ 3+\tilde{\beta}+\xi_{0}N_{2}-x \end{pmatrix}.$$
(28)

Матричная форма системы уравнений для квадратичных гармоник есть

$$\hat{M}(2x)V^{(2)} = (f_1^{(2)})^T,$$

$$(f_1^{(2)})^T = (-\frac{1}{2}e_{21}, \frac{1}{2}(e_{21} - m_{21}), (1 - E_1)e_{11} - E_2e_{21}, (29)$$

$$\frac{1}{2}[(E_1 - 1)e_{11} + E_2e_{21} + (1 - 2N_1)m_{11} - 2N_2m_{21}]).$$

Здесь верхний индекс у вектора указывает порядок входящих в него амплитуд отклика. Хорошо видно, что квадратичные амплитуды определяются амплитудами линейного отклика. Уравнение для стационарных компонент квадратичного отклика имеет вид

$$\hat{M}(0)V^{(2)} = \operatorname{Re}(f_1^{(2)}).$$
 (30)

Аналогичным образом легко представить уравнения для амплитуд отклика на утроенной частоте сигнала:

$$\hat{M}(3x)V^{(3)} = f_2^{(2)}, \qquad (31)$$

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 6 2022

то есть, как и ожидалось, амплитуды кубического отклика определяются квадратичными гармониками.

Очевидно, что при продольном зондировании наиболее интересны дополнительные гармоники откликов – вторая – для магнитного и первая – для оптического. На рис. 7 представлены результаты расчета частотной зависимости магнитного отклика в нормировке на соответствующие статические значения. Хорошо видно, что в случае слабой динамической упругости мнимая часть амплитуды второй гармоники динамической намагниченности имеет единственный экстремум, координата которого монотонно растет с увеличением поля. При развитой динамической упругости среды-носителя – см. рис. 7 (справа) – в спектре ФКД появляется второй экстремум. Возникающий узел $e_{12}(\omega) = 0$ на соответствующих кривых смещается в сторону высоких частот при увеличении поля смещения.

Частотные зависимости амплитуды дополнительной гармоники магнито-оптического отклика представлены на рис. 8. Видно явное сходство этих спектров с теми, что характеризуют линейный



Рис. 8. Продольное зондирование: нормированные спектры вещественной (штриховые) и мнимой (сплошные линии) компонент дополнительной (на частоте ω) гармоники магнито-оптического отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (а) и 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*1*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).



Рис. 9. Продольное зондирование: частотная зависимость нормированной статической компоненты дополнительного ($\infty \xi^2$) магнитного отклика; параметр вязкоупругости $\beta = K/2T - 0.5$ (а) и 5.0 (б); поле смещения $\xi_0 = 0.2$ (*I*); 2 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*).

магнитный отклик. В частности, в случае развитой динамической упругости спектр содержит две релаксационные моды – медленную и быструю.

С ростом поля смещения пики этих мод сдвигаются в область больших частот, а их высоты уменьшаются. Напомним, что в обычной вязкой жидкости всегда имеется только одна релаксационная (дебаевская) мода.

На рис. 9 представлены частотные зависимости постоянной компоненты дополнительного (на частоте 2 ω) магнитного отклика. Они наглядно демонстрируют, что следствием развитой динами-

ческой упругости среды-носителя является знакопеременность статической составляющей, тогда как для простой вязкой жидкости ($\beta = 0$) и слабо вязкоупругой ($\beta < 1$) статическая компонента всегда положительна.

8. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Решена задача о магнитном отклике ферроколлоида с выраженными вязкоупругими свойствами. Вязкоупругость описывается моделью Джефриса — простой схемой, которая качественно верно отражает реологическое поведение широкого круга неньютоновских жидкостей, в том числе тех, где динамическая упругость играет преобладающую роль. В качестве зондов рассматриваются наночастицы ферромагнетика, так что система в целом: жидкость носитель + зондирующая присадка, представляет собой разбавленный ферроколлоид. Использование магнитного поля позволяет бесконтактно возбуждать регулярное движение зондов (активная нанореология).

Постановка задачи соответствует ситуации, которая часто используется в эксперименте: измеряется отклик на слабое переменное поле такого образца, равновесное состояние которого предварительно сформировалось в присутствие постоянного поля (поле смещения).

Поскольку частицы-зонды являются наноразмерными объектами, их интенсивное броуновское движение является не исключаемым фактором. Важная роль поля смещения заключается в возможности управляемо понижать относительное влияние случайных блужданий (в рассматриваемом случае — ориентационных) по сравнению с тем максимальным уровнем, который они имеют в нулевом поле смещения.

Рассматриваемый ферроколлоид является ориентируемой системой: приложенное поле создает в нем не только намагниченность, но и оптическую анизотропию. Представленные в виде рядов (амплитуда H зондирующего поля — малый параметр) эти характеристики имеют определенную четность: намагниченность нечетна, а оптическая анизотропия четна по H. Такая ситуация имеет место, однако, только в нулевом поле смещения. При его появлении обе характеристики приобретают анизотропию, осью которой является направление поля смещения. В этих условиях поперечные отклики сохраняют свою четность, но продольные — ее утрачивают.

В продольных откликах, наряду с фундаментальными модами, появляются дополнительные, имеющие противоположную четность. В настоящей работе этот эффект исследован в низших порядках по H: намагниченность содержит вклад $^{\infty} H^2$, а магнито-оптический отклик линеен по H. Показано, что частотные спектры дополнительных и фундаментальных мод указанных откликов существенно отличаются; при этом спектры дополнительных мод сильно зависят от параметра динамической упругости среды Джефриса.

Принципиальным отличием дополнительных гармоник является их немонотонная зависимость от поля смещения. В самом деле, поскольку в отсутствие поля указанных гармоник нет, то по мере увеличения поля их амплитуды сначала возрастают, но затем, достигнув максимума, монотонно уменьшаются, так как в сильном поле все отклики стремятся к нулю. Как показывает анализ, наиболее подходящим для исследования дополнительных гармоник диапазон поля смещения задается условием $\xi_0 = \mu H_0/k_BT \sim 1$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках программы государственного задания № АААА-А20-120020690030-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sanson C., Diou O., Thévenot J., Ibarboure E., Soum A., Brûlet A., Miraux S., Thiaudière E., Tan, S., Brisson A., Dupuis V., Sandre O., Lecommandoux S. Doxorubicin loaded magnetic polymersomes: theranostic nanocarriers for MR imaging and magneto-chemotherapy // ACS Nano. 2011. V. 5. № 2. P. 1122–1140.
- Oliveira H., Pérez-Andrés E., Thévenot J., Sandre O., Berra E., Lecommandoux S. Magnetic field triggered drug release from polymersomes for cancer therapeutics // Journal of Controlled Release. 2013. № 3. V. 169. P. 165–170.
- 3. Li Y., Huang G., Zhang X., Li B., Chen Y., Lu T., Lu T. J., Xu F. Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications // Advanced Functional Materials. 2013. V. 23. № 6. P. 660–672.
- 4. *Weeber R., Hermes M., Schmidt A.M., Holm C.* Polymer architecture of magnetic gels: a review // Journal of Physics: Condensed Matter. 2018. V. 30. № 6. P. 063002.
- 5. Veloso S.R.S., Andrade R.G.D., Castanheira E.M.S. Review on the advancements of magnetic gels: towards multifunctional magnetic liposome-hydrogel composites for biomedical applications // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. V. 288. P. 102351.
- 6. Pankhurst Q.A., Thanh N.K.T., Jones S.K., Dobson J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. № 22. P. 224001.
- Zahn D., Klein K., Radon P., Berkov D., Erokhin S., Nagel1 T., Eichhorn M, Wiekhorst F., Dutz S. Investigation of magnetically driven passage of magnetic nanoparticles through eye tissues for magnetic drug targeting // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 49. P. 495101.

- Cheng Y., Muroski M.E., Petit D., Mansell R., Vemulkar T., Morshed R.A., Han Y., Balyasnikova I.V., Horbinski C.M., Huang X., Zhang L., Cowburn R.P., Lesniak M.S. Rotating magnetic field induced oscillation of magnetic particles for in vivo mechanical destruction of malignant glioma // Journal of Controlled Release. 2016. V. 223. № 1. P. 75–84.
- Wells J., Ortega D., Steinhoff U., Dutz S., Garaio E., Sandre O., Natividad E., Cruz M. M., Brero F., Southern P., Pankhurst Q.A., Spassov S. Challenges and recommendations for magnetic hyperthermia characterization measurements // International Journal of Hyperthermia. 2021. V. 38. № 1. P. 447–460.
- Sanchez C., El Hajj Diab D., Connord V., Clerc P., Meunier E., Pipy B., Payré B., Tan R.P., Gougeon M., Carrey J., Gigoux V., Fourmy D. Targeting a G-protein-coupled receptor overexpressed in endocrine tumors by magnetic nanoparticles to induce cell death. // ACS Nano. 2014. V. 8. № 2. P. 1350–1363.
- Clerc P., Jeanjean P., Hallali N., Gougeon M., Pipy B., Carrey J., Fourmy D. Gigoux V. Targeted magnetic intralysosomal hyperthermia produces lysosomal reactive oxygen species and causes Caspase-1 dependent cell death // Journal of Controlled Release. 2018. V. 270. № 1. P. 120–134.
- Roeben E., Roeder L., Teusch S., Effertz M., Ulrich K.D., Schmidt A.M. Magnetic particle nanorheology // Colloid and Polymer Science. 2014. V. 292. P. 2013–2023.
- 13. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. Москва-Ленинград: ГИТТЛ, 1951. Гл. 10.
- 14. *Ilg P., Evangelopoulos A.E.* Magnetic susceptibility, nanorheology, and magnetoviscosity of magnetic nanoparticles in viscoelastic environments // Physical Review E. 2018. V. 97. № 3. P. 032610.
- 15. *Malkin A.Y., Isayev A.I.* Rheology: Concepts, Methods, Applications. Toronto: ChemTech Publishing, 2005.
- 16. Oswald P. Rheophysics: The Deformation and Flow of Matter. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- Raikher Yu.L., Stepanov V.I., Bacri J.-C., Perzynski R. Orientational dynamics of ferrofluids with finite magnetic anisotropy of the particles. Relaxation of magneto-birefringence in crossed fields // Physical Review E. 2002. V. 66. P. 021203.
- 18. Райхер Ю.Л., Степанов В.И. Динамическое двулучепреломление в ферроколлоиде в скрещенных

полях: Взаимодействие механических и магнитных степеней свободы // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 73–86.

- 19. *Русаков В.В., Райхер Ю.Л.* Магнитная релаксация в вязкоупругом ферроколлоиде // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 2. С. 204–222.
- Русаков В.В., Райхер Ю.Л. Нелинейный магнитный отклик вязкоупругого ферроколлоида: приближение эффективного поля // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 1. С. 86–97.
- 21. *Rusakov V.V., Raikher Yu.L., Perzynski R.* Brownian motion in a viscoelastic medium modelled by a Jeffreys fluid // Soft Matter. 2013. V. 9. № 9. P. 10857–10865.
- Rusakov V.V., Raikher Yu.L., Perzynksi R. Brownian motion in the fluids with complex rheology // Mathematical Modelling of Natural Phenomena. 2015. V. 10. № 4. P. 1–43.
- Gardel M.L., Valentine M.T., Weitz D.A. Microrheology. In: Microscale Diagnostic Techniques, K. Breuer, Ed. New York: Springer. 2005.
- Raikher Yu.L., Rusakov V.V., Coffey W.T., Kalmykov Yu.P. Dynamic susceptibilities of an assembly of dipolar particles in an elastic environment // Physical Review E. 2001. V. 63. № 3. P. 031402.
- 25. Русаков В.В., Райхер Ю.Л. Ориентационное броуновское движение в упруговязкой среде // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. № 2. С. 212–218.
- 26. *Coffey W.T., Kalmykov Yu.P.* The Langevin Equation. 3rd ed. Singapore: World Scientific, 2012.
- Raikher Yu.L., Shliomis M.I. Effective field method for orientational kinetics of magnetic fluids and liquid crystals // Advances in Chemical Physics. 1994. V. 87. P. 595–751.
- Raikher Yu.L., Stepanov V.I. Nonlinear dynamic susceptibilities and field-induced birefringence in magnetic fluids // Advances in Chemical Physics. 2004. V. 129. P. 419–588.
- 29. *Raikher Yu.L., Rusakov V.V.* Viscoelastic ferrocolloid modelled as the Jeffreys fluid: dynamic magnetic susceptibility in the presence of a bias field // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 581. № 1. P. 012001.
- Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. Москва: Янус, 1995.