

СУПЕРПАРАМАГНИТНЫЕ ЧАСТИЦЫ С ВЫРАЖЕННОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ, ВЗВЕШЕННЫЕ В ЖИДКОСТИ: ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ НАМАГНИЧЕННОЙ НАНОСУСПЕНЗИИ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА *

И.С. Поперечный, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Ю.Л. Райхер, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

М.А. Косков, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

А.В. Лебедев, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Для цитирования:

Поперечный И.С., Райхер Ю.Л., Косков М.А., Лебедев А.В. Суперпарамагнитные частицы с выраженной анизотропией, взвешенные в жидкости: динамическая восприимчивость намагниченной наносuspензии феррита кобальта // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2023. – № 4. – С. 14–31. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.4.2>

Теория линейного магнитного отклика одноосно-анизотропной однодоменной наночастицы с суперпарамагнитными свойствами, взвешенной в линейно вязкой жидкости распространена на случай присутствия постоянного подмагничивающего поля. Для ансамбля невзаимодействующих частиц (наносuspензии) – ее реальным прототипом является разбавленная магнитная жидкость – рассчитана динамическая магнитная восприимчивость с учетом полного набора релаксационных мод: внутренних (релаксация магнитного момента внутри частицы) и внешних (ориентационная релаксация частицы в жидкости). Определено влияние подмагничивающего поля на линии поглощения (частотные зависимости мнимой части динамической восприимчивости) такой системы.

Разработанная модель использована для интерпретации магнитодинамических измерений на наносuspензии феррита кобальта. Сформулирована минимально достаточная модель полидисперсного состава образца: три фракции, одна из которых имеет кластерную структуру. Показано, что приближение «жесткого диполя» (внутренние степени свободы магнитного момента частицы заморожены) хорошо справляется с объяснением спектра поглощения на низких частотах, где главную роль играют крупные фракции. Однако для объяснения частотной зависимости динамической восприимчивости в высокочастотном диапазоне, где главную роль играет мелкая фракция, склонная к суперпарамагнетизму, требуется применение полной теории.

Ключевые слова: магнитные жидкости, динамическая магнитная восприимчивость, суперпарамагнетизм, жесткий диполь, феррит кобальта.

* Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук (рег. №:АААА-А20-120020690030-5).

Введение

Свойства ансамблей магнитных наночастиц, диспергированных в различных средах, активно изучаются на протяжении нескольких десятков лет. Тем не менее, интерес к этим системам только растет из-за расширения перспектив их возможного применения. Далеко не полный список разрабатываемых направлений включает в себя катализ, спинтронику, гибкую [1] и органическую [2] электронику, разнообразные биомедицинские технологии [3–6].

Для большинства из перечисленных приложений очень подходящим и коммерчески приемлемым кандидатом являются наночастицы феррита кобальта, CoFe_2O_4 . Их главное преимущество заключается в большой в сравнении с другими ферритами величине магнитной анизотропии. Хотя препятствием для применения этих частиц в биотехнологиях является повышенная цитотоксичность CoFe_2O_4 , эта проблема может быть успешно решена посредством создания защитной оболочки [7], выполненной, например, из окиси кремния [8–11], графена [12–13], немагнитного металла [14–15] или подходящего органического соединения [16–17].

Специфическое свойство магнитных наночастиц – это так называемый суперпарамагнетизм, обусловленный тепловыми ориентационными флуктуациями магнитного момента (спонтанное перемагничивание). В числе прочих эффектов в недавней работе [18] было, например, показано, что для частиц феррита кобальта, диспергированных в твердой матрице, суперпарамагнетизм приводит к эффективному «таянию» магнитной анизотропии. Вопрос о влиянии суперпарамагнетизма на магнитный отклик наночастиц, в том числе феррита кобальта, в жидкой матрице (наносуспензия) изучен значительно меньше. Одна из причин заключается в недостаточно развитой теоретической базе. Это относится даже к сравнительно простой ситуации, когда частицы являются одноосными, то есть обладают наиболее простым типом магнитной анизотропии, а возмущающее

поле мало, так что и задача описания магнитного отклика может быть решена в рамках линейного приближения. Варианты теории, имеющиеся в настоящее время либо вовсе не учитывают суперпарамагнитные свойства взвешенных в жидкости частиц, представляя последние как «жесткие диполи» [19], либо исключают из рассмотрения случаи, когда к системе, наряду с возбуждающим, прикладывается постоянное подмагничивающее поле [20].

В основе современной теории магнитодинамики наночастиц в жидкости лежит кинетическое уравнение типа Фоккера-Планка для совместной функции распределения направлений магнитного момента частицы и ее оси легкого намагничивания. Впервые оно было выведено в работе [21] полуфеноменологическим образом. Значительно позднее в статье [22] был предложен иной способ его получения – с привлечением стохастических уравнений Ланжевена для фазовых переменных. Из-за многомерности конфигурационного пространства решение указанного кинетического уравнения оказалось сопряжено со значительными математическими трудностями.

Приемлемый способ получения решения был намечен в работе [23]. Его основная идея – разложение функции распределения по полной системе функций, заданных в конфигурационном пространстве системы, и переход к рекуррентно-дифференциальным соотношениям для коэффициентов разложения. Базис разложения, предложенный в работе [23], представлял собой прямое произведение двух наборов сферических гармоник, один из которых задан на множестве значений угловых координат магнитного момента частицы, а другой – ее оси анизотропии. Указанная методика позволила авторам решить вопрос о частотных зависимостях динамической восприимчивости изолированной суперпарамагнитной наночастицы, взвешенной в жидкости, при нулевом подмагничивающем поле; позднее в работе [20] бы-

ли предложены простые аппроксимационные формулы для этих зависимостей.

Недавно в рамках этого же подхода был рассчитан магнитный отклик взвешенной в жидкости суперпарамагнитной наночастицы при наличии постоянного подмагничивающего поля [24]. Однако изучение ограничилось достаточно узким диапазоном частот переменного поля, сосредоточенным вокруг области ферромагнитного резонанса. При этом авторы [24] исключили из рассмотрения гирационные эффекты, из-за чего их результаты явно носят приближенный характер.

Альтернативный способ решения основного кинетического уравнения был предложен в работе [25]. Его ключевое отличие от метода [23] заключается в выборе представления для оператора, определяющего эволюцию совместной функции распределения направлений магнитного момента частицы и ее оси анизотропии. В качестве базиса в [25] предложено использовать так называемые биполярные гармоники, представляющие собой неприводимое тензорное произведение двух сферических функций разных аргументов. В недавней работе [26] была показана высокая эффективность указанного метода при расчетах релаксационных кривых взвешенных в жидкости наночастиц, а также их динамической магнитной восприимчивости.

В настоящей работе подход [25] распространен на случай линейного отклика разбавленной суспензии наночастиц с суперпарамагнитными свойствами при наличии постоянного намагничивающего поля (поле смещения) в широком интервале частот. Построенная теория использована для анализа частотных зависимостей действительной и мнимой частей динамической восприимчивости магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта при различных значениях поля смещения. Явно показано, какое влияние оказывает на измеряемую восприимчивость изменение интенсивности тепловых флуктуаций магнитного момента относительно тела частицы.

Кинетическое уравнение (безгирационное приближение)

Рассмотрим взвешенную в жидкости однодоменную ферромагнитную наночастицу с магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$, величина которого при постоянной температуре считается неизменной. Будем предполагать, что частица обладает одноосной анизотропией, ось которой задается единичным вектором \mathbf{n} . Поскольку ось анизотропии неподвижна относительно тела частицы, вектор \mathbf{n} является маркером ориентации частицы как механического объекта.

В наносуспензии направление магнитного момента частицы – его удобно характеризовать единичным вектором $\mathbf{e} = \boldsymbol{\mu}/\mu$ – изменяется случайным образом даже при фиксированных внешних условиях по двум причинам. Во-первых, вектор \mathbf{e} , как и вектор \mathbf{n} , хаотически поворачивается вместе с частицей при ее соударениях с молекулами окружающей жидкости. Во-вторых, в условиях, когда тепловая энергия сопоставима с энергией анизотропии, вектор \mathbf{e} испытывает спонтанные отклонения от оси легкого намагничивания внутри частицы, то есть флуктуирующей величиной является также и угол между векторами \mathbf{e} и \mathbf{n} .

В этих условиях для полного описания магнитного состояния системы требуется знать совместную функцию распределения $W(t, \mathbf{e}, \mathbf{n})$ ориентаций магнитного момента частицы и ее оси анизотропии. Эта функция должна подчиняться замкнутому уравнению вида

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \hat{S} W, \quad (1)$$

где \hat{S} – оператор, определяющий кинетику системы (кинетический оператор). Все наблюдаемые магнитные и ориентационные характеристики ансамбля невзаимодействующих частиц в каждый момент времени могут быть найдены посредством усреднения соответствующей фазовой переменной с $W(t, \mathbf{e}, \mathbf{n})$.

В работах [21, 25] показано, что если характерное время изменения внешнего магнитного поля много больше времени затухания прецессии магнитного момента

частицы, то указанный оператор может быть записан в виде

$$\hat{S}W = \frac{1}{2\tau_B} (\hat{\mathbf{J}}_e + \hat{\mathbf{J}}_n) \cdot \mathbf{W} (\hat{\mathbf{J}}_e + \hat{\mathbf{J}}_n) \left(\frac{U}{T} + \ln W \right) + \frac{1}{2\tau_D} \hat{\mathbf{J}}_e \cdot \mathbf{W} \hat{\mathbf{J}}_e \left(\frac{U}{T} + \ln W \right), \quad (2)$$

где U – ориентационно-зависимая часть магнитной энергии частицы, T – температура системы в энергетических единицах, а векторные операторы $\hat{\mathbf{J}}_e$ и $\hat{\mathbf{J}}_n$ определены согласно

$$\hat{\mathbf{J}}_e = \mathbf{e} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}}, \quad \hat{\mathbf{J}}_n = \mathbf{n} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}}. \quad (3)$$

Как видно, ядром введенного кинетического оператора является функция Больцмановского вида:

$$W_0(\mathbf{e}, \mathbf{n}) = \frac{1}{Z} \exp(-U/T), \quad (4)$$

$$Z = \int d\mathbf{n} \int d\mathbf{e} \exp(-U/T),$$

являющаяся решением уравнения $\hat{S}W_0 = 0$ и отвечающая состоянию термодинамического равновесия.

Времена τ_B и τ_D в (2) определены следующим образом:

$$\tau_B = 3\eta V/T, \quad \tau_D = (1 + \alpha^2) \mu / (2\alpha\gamma T), \quad (5)$$

где η – динамическая вязкость окружающей жидкости, V – объем частицы, α – параметр затухания ларморовой прецессии, а γ – гиромагнитное отношение. Величина τ_B определяет характерное время вращательной броуновской диффузии тела частицы, а τ_D задает масштаб времени внутренней суперпарамагнитной релаксации магнитного момента (\mathbf{e} по отношению к \mathbf{n}) для ситуации, когда тепловая энергия много больше энергии анизотропии.

При наличии внешнего магнитного поля H энергия частицы U складывается из энергии Зеемана и энергии анизотропии:

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} - KV(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2; \quad (6)$$

здесь материальный параметр K определяет объемную плотность энергии магнитной анизотропии частицы. В единицах тепловой энергии функция (6) принимает вид

$$\frac{U}{T} = -\xi(\mathbf{e} \cdot \mathbf{q}) - \sigma(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2, \quad (7)$$

где введены безразмерные характеристики для величины магнитного поля и энергии анизотропии:

$$\xi = \mu H/T, \quad \sigma = KV/T, \quad (8)$$

а $\mathbf{q} = \mathbf{H}/H$ – единичный вектор направления приложенного поля.

Матричная форма уравнения

Для решения кинетического уравнения (1) разложим, следуя [25], функцию распределения $W(t, \mathbf{e}, \mathbf{n})$ в ряд по биполярным гармоникам $Y_{l_1 l_2}^{LM}$:

$$W(t, \mathbf{e}, \mathbf{n}) = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{L'=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{M'=-L'}^{L'} b_{l_1 l_2}^{L'M'}(t) Y_{l_1 l_2}^{L'M'}(\mathbf{e}, \mathbf{n}), \quad (9)$$

определенным как [27]

$$Y_{l_1 l_2}^{LM}(\mathbf{e}, \mathbf{n}) = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{L M} Y_{l_1 m_1}(\mathbf{e}) Y_{l_2 m_2}(\mathbf{n}), \quad (10)$$

$$m_2 = M - m_1;$$

здесь Y_{lm} суть сферические гармоники, заданные на сфере единичного радиуса согласно

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_{lm}(\cos \vartheta) e^{ik\varphi}, \quad (11)$$

$$-l \leq m \leq l.$$

Биполярные гармоники ортонормированы:

$$\langle Y_{l_1 l_2}^{LM} | Y_{l_1' l_2'}^{L'M'} \rangle = \int d\mathbf{e} \int d\mathbf{n} \left(Y_{l_1 l_2}^{LM}(\mathbf{e}, \mathbf{n}) \right)^* \cdot Y_{l_1' l_2'}^{L'M'}(\mathbf{e}, \mathbf{n}) = \delta_{l_1 l_1'} \delta_{l_2 l_2'} \delta_{LL'} \delta_{MM'},$$

и образуют полную систему в пространстве функций, зависящих от угловых координат векторов \mathbf{e} и \mathbf{n} . Применение функций $Y_{l_1 l_2}^{LM}$ оправдано тем, что они являются собственными для кинетического оператора в ситуации, когда магнитная энергия значительно меньше тепловой. Другими словами, в этом пределе кинетический оператор диагонален в базисе биполярных гармоник.

В общем случае, когда профиль функции U/T не является плоским, а зависит от направления векторов \mathbf{e} и \mathbf{n} , матрица опе-

ратора \hat{S} в указанном представлении недиагональна, однако выбор биполярных гармоник в качестве базиса обеспечивает ее разреженность. Выражения для матричных элементов $\langle \ell_1, \ell_2, L, M | \hat{S} | \ell'_1, \ell'_2, L', M' \rangle$ при произвольных ξ и σ были рассчитаны в работе [25].

Подстановка ряда (9) в (1) приводит к системе линейных уравнений для коэффициентов $b_{l_1 l_2}^{LM'}(t)$:

$$\frac{d b_{l_1 l_2}^{LM}(t)}{dt} = \sum_{l'_1=0}^{\infty} \sum_{l'_2=0}^{\infty} \sum_{L'=|l'_1-l'_2|}^{l'_1+l'_2} \sum_{M'=-L'}^{L'} \langle l_1, l_2, L, M | \hat{S} | l'_1, l'_2, L', M' \rangle b_{l'_1 l'_2}^{L'M'}(t), \quad (13)$$

которая является неоднородной из-за наличия в правой части слагаемых, пропорциональных не зависящему от времени коэффициенту $b_{00}^{00} = 1/(4\pi)$. Если ввести вектор-столбец переменных \mathbf{X} , компонентами которого являются упорядоченные заданным образом коэффициенты $b_{l_1 l_2}^{LM}(t)$, то системе (13) можно придать компактный матричный вид:

$$2\tau_D \frac{d\mathbf{X}}{dt} = \hat{A}\mathbf{X} + \mathbf{V}. \quad (14)$$

Упорядочение коэффициентов заключается в том, что каждому элементу вектора \mathbf{X} ставится в соответствие четверка чисел («мульти-индекс») таким образом, что $\mathbf{X}[l_1, l_2, L, M] = b_{l_1 l_2}^{LM}$. Элементы матрицы \hat{A} получаются путем умножения $\langle \ell_1, \ell_2, L, M | \hat{S} | \ell'_1, \ell'_2, L', M' \rangle$ на $2\tau_D$, тогда как числа, составляющие вектор-столбец \mathbf{V} , пропорциональны b_{00}^{00} . После этих преобразований численное интегрирование системы уравнений (14) можно выполнить одним из стандартных способов.

Приближение высокой анизотропии

Когда энергия анизотропии много больше тепловой энергии: $\sigma = KV/T \gg 1$, отклонениями магнитного момента от оси легкого намагничивания допустимо пренебречь и использовать так называемое приближение «жесткого диполя». В этом приближении магнитная энергия (7) сво-

дится к $U/T = -\xi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{h})$, а функция распределения зависит только от угловых координат вектора \mathbf{n} и времени: $W = W(t, \mathbf{n})$. Тем самым, вид кинетического оператора существенно упрощается:

$$\hat{S}W = \frac{1}{2\tau_B} \hat{J}_n \cdot W \hat{J}_n \left(\frac{U}{T} + \ln W \right) \quad (15)$$

и для него удобно в качестве базиса использовать сферические функции Y_{lm} , представляя функцию распределения в виде ряда

$$W(t, \mathbf{n}) = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} b_{l'm'}(t) Y_{l'm'}(\mathbf{n}). \quad (16)$$

Подстановка этого разложения в кинетическое уравнение приводит к системе уравнений

$$\frac{d b_{lm}}{dt} = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \langle l, m | \hat{S} | l', m' \rangle b_{l'm'}(t), \quad (17)$$

где матричные элементы оператора

$$\langle l, m | \hat{S} | l', m' \rangle = \int d\mathbf{n} Y_{l,m}^* \cdot \hat{S} Y_{l',m'} = \frac{1}{2\tau_B} \left\{ -\xi \sqrt{\frac{l'^2 - m'^2}{4l'^2 - 1}} (l'-1) \delta_{l'-1,l} \cdot \delta_{m',m} + \right. \\ \left. + \xi \sqrt{\frac{(l'+1)^2 - m'^2}{4(l'+1)^2 - 1}} (l'+2) \delta_{l'+1,l'} \cdot \delta_{m',m} - l'(l'+1) \delta_{l',l} \cdot \delta_{m',m} \right\}. \quad (18)$$

Для того чтобы, как и в рассмотренном выше случае конечных σ , придать этой системе вид (14), нужно ввести вектор-столбец \mathbf{X} с компонентами b_{lm} и отнести к вектору \mathbf{V} слагаемые, пропорциональные $b_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$.

Линейное приближение.

Продольная динамическая магнитная восприимчивость

Представленный подход к решению кинетического уравнения показывает, как рассчитать магнитный отклик суперпарамагнитной частицы, взвешенной в жидкости, при любой зависимости внешнего поля от времени. В настоящей работе рассмотрен случай, когда к системе приложены стационарное подмагничивающее поле (поле смещения) \mathbf{H}_0 и линейно поляризованное переменное поле $\mathbf{h}(t)$ сравнительно небольшой амплитуды. Будем предполагать, что указанные поля сонаправлены, так что величина суммарного безразмерного поля, дейст-

вующего на частицу, равна $\zeta_0 + \zeta(t)$, где $\zeta_0 = \mu H/T$, а $\zeta(t) = \mu h(t)/T$. Соответственно представим матрицу \hat{A} и вектор-столбец \mathbf{B} в уравнении (14) как

$$\begin{aligned}\hat{A} &= \hat{A}_0 + \zeta(t)\hat{A}_1, \\ \mathbf{B} &= \mathbf{B}_0 + \zeta(t)\mathbf{B}_1, \\ \hat{A}_0 &= \hat{A}(\zeta_0), \\ \mathbf{B}_0 &= \mathbf{B}(\zeta_0)\end{aligned}$$

и будем искать решение в виде суммы равновесной составляющей и неравновесной добавки:

$$\mathbf{X}(t) = \mathbf{X}_0 + \mathbf{X}_1(t).$$

Предполагая малость возбуждающего поля ($\zeta(t) \ll 1$), ограничимся нахождением $\mathbf{X}(t)$ в линейном приближении по $\zeta(t)$. Равновесный вклад \mathbf{X}_0 , очевидно, определяется из равенства

$$\hat{A}_0 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_0 = 0,$$

в то время как неравновесную составляющую следует находить из уравнения

$$2\tau_D \frac{d\mathbf{X}_1}{dt} = \hat{A}_0 \mathbf{X}_1 + \zeta(t) (\hat{A}_1 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_1). \quad (19)$$

Выполнив Фурье-преобразование по времени, последнее можно свести к алгебраическому уравнению

$$(2i\omega\tau_D \hat{I} - \hat{S}_0) \mathbf{X}_1^\omega = (\hat{S}_1 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_1) \xi_\omega; \quad (20)$$

здесь \hat{I} - единичная матрица, а ξ_ω и \mathbf{X}_1^ω - Фурье-образы возмущения и отклика соответственно. Таким образом, в частотном представлении неравновесная составляющая решения кинетического уравнения есть

$$\mathbf{X}_1^\omega = \mathbf{R}_\omega \xi_\omega, \quad (21)$$

$$\text{где } \mathbf{R}_\omega = (2i\omega\tau_D \hat{I} - \hat{S}_0)^{-1} \cdot (\hat{S}_1 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_1). \quad (22)$$

Построенное решение позволяет найти динамическую магнитную восприимчивость разбавленной суспензии суперпарамагнитных частиц. Обозначив числовую концентрацию частиц посредством c , а угол между векторами \mathbf{e} и \mathbf{H}_0 через ϑ_e , запишем выражение для средней проекции намагниченности на направление \mathbf{H}_0 согласно

$$\begin{aligned}M(t) &= c\mu \langle \cos \vartheta_e \rangle = \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}} c\mu \langle Y_{10}^{10} \rangle = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} c\mu \langle W | Y_{10}^{10} \rangle = \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}} c\mu \cdot b_{10}^{10}(t).\end{aligned} \quad (23)$$

Поскольку вектор состояния представляется суммой (18), намагниченность $M(t)$ имеет две составляющих: стационарную и неравновесную. Придавая фурье-образу последней стандартный вид

$$M_\omega = \chi(\omega) h_\omega, \quad (24)$$

находим, что линейная динамическая восприимчивость системы дается выражением

$$\begin{aligned}\chi(\omega) &= \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{c\mu^2}{T} \cdot \mathbf{R}_\omega [l_1=1, l_2=0, L=0, M=0].\end{aligned} \quad (25)$$

В дальнейшем, для удобства отслеживания частотных и полевых зависимостей, вместо χ из (25) мы будем рассматривать ее нормализованную форму

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}(\omega) &= \tilde{\chi}'(\omega) - i\tilde{\chi}''(\omega) = \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \cdot \mathbf{R}_\omega [l_1=1, l_2=0, L=0, M=0].\end{aligned} \quad (26)$$

В предельном случае «жесткого диполя» ($\sigma \gg 1$) вектор \mathbf{R}_ω - см. (25) - находится численно из системы уравнений (20), где элементы матриц вычисляются не по общей формуле [25], а по упрощенной (18). При этом восприимчивость

$$\chi(\omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{c\mu^2}{T} \mathbf{R}_\omega [l=1, m=0], \quad (27)$$

или, в нормализованном виде,

$$\tilde{\chi}(\omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathbf{R}_\omega [l=1, m=0]. \quad (28)$$

Магнитный отклик разбавленной суспензии суперпарамагнитных наночастиц в отсутствие поля смещения был рассчитан в работе [20]. По сравнению с рассматриваемой здесь ситуацией этот случай сравнительно прост, поскольку при $\mathbf{H}_0 = 0$ функцию распределения $W(t, \mathbf{e}, \mathbf{n})$ можно факторизовать, представив ее в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от времени и угловых координат вектора \mathbf{n} , а другая - от времени и скалярного произведения $(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})$: $W(t, \mathbf{e}, \mathbf{n}) = \Phi(t, \mathbf{n}) \cdot F[t, (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})]$ [21]. В [20] было показано, что в диапазоне $\omega\tau_D \ll 1$ динамическая магнитная восприимчивость системы имеет частотную зависимость дебаевского типа:

$$\chi(\omega) = \frac{c\mu^2}{3T} \left[\frac{B(\sigma)}{1+i\omega\tau} + 1 - B(\sigma) \right], \quad (29)$$

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{3} \left[\frac{B(\sigma)}{1+i\omega\tau} + 1 - B(\sigma) \right],$$

где

$$\tau = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B},$$

$$\tau_N = \tau_D \frac{e^\sigma - 1}{2\sigma} \left[\frac{1}{1+1/\sigma} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} + 2^{-\sigma-1} \right]^{-1}, \quad (30)$$

а функция $B(\sigma)$ монотонно возрастает от $1/2$ до 1 при увеличении параметра анизотропии σ от 0 до ∞ . Мнимая часть динамической восприимчивости (29), определяющая энергию, поглощаемую за цикл перемагничивания, имеет максимум на частоте $\omega_{\max} = \tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1}$. В предельном случае «жесткого диполя» ($\sigma \rightarrow \infty$) формула для динамической восприимчивости имеет особенно простой вид:

$$\chi(\omega) = \frac{c\mu^2}{3T} \cdot \frac{1}{1+i\omega\tau_B},$$

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{1+i\omega\tau_B}. \quad (31)$$

Результаты численного расчета величины $\tilde{\chi}(\omega)$ для случая, когда поле смещения отсутствует, представлены на рис. 1. Разные кривые на нем отвечают различным значениям параметра анизотропии σ . Величина параметра $\zeta = \tau_D/\tau_B$ выбрана равной 10^{-3} ,

что типично для магнитных жидкостей, см. [23]; это же значение использовано при интерпретации экспериментальных данных ниже. Как видно, при $H_0 = 0$ мнимая часть восприимчивости $\tilde{\chi}''(\omega)$ имеет в общем случае не один, а два максимума, которым соответствуют участки резкого уменьшения действительной части $\tilde{\chi}'(\omega)$. Низкочастотные ($\omega\tau_D \ll 1$) участки кривых описываются формулами (27) и (28). В этом интервале кинетика системы сводится к совместной вращательной диффузии тела частицы с временем τ_B и внутренней неелевской релаксации магнитного момента с временем τ_N . Рост параметра анизотропии σ , как показывает рис. 1, вызывает смещение низкочастотного пика поглощения вправо. Это связано, очевидно, с тем, что при увеличении σ вслед за неелевским временем τ_N возрастает общее время τ магнитной релаксации частицы. В пределе $\sigma \rightarrow \infty$ неелевская релаксация оказывается «замороженной» ($\tau_N \rightarrow \infty$) и пик занимает положение $\omega_{\max} = 1/\tau_B$, так что $\omega\tau_D = \zeta$. Этой ситуации соответствуют сплошные линии на рис. 1.

Второй максимум мнимой части восприимчивости (30) располагается в области частот $\omega\tau_D \gtrsim 1$, где формулы (29) и (30) неприменимы. Как видно, магнитный отклик в этом диапазоне также зависит от

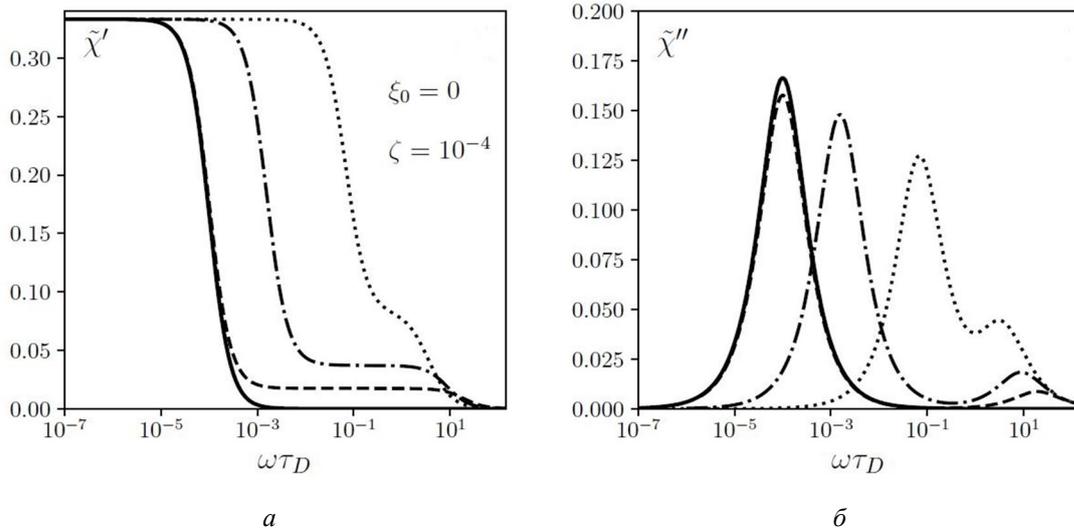


Рис. 1. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамической магнитной восприимчивости в отсутствие поля смещения ($\xi_0 = 0$) при различных значениях параметра анизотропии σ : 5 (точки), 10 (штрих-пунктир), 20 (пунктир). Сплошные линии – модель «жесткого диполя». Параметр $\zeta = 10^{-3}$

параметра анизотропии σ : обе компоненты динамической восприимчивости уменьшаются с ростом σ и обращаются в нуль в пределе $\sigma \rightarrow \infty$. Этот предел означает полное прекращение внутренней (суперпарамагнитной) диффузии магнитного момента, отсюда следует, что именно этот процесс определяет магнитный отклик в указанном диапазоне частот. Важно подчеркнуть, что представленный на рисунке высокочастотный пик поглощения не связан с ферромагнитным резонансом: в используемом нами безгирационном приближении система не имеет собственных частот. Резкое возрастание восприимчивости $\tilde{\chi}''(\omega)$ при частотах $\omega\tau_D \sim 1$ означает лишь наличие у частицы релаксационных мод с характерным временем $\sim \tau_D$. Это так называемые внутриянные процессы: стохастические движения магнитного момента вблизи энергетических минимумов [28]. Заметим, что описанию резонансных свойств суспензий анизотропных суперпарамагнитных наночастиц посвящены работы [29, 30].

На рис. 2 и 3 показаны частотные зависимости компонент динамической восприимчивости $\tilde{\chi}$ при наличии стационарного поля смещения. В первом случае (рис. 2) энергия Зеемана частицы равна тепловой

(параметр $\zeta_0 = 1$), а во втором (рис. 3) превосходит ее на порядок ($\zeta_0 = 10$). Приложение стационарного поля смещения \mathbf{H}_0 ожидается уменьшает магнитный отклик системы. Действительно, возмущение магнитного состояния отдельной частицы зондирующим полем тем значительнее, чем больше угол между осью анизотропии \mathbf{n} и направлением \mathbf{h} . Между тем, приложение поля \mathbf{H}_0 вызывает ориентационное упорядочение частиц: их оси анизотропии преимущественно выстраиваются вдоль \mathbf{H}_0 , в результате чего угол между \mathbf{n} и \mathbf{h} в среднем уменьшается. Помимо этого, присутствие поля смещения приводит к тому, что с ростом \mathbf{H}_0 времена магнитной релаксации системы сокращаются, что вызывает сдвиг линий $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$ в область более высоких частот.

Отметим, что, как видно из рис. 2, при некоторых значениях параметра анизотропии σ присутствие поля смещения может привести к появлению дополнительного, третьего, пика на кривой поглощения. Это демонстрирует пунктирная линия, соответствующая значению $\sigma = 5$: она имеет явную особенность при $\omega\tau_D \sim 5 \cdot 10^{-3}$.

В работе [24] продемонстрирован и изучен единственный максимум линии поглощения (частотная зависимость мнимой части динамической восприимчиво-

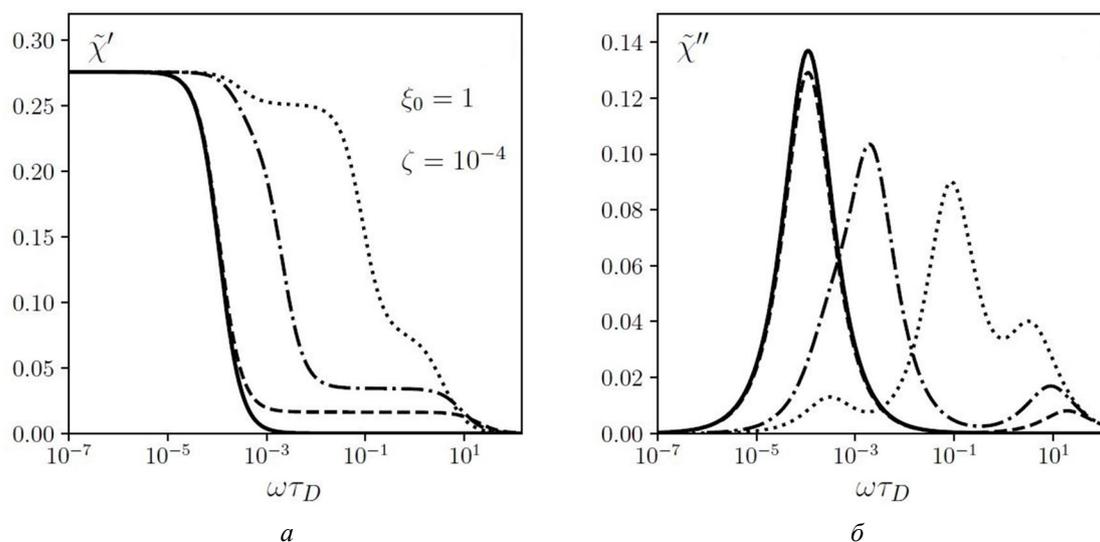


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамической магнитной восприимчивости при наличии умеренного поля смещения (параметр $\zeta_0 = 1$) для различных значений параметра анизотропии σ : 5 (точки), 10 (штрих-пунктир), 20 (пунктир). Сплошные линии - модель "жесткого диполя". Параметр $\zeta = 10^{-3}$

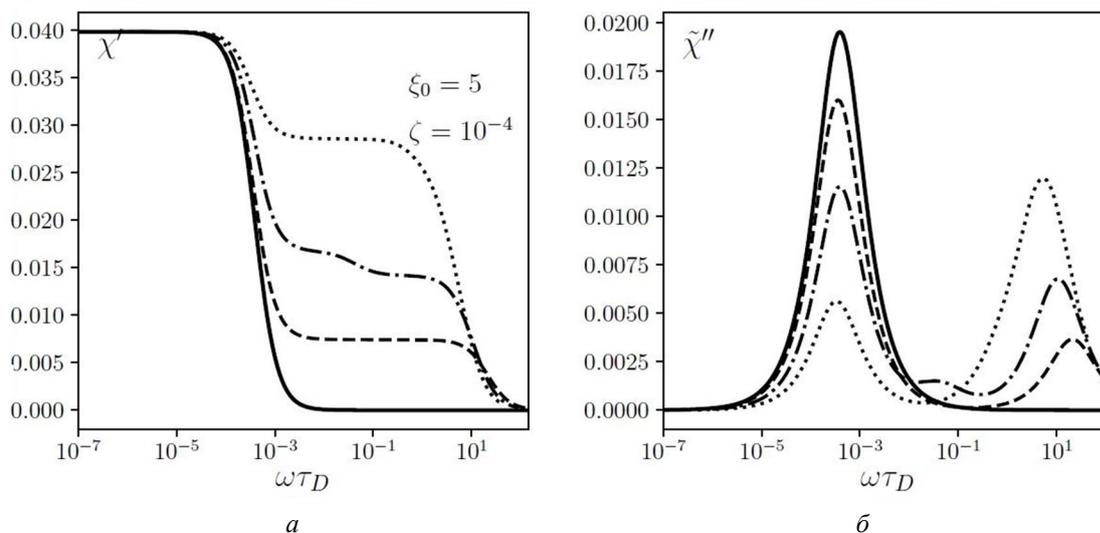


Рис. 3. Частотные зависимости действительной и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости при наличии сильного поля смещения (параметр $\xi_0 = 10$) для различных значений параметра анизотропии σ : 5 (точки), 10 (штрих-пунктир), 20 (пунктир). Сплошные линии - модель “жесткого диполя”. Параметр $\zeta = 10^{-3}$

сти) суперпарамагнитной наночастицы, взвешенной в жидкости, и этот максимум находится в диапазоне частот $\omega\tau_D \sim 1$. Наше теоретическое рассмотрение показывает, что линия поглощения такой частицы в общем случае имеет не менее двух максимумов и поэтому не может быть описана единственной функцией лоренцевского типа, как утверждается в [24]. Наличие по крайней мере двух пиков фундаментально, поскольку одноосная однодоменная частица в поле смещения $H_0 \leq 2K/M_s$ бистабильна: профиль магнитной энергии (7) имеет два минимума, разделенных потенциальным барьером.

Именно поэтому процессы магнитной релаксации внутри частицы можно подразделить на два качественно различных типа [28, 31]. Первый составляют уже упоминавшиеся внутриямные моды, которые связаны с тепловыми движениями магнитного момента вблизи энергетических минимумов. Именно они обеспечивают релаксационный максимум поглощения энергии в области частот $\omega\tau_D \sim 1$. Единственная мода другого типа – ее называют неелевской – отвечает случайным переходам магнитного момента через энергетический барьер. Соответствующее ей время релаксации экспоненциально

растет с ростом величины барьера и уже при $\sigma \sim 5$ на два порядка превышает характерные времена внутриямных процессов. Броуновское вращение остова частицы в жидкости, безусловно, приводит к количественному изменению релаксационного спектра (это видно хотя бы из формулы (34)), однако его главное свойство – отличие характерных времен на порядок или более – сохраняется. Из-за этого возбуждение различных мод происходит в разных частотных диапазонах, что и выражается в наличии хорошо разрешенных максимумов на линии поглощения.

Объяснить возможное появление третьего пика в области нижних частот только бистабильностью частиц, очевидно, не представляется возможным. В противном случае он был бы присущ даже механически неподвижным частицам с одноосной анизотропией, однако хорошо известно [32], что поведение их динамической магнитной восприимчивости вдали от ферромагнитного резонанса определяется исключительно неелевской модой, которая обеспечивает появление только одного максимума на линии поглощения. Значит, третий пик взвешенной в жидкости частицы связан с ее броуновским вращением. Согласно графикам на рис. 2, появление

указанного максимума возможно в том случае, если параметр $\sigma \lesssim 10$, то есть не слишком велик. При таком условии скорость термофлуктуационных переходов магнитного момента внутри частицы через энергетический барьер сравнительно высока, поэтому возможна ситуация, когда равновесное распределение направлений магнитного момента внутри частицы достигается значительно быстрее, чем совершается вращательная диффузия ее остова. Иначе говоря, для взвешенных в жидкости суперпарамагнитных наночастиц может быть характерен следующий процесс: релаксация ориентационного распределения осей анизотропии при условии, что магнитное состояние кристаллических решеток частиц является равновесным.

На наш взгляд, именно возможностью «активации» этого процесса объясняется наличие третьего пика на кривой поглощения при некоторых значениях параметров. Заметим также, что соответствующая релаксационная мода дает вклад в динамическую магнитную восприимчивость лишь при условии, что для частицы не равен нулю средний магнитный момент. Именно поэтому третий пик возможен только при приложении постоянного поля смещения: без него система в состоянии равновесия оказывается размагниченной.

Наносуспензия феррита кобальта

Для проверки основных выводов представленной теории был выполнен эксперимент на суспензии наночастиц феррита кобальта. В развитом подходе нет учета межчастичного взаимодействия, то есть, строго говоря, объектами его приложения являются сильно разбавленные магнитные жидкости. Поэтому приготовленная наносуспензия использовалась в высоком разбавлении, степень которого была ограничена только возможностью получить достоверные результаты в магнитных измерениях; имеющаяся аппаратура позволила работать с образцами концентрации $c = 4,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Главным предметом изучения являлись процессы магнитной релаксации, то есть характеристики отклика магнитных частиц на

приложенное зондирующее (слабое) поле. Ниже приведены основные детали синтеза образцов и техники проведения измерений при наличии поля смещения.

Синтез образцов

Синтез частиц феррита кобальта производился в соответствии с методикой, предложенной Лысенко и др. [33]. Для приготовления исходного раствора в термостойкий химический стакан емкостью 100 мл наливали 25 мл дистиллированной воды, в которой растворяли при перемешивании 5,6 г (20 ммоль) гептагидрата сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3,1 г (11 ммоль) гептагидрата сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0,84 г (5 ммоль) сульфата гидроксиламина $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. В полученный раствор добавляли 4,5 г раствора NaOH концентрации 8,88 г/мл (40 ммоль/мл) при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой. Эта процедура приводила к образованию бурого осадка. Затем раствор нагревали на лабораторной электроплитке до кипения при перемешивании, после чего добавляли еще 6,75 г (60 ммоль) раствора NaOH. Реакционную смесь кипятили в течение 10 минут. Полученный черный осадок промывался водой до $\text{pH} = 7 - 8$, затем добавляли по каплям концентрированную соляную кислоту до устойчивого значения $\text{pH} = 4$ и повторно промывали водой до $\text{pH} = 6 - 7$. К влажному осадку добавляли 0,7 г (2,5 ммоль) олеиновой кислоты, растворяли в избытке 1 %-ного водного раствора аммиака и кипятили при перемешивании в течение 10 мин. В смесь при перемешивании по каплям добавляли 20% раствор соляной кислоты до установления $\text{pH} = 3$. Черный творожистый осадок отделяли от воды с помощью магнита, дважды промывали водой и сушили при температуре 100°C .

Синтезированные таким образом частицы феррита кобальта затем пептизировали в воде, для чего покрывали их двойным слоем поверхностно-активного вещества – смесью (в равных долях) олеиновой кислоты и додецилсульфата натрия. Указанная процедура синтеза позволяет получить устойчивую магнитную жидкость.

Методика измерений

Измерения динамической восприимчивости выполнялись с помощью моста взаимной индуктивности, подробное описание которого можно найти в работе [34]. Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 4; отметим, что система измерительных катушек и образец находились внутри термостата, где поддерживалась температура 298 К. Поле смещения величиной 0, 35, 75 и 151 Э создавалось посредством соленоида, питаемого от стабилизированного источника постоянного тока. Диапазон частот зондирующего поля составлял от 10 Гц до 200 кГц. Регистрация выходных сигналов моста производилась с помощью двухканального синхронного усилителя ElockIn 203 (Anfatec), что позволило измерять одновременно (i) амплитуду и фазу разностного сигнала, который определяет динамический магнитный отклик образца и (ii) сигнал с компенсационной катушки, пропорциональный амплитуде зондирующего поля. Относительная точность измерений составляла 0,2% и 0,5% для значений амплитуды и фазы соответственно.

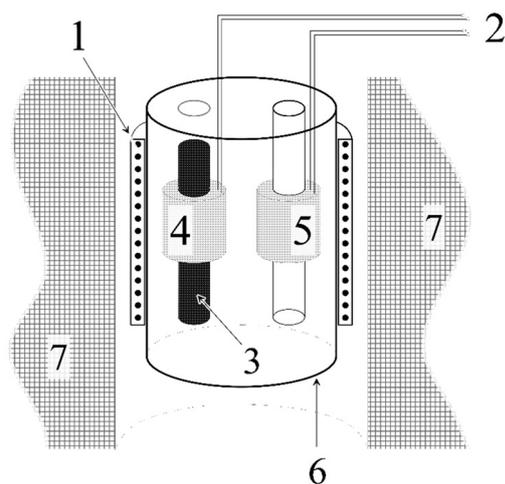


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: 1 – генератор сигналов с услителем, 2 – синхронный услитель, 3 – ампула с магнитной жидкостью, 4 – измерительная катушка, 5 – компенсационная катушка, 6 – струйный термостат, 7 – намагничивающий соленоид

Результаты измерений

динамической восприимчивости

Как следует из представленного выше теоретического рассмотрения, полноценный анализ сигнала, полученного в результате зондирования магнитной жидкости слабым переменным полем, не может быть выполнен без знания двух, вообще говоря, различных распределений ансамбля частиц: (i) по гидродинамическому размеру (соответствующий объем входит в определение характерного времени τ_B) и (ii) по величине магнитного момента (его квадрату пропорциональна магнитная восприимчивость частицы). Для извлечения сведений об указанных распределениях был использован подход, предложенный в работе [35]. Предполагается, что необходимую информацию можно получить, комбинируя данные измерений частотных зависимостей действительной и мнимой частей динамической восприимчивости, полученных в нулевом поле смещения (показаны точками на рис. 6), с результатами измерений начального и конечного участков кривой равновесного намагничивания.

Согласно схеме [35] весь ансамбль частиц в образце заменяется модельной системой, содержащей относительно небольшое число N отдельных фракций, в каждой из которой все частицы имеют одинаковые магнитные моменты μ_i и характеризуются одинаковыми временами броуновской релаксации $\tau_B^{(i)}$. Затем полученная в эксперименте динамическая восприимчивость аппроксимируется суммой парциальных восприимчивостей $\chi_i = \sum_{i=1}^N \chi_0^{(i)} / (1 + i\omega\tau_B^{(i)})$ набора «жестких диполей», где $\chi_0^{(i)} = c_i \mu_i^2 / (3k_B T)$ – статическая восприимчивость i -й фракции, а c_i – числовая концентрация относящихся к ней частиц. Параметры c_i , μ_i и $\tau_B^{(i)}$ подбираются по методу наименьших квадратов таким образом, чтобы отклонение экспериментальных точек от аппроксимационной кривой было наименьшим. В качестве дополнительных условий фитирования используются: известное значение намагниченности систе-

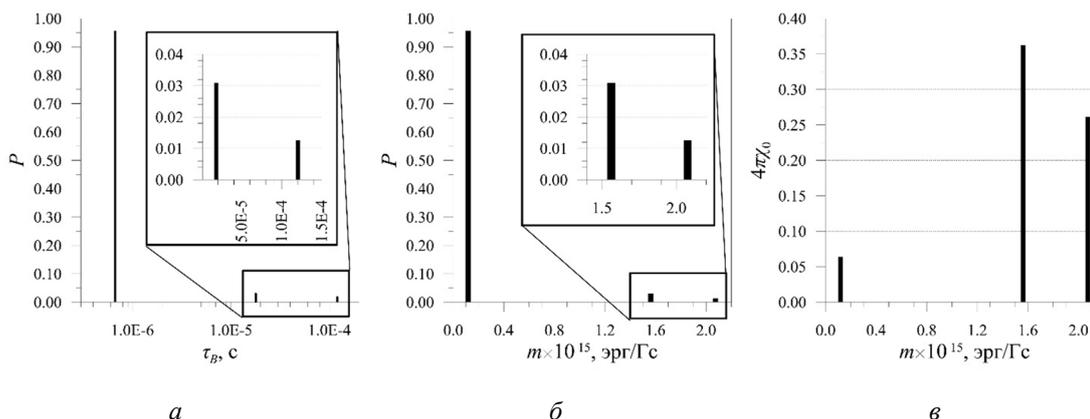


Рис. 5. Распределения материальных параметров изучаемой наносuspензии в предположении о ее трехфракционном составе: а – парциальный состав в зависимости от времени релаксации; б – парциальный состав в зависимости от величины магнитного момента; в – вклады фракций в величину начальной магнитной восприимчивости

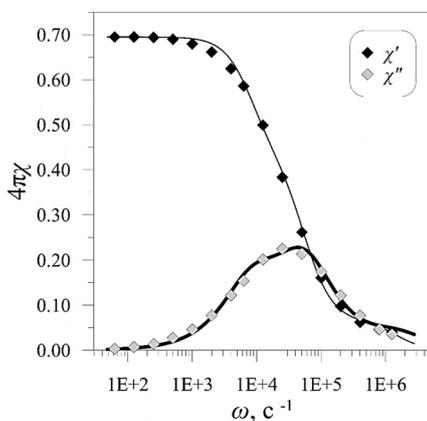


Рис. 6. Действительная и мнимая части динамической магнитной восприимчивости изучаемого образца магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта в отсутствие поля смещения. Точки – результаты измерений, сплошные линии - аппроксимация по модели «жесткого диполя»

мы в сильных полях (участок насыщения кривой равновесного намагничивания) и величина полной концентрации частиц $c = \sum_{i=1}^N c_i$, найденная по начальной статической восприимчивости наносuspензии.

Этот, в целом очень удобный, подход обладает, однако, серьезным недостатком: число фракций N является в нем свободным параметром. Причем, как хорошо известно, во всех моделях такого типа однозначное определение числа фракций, строго говоря, – неразрешимая задача. Причина в том, что здесь приходится иметь дело с математически некорректно поставлен-

ной задачей, и любое из полученных решение нельзя считать единственным. Тем не менее, в настоящее время в физике магнитных жидкостей этот метод, сводящий проблему к назначению числа фракций, представляется наиболее приемлемым. В его пользу говорит то, что он использует большой объем экспериментальной информации. В этой связи отметим работу [36], где распределение частиц по гидродинамическим размерам выполнено методом кросс-корреляционной спектроскопии

и было найдено, что полученный результат оказался в хорошем согласии с тем, что следовал из анализа динамической магнитной восприимчивости.

Чтобы избежать дополнительных спекуляций, связанных с картиной распределения частиц по размерам, и сосредоточиться на главных эффектах, мы предельно уменьшили число предполагаемых фракций. Очевидно, что их добавление – при том, что каждая привносит как минимум один подгоночный параметр, – всегда позволит улучшить согласие теории с экспериментом по сравнению с минималистическим приближением. Предполагая, что синтезированная наносuspензия феррита кобальта имеет широкий разброс частиц по размерам (это следует из сопоставления начальной восприимчивости и приближения намагниченности к насыщению), мы сочли,

что бидисперсное распределение было бы переупрощением и в качестве рабочего варианта выбрали трехфракционный состав. Полученные в результате описанной выше процедуры фитирования фракционные составы исследованной наносuspензии по временам релаксации, магнитному моменту и вкладу каждой фракции в начальную магнитную восприимчивость приведены на рис. 5, а–в. Как видно, подавляющее число частиц (более 90 %) относится к мелкой фракции. Тем не менее, величину начальной восприимчивости системы фактически определяют средние и крупные частицы (см. рис. 5, в), что связано, конечно, с квадратичной зависимостью восприимчивости отдельной фракции от соответствующего ей магнитного момента.

Рис. 6 представляет те же результаты в виде сопоставления экспериментальных и теоретических частотных зависимости компонент линейной магнитной восприимчивости исследуемого образца в нулевом поле смещения. Хорошее согласие графиков в деталях подтверждает, что предположение о трехфракционном составе является вполне приемлемым (хотя далеко не идеальным) приближением.

Для проверки работоспособности использованного подхода – все параметры были получены из измерений в нулевом поле смещения – мы использовали данные измерений динамической восприимчивости изучаемого образца, находящегося под воздействием полей смещения различной величины. Теоретическая интерпретация строилась в том же приближении «жесткого диполя», что и в отсутствие подмагничивания. Результаты сопоставления теории с экспериментом для различных значений H_0 показаны на рис. 7 в виде диаграмм Коул-Коула; сплошные линии – теория, точки – эксперимент. Осями координат на рис. 7 служат действительная и мнимая части динамической магнитной восприимчивости наносuspензии. Как видно, расчетные кривые хорошо согласуются с данными измерений при всех величинах поля смещения.

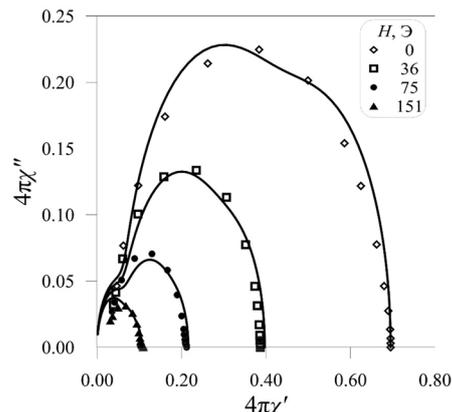


Рис. 7. Зависимости между действительной и мнимой частями динамической магнитной восприимчивости изучаемого образца при различных значениях поля смещения:

$H_0 = 0$ (ромбы), 35 (квадраты), 75 (круги) и 150 Э (треугольники). Точки – результаты измерений, сплошные линии – аппроксимация по модели «жесткого диполя»

Обсуждение

Близость расчетных кривых к экспериментальным точкам на рис. 7 говорит о том, что выбранное приближение «жесткого диполя» в целом хорошо подходит для объяснения динамического намагничивания суспензии наночастиц феррита кобальта. Тем самым подтверждается предположение о том, что в изученной системе случайные тепловые отклонения магнитного момента от оси анизотропии невелики и основной вклад в частотную дисперсию динамической восприимчивости вносят процессы вращательного броуновского движения частиц в жидкости.

Однако более пристальный анализ показывает, что при общем хорошем согласии наибольшие расхождения в значениях χ между экспериментом и теорией имеют место в диапазоне высоких частот (см. фрагмент рис. 7, примыкающий к началу координат). Мы видим причину этих отклонений в следующем. Положим, что характерные значения намагниченности насыщения и константы анизотропии для CoFe_2O_4 составляют $M_s = 420 \text{ Гс}/\text{см}^3$ и $K = 1,8 \cdot 10^6 \text{ эрг}/\text{см}^3$.

При выбранной величине M_s трехфракционному распределению магнитных моментов, представленному на рис. 5, а,

отвечают следующие значения диаметров частиц: $d_1 = 8,1$ нм, $d_2 = 19,2$ нм и $d_3 = 21,1$ нм, что в терминах безразмерного параметра анизотропии $\sigma = KV/T$ приводит к оценкам: $\sigma_1 = 12$, $\sigma_2 = 164$ и $\sigma_3 = 218$. Отметим, что, как было установлено ранее, при $\sigma \lesssim 20$ при расчете динамической восприимчивости наночастиц, взвешенных в жидкости, учет внутренней диффузии магнитного момента становится существенно важным. Между тем условию $\sigma \lesssim 20$ в изучаемой наносuspензии заведомо не удовлетворяют средняя и крупная фракции. В этой связи разумно предположить, что отсутствие согласия между теоретическими кривыми и экспериментальными точками на высокочастотных участках диаграмм Коул-Коула объясняется пренебрежением

суперпарамагнитными флуктуациями вектора намагниченности частиц из мелкой фракции, где оценочное значение диаметра $d_1 = 8,1$ нм. Этот эффект тем более вероятен, что самая мелкая фракция имеет максимальную числовую концентрацию. Представленная выше теория позволяет выйти за рамки приближения «жесткого диполя» и рассчитать динамическую восприимчивость мелкой фракции при наличии поля смещения с учетом развитого суперпарамагнетизма частиц. Для этого соответствующий вклад должен быть вычислен не по упрощенному соотношению (27), а с использованием полной формулы (25).

На рис. 8. приведено сопоставление экспериментальных данных с результатами вычислений двумя методами; сплош-

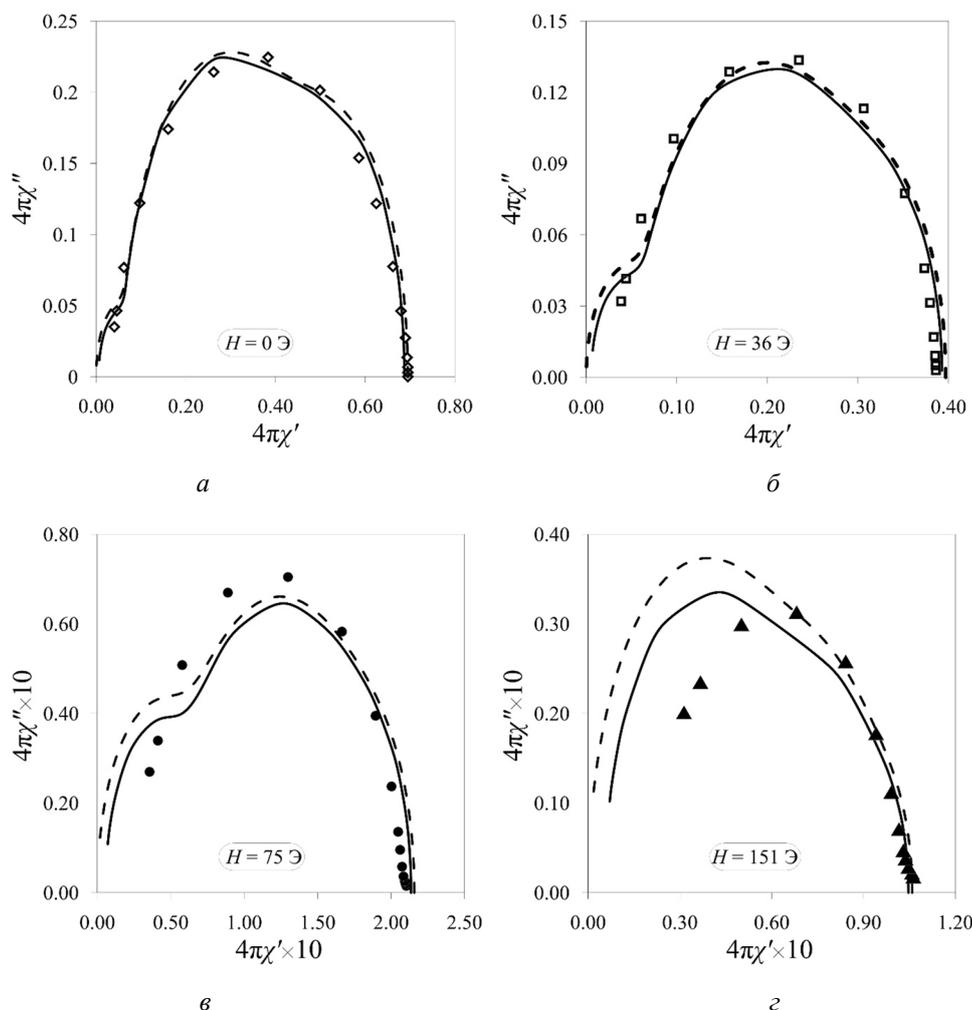


Рис. 8. Сопоставление модельных диаграмм Коул-Коула для изучаемого образца наносuspензии феррита кобальта в полях смещения $H_0 = 0$ (а), 35 (б), 75 (в) и 150 Э (г). Точки – результаты измерений, штрихи – аппроксимация в рамках модели «жесткого диполя», сплошные линии – расчет с учетом суперпарамагнитных флуктуаций

ные линии – полная теория, пунктир – приближение «жесткого диполя». В каждом случае расчеты выполнялись для одного и того же модельного ансамбля частиц, заданного распределениями на рис. 5, поэтому количественные расхождения графиков обусловлены исключительно влиянием неелевской релаксации. Как видно, на диаграммах Коул-Коула учет суперпарамагнетизма отодвигает высокочастотные участки от начала координат и тем самым определенно приближает их к значениям, полученным в эксперименте. Неполное соответствие между теоретическими и экспериментальными данными может иметь много причин, но одна из них – конечно, предельная простота использованного распределения частиц наносуспензии по фракциям.

Заметим, что во всем обсуждаемом диапазоне размеров даже составные объекты настолько малы, что об образовании квази-многодоменных кластеров не может идти речи. Поэтому плотный кластер магнито жестких частиц в полях не слишком большой величины должен вести себя как единая частица с магнитным моментом близким к тому, что имела бы последняя. Действительно, в наших измерениях величина поля смещения не превышает 151 Э, в то время как межчастичное поле составляет $\sim M_s/2 \sim 2,6$ кЭ. Это предположение объясняет, почему в нашем случае одночастичная модель хорошо описывает динамический отклик смеси.

Заключение

Развита последовательная теория линейного магнитного отклика взвешенных в жидкости одноосных суперпарамагнитных наночастиц. Основой теории является кинетическое уравнение для совместной функции распределения магнитного момента частицы и ее оси анизотропии. Путем выбора подходящего представления это уравнение может быть сведено к системе дифференциально-рекуррентных уравнений первого порядка для статистических моментов указанной функции. Посредством решения этой системы в линейном по возмущающему полю приближении были

вычислены частотные зависимости динамической магнитной восприимчивости разбавленной суспензии суперпарамагнитных наночастиц при различных величинах параметра анизотропии. Показано, что мнимая часть динамической восприимчивости, пропорциональная средней за период перемагничивания мощности поглощения, имеет максимумы в различных частотных диапазонах. Высоту и положение этих максимумов можно изменять, прикладывая постоянное поле смещения; в некоторых случаях результатом подмагничивания может быть появление дополнительного низкочастотного пика поглощения. Разработанный подход не накладывает каких-либо ограничений на материальные параметры частицы, температуру или вязкость жидкости и может служить, среди прочего, для установления пределов применимости приближенных методов.

В рамках развитого метода дана интерпретация результатов измерений динамической магнитной восприимчивости разбавленной магнитной жидкости на основе частиц феррита кобальта. Эксперименты были выполнены на оригинальной установке, которая позволяет варьировать величину приложенного к системе постоянного поля смещения. Чтобы минимизировать произвол при анализе экспериментальных данных, мы постарались использовать самые простые модели и предположения. Во-первых, в теоретическую модель не были явным образом добавлены межчастичные взаимодействия, учет которых, так или иначе, приведет к дополнительным феноменологическим параметрам. Некоторым основанием для такого упрощения служит малость средней энергии диполь-дипольного взаимодействия по сравнению с тепловой при заданной объемной концентрации частиц. Во-вторых, модельный ансамбль был разбит на минимально возможное число фракций, при котором удастся описать частотные зависимости динамической восприимчивости исследованного образца магнитной жидкости. Это позволило избежать спекуляций с изначально неизвестными пара-

метрами распределения частиц по размерам и сосредоточиться на главном – определении роли внутренней диффузии магнитного момента.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными подтвердило важность учета для феррит-кобальтовых частиц размером $\lesssim 8$ нм ориентационных флуктуаций магнитного момента внутри частицы. Тем более следует ожидать соответствующих эффектов для суспензий наночастиц с меньшим значением константы анизотропии. Это означает, что применяемые в настоящее время теоретические модели, которые не учитывают внутренней диффузии магнитного момента, следует очень аккуратно применять для опи-

сания результатов измерения отклика большинства магнитных жидкостей. Пренебрежение суперпарамагнетизмом может приводить к заметным количественным ошибкам при решении как прямой задачи расчета динамической магнитной восприимчивости при заданном распределении частиц по размерам, так и обратной задачи нахождения параметров распределения частиц по известным частотным зависимостям действительной и мнимой частей динамической восприимчивости. Между тем, без знания этого распределения решение большинства важных для теории магнитных жидкостей задач, включая выяснение роли межчастичного взаимодействия, крайне затруднительно.

Библиографический список

1. *Khanra S.* [et al.] Functionalized self-assembled peptide nanotubes with cobalt ferrite nanoparticles for applications in organic electronics // *ACS Applied Nano Materials* – 2018 – № 1 – P. 1175–1187. <https://doi.org/10.1021/acsnm.7b00344>.
2. *He Z., Zhang Z., Bi S.* Nanoparticles for organic electronic applications // *Materials Research Express*. – 2020. – Vol. 7. – № 012004. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab636f>.
3. *Amiri S., Shokrollahi H.* The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science // *Material Science and Engineering, series C*. – 2013. – Vol. 33. – № 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>.
4. *Srinivasan S.Y.* [et al.] Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology // *Nanomedicine*. – 2018. – № 13. – P. 1221–1238. <https://doi.org/10.2217/nnm-2017-0379>.
5. *Wu K.* [et al.] Magnetic nanoparticle in nanomedicine: a review of recent advances // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 30. – № 502003. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab4241>.
6. *Rivera-Rodriguez A., Rinaldi-Ramos C.M.* Emerging biomedical applications based on the response of magnetic nanoparticles to time-varying magnetic fields // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. – 2021. – Vol. 12. – № 20.1–20.23. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-102720-015630>.
7. *Kefeni K.K.* [et al.] Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity // *Material Science and Engineering C*. – 2020. – Vol. 107. – № 110314. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110314>.
8. *Zeb F.* [et al.] Surface effects in uncoated and amorphous SiO₂ coated cobalt ferrite nanoparticles // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2016. – Vol. 435. – P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.01.003>.
9. *Mirzaee M.G., Norbakhsh M.* Evaluation of superparamagnetic and biocompatible properties of mesoporous silica coated cobalt ferrite nanoparticles synthesized via microwave modified Pechini method // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2017. – Vol. 425. – P. 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.116>.
10. *Lucht N.* [et al.] Biophysical characterization of (silica-coated) cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia treatment // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9. – № 1713. <https://doi.org/10.3390/nano9121713>.
11. *Babu K., Reddy R.Y.V.* Synthesis and characterization of magnetically core-shell structured CoFe₂O₄/SiO₂ nanoparticles; Their enhanced antibacterial and electrocatalytic properties // *Colloid and Surfaces A*. – 2020. – Vol. 598. – № 124806. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124806>.
12. *Arun T.* [et al.] Facile synthesized novel hybrid grapheme oxide/cobalt ferrite magnetic nanoparticles based surface coating material inhibit bacterial secretion pathway for antibacterial effect // *Material Science and Engineering C*. – 2019. – Vol. 104. – № 109932. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109932>.
13. *Hatamine S.* [et al.] Hyperthermia of breast cancer tumor using grapheme oxide-cobalt ferrite magnetic nanoparticles in mice // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2021. – Vol. 65. – № 102680. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102680>.

14. *Mikalauskaitė A.* [et al.] Golt-coated cobalt ferrite nanoparticles via methionine-induced reduction // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – P. 17398–17407. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03528>.
15. *Jauhar S.* [et al.] Tuning the properties of cobalt ferrite: a road towards diverse applications // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 97694–97719. <https://doi.org/10.1039/C6RA21224G>.
16. *Shakil S.* [et al.] In vivo toxicity studies of chitosan-coated cobalt ferrite nanocomplex for its application as MRI contrast dye // *ACS Applied Bio Materials*. – 2020. – Vol. 3. – P. 7952–7964. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01069>.
17. *Nam P.H.* [et al.] Physical characterization and heating efficacy of chitosan-coated cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia application // *Physics E*. – 2021. – Vol. 134. – № 114862. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114862>.
18. *Balaev D.A.* [et al.] Dynamics remagnetization of CoFe₂O₄ nanoparticles: thermal fluctuation thawing of anisotropy // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2021. – Vol. 54. – № 275003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abf371>.
19. *Yoshida T., Enpuku K.* Simulation and quantitative clarification of AC susceptibility of magnetic fluid in nonlinear Brownian relaxation region // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 48. – № 127002. <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.127002>.
20. *Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* Physical aspects of magnetic hyperthermia: Low-frequency ac field absorption in a magnetic colloid // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 368. – P. 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.070>.
21. *Stepanov V.I., Shliomis M.I.* Combined rotation diffusion of a ferroparticle and its magnetic moment // *Bulletin of Academy of Sciences USSR, Physocal series*. – 1991. – Vol. 55. – P. 1–8.
22. *Weizenecker J.* The Fokker-Planck equation for copled Brown-Néel-rotation // *Physics in Medicine and Biology*. – 2018. – Vol. 63. – № 035004. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/aaa186>.
23. *Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* Nonlinear dynamic susceptibilities and field-induced birefringence in magnetic particle assembles // *Advances in Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 129. – P. 419–588. <https://doi.org/10.1002/047168077X>.
24. *Titov S.V.* [et al.] Coupled physical and magnetodynamic rotational diffusion of a single-domain ferromagnetic nanoparticle suspended in a liquid // *Physical Review E*. – 2021. – Vol. 103. – № 052128. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.103.052128>.
25. *Poperechny I.S.* Combined rotational diffusion of a superparamagnetic particle and its magnetic moment: Solution of the kinetic equation // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Vol. 299. – № 112109. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112109>.
26. *Kröger M., Ilg P.* Combined dynamics of magnetization and particle rotation of a suspended superparamagnetic particle in the presence of an orienting field: Semi-analytical and numerical solution // *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*. – 2022. – Vol. 32. – P. 1349–1383. <https://doi.org/10.1142/S0218202522500300>.
27. *Varshalovich D.A.* [et al.] *Quantum Theory of Angular Momentum: Irreducible Tensors, Spherical Harmonics, Vector Coupling Coefficients, 3nj Symbols* – Singapoure: Wourld Scientific, 1988.
28. *Poperechny I.S., Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* Dynamic magnetic hysteresis in single-domain particles with uniaxial anisotropy // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – № 174423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.174423>.
29. *Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* Ferromagnetic resonance in a suspension of a single-domain particles // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – P. 6250–6259.
30. *Poperechny I.S., Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* Ferromagnetic resonance in a dilute suspension of uniaxial superparamagnetic particles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 424. – P. 185–188. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.023>.
31. *Storonkin B.A.* Ferromagnetic resonance in a dilute suspension of uniaxial superparamagnetic particles // *Soviet Physics of Crystallography*. – 1985. – Vol. 30. – P. 489–497.
32. *Coffey W.T., Kalmykov Yu.P., Waldron J.T.* *The Langevin Equation*, fourth ed. – Singapore: World Scientific, 2017.
33. *Лысенко С.Н., Якушева Д.Э., Астафьева С.А.* Патент РФ № 2725231 от 27.08.2019 г.
34. *Pshenichnikov A.F.* A mutual-inductance bridge for analysis of magnetic fluids // *Instrumental and experimental Techniques*. – 2007. – Vol. 50. – P. 509–514. <https://doi.org/10.1134/S0020441207040136>.
35. *Lakhtina E.V., Pshenichnikov A.F.* Dispersion of magnetic susceptibility and the microstructure of magnetic fluid // *Colloid Journal*. – 2006. – Vol. 68. – P. 294–303. <https://doi.org/10.1134/S1061933X06030057>.
36. *Dieckhoff J.* [et al.] Magnetic-field dependence of Brownian and Néel relaxation times // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 119. – № 043903. <https://doi.org/10.1063/1.4940724>.

**SUPERPARAMAGNETIC PARTICLES WITH PRONOUNCED ANISOTROPY
SUSPENDED IN A FLUID: DYNAMIC SUSCEPTIBILITY OF MAGNETIZED
COBALT FERRITE NANOSUSPENSION**

I.S. Poperechny, Yu.L. Raikher, M.A. Koskov, A.V. Lebedev

Institute of Continuous Media Mechanics of UB RAS

For citation:

Poperechny I.S., Raikher Yu.L., Koskov M.A., Lebedev A.V. Superparamagnetic particles with pronounced anisotropy suspended in a fluid: dynamic susceptibility of magnetized cobalt ferrite nanosuspension // Perm Federal Research Center Journal. – 2023. – № 4. – P. 14–31. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.4.2>

The theory of linear magnetic response for the case of uniaxially anisotropic superparamagnetic nanoparticles suspended in a fluid is developed for the situations where, along with the probing field, a stationary bias field is present. The built up description allows for both mechanisms of magnetic relaxation available to the particles: internal (relaxation of the magnetic moment inside the particle) and external (relaxation together with the particle body due to its Brownian orientational diffusion in a fluid). In this framework, the dynamic magnetic susceptibility of a nanosuspension (magnetic fluid) is considered in the high-dilution limit, i.e., neglecting the interparticle interactions. It is proven that the absorption spectrum (the frequency dependence of the out-of-phase component of dynamic susceptibility) in a general case has at least two well-distinctive maxima. The bias field affects the positions and heights of both these maxima but leave them well resolved. Moreover, in the presence of bias under certain conditions the spectrum acquires a third maximum. The developed theory is used for interpretation of the magnetodynamic measurements on a nanosuspension of cobalt ferrite. A minimally sufficient account for polydispersity of the real sample—three fractions—is shown to provide a fairly good description of the measured spectrum in a wide frequency range.

Keywords: ferrofluids, dynamic magnetic susceptibility, superparamagnetism, hard dipole, cobalt ferrite.

Сведения об авторах

Поперечный Игорь Сергеевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИМСС УрО РАН»), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; e-mail: poperechny@icmm.ru

Райхер Юрий Львович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, «ИМСС УрО РАН»; e-mail: raikher@icmm.ru

Косков Михаил Андреевич, младший научный сотрудник, «ИМСС УрО РАН»; e-mail: koskov.m@icmm.ru

Лебедев Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, «ИМСС УрО РАН»; e-mail: lav@icmm.ru

Материал поступил в редакцию 24.11.2023 г.