

УДК 537.621

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ГРАНУЛ НА НАМАГНИЧЕННОСТЬ МНОГОГРАНУЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

© 2024 г. С. А. Сокольский¹*, А. Ю. Соловьева¹, Е. А. Елфимова¹, А. О. Иванов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: Sokolsky2304@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 29.04.2024

Принята к публикации 28.06.2024

Изучена зависимость статического магнитного отклика многогранульных частиц от количества гранул. Намагниченность многогранульных частиц МГЧ, гранулы в которой расположены в узлах кубической решетки, определена с помощью компьютерного моделирования методом Монте—Карло и теоретически. Установлено, что намагниченность многогранульных частиц чувствительна к числу гранул и не превосходит намагниченности, предсказанной одночастичной моделью Ланжевена. Наилучшее согласие теоретических расчетов и результатов компьютерного моделирования достигается для многогранульных частиц, содержащей более 100 частиц.

Ключевые слова: многогранульная частица, статическая намагниченность, магнитный момент, структура кубической решетки

DOI: 10.31857/S0367676524100117, **EDN:** DSUTVM

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы активно применяются в магнитно-резонансной томографии, тканевой инженерии, хирургии и магнитно-индуцированной гипертермии при лечении рака и являются перспективным направлением развития биомедицины [1,2].

Находясь в естественных условиях, наночастицы могут поглощаться клетками, в результате чего, располагаясь в ограниченном объеме клетки, частично или полностью теряют свои вращательные и трансляционные степени свободы и образуют конгломерат, который можно рассматривать как многогранульную частицу (МГЧ). Различное количество и пространственное распределение гранул внутри МГЧ приводят к изменениям ее реакции на приложенное магнитное поле. Анализ подобных особенностей чрезвычайно важен при разработке современных методов биоинженерии и биомедицины.

Процессы формирования МГЧ, их биосовместимость и реакция на магнитные поля были подробно изучены теоретически [3], экспериментально [2–7], а также с помощью методов компьютерного моделирования [10–13]. В работе [12] были исследованы МГЧ с большим числом гранул (порядка 10^3), случайно распределенных внутри МГЧ. Было предложено описывать магнитные свойства МГЧ на основе теоретических аппроксимаций сплошной среды, но при этом

учитывать размагничивающие эффекты, связанные с ограниченным объемом и формой МГЧ. Тестирование такого подхода на результатах компьютерного моделирования подтвердили его адекватность. В работе [14] была выведена аналитическая формула намагниченности «сплошной среды», сформированной из большого ансамбля суперпарамагнитных наночастиц, обездвиженных в узлах кубической решетки. Эта теория основывается на методе вириального разложения свободной энергии и учитывает межчастичные взаимодействия. Построенная теория хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования, которые также представлены в работе [14].

В настоящей статье с помощью компьютерного моделирования методом Монте—Карло изучено влияние количества гранул на магнитный отклик МГЧ, гранулы в которой расположены в узлах кубической решетки. Рассмотрены МГЧ, содержащие от 7 до 136 гранул. Кроме того, предложена теория намагниченности МГЧ, комбинирующая подходы, представленные в работах [12,14].

МОДЕЛЬ

Исследуемой моделью является МГЧ, внутри которой располагается N магнитных гранул, зафиксированных в узлах простой кубической решетки. Гранулы представляют из себя равномерно намагниченные

сферы с одинаковыми диаметром d и магнитным моментом m . Предполагается, что энергия магнитной анизотропии гранул сравнима с тепловой энергией, вследствие чего магнитный момент может свободно вращаться внутри каждой гранулы.

Формирование МГЧ осуществляется по следующему принципу: простая кубическая решетка с ребром, состоящим из n гранул, помещается в сферу диаметра $D = dn$, центр которой совпадает с центром выбранной решетки. Все гранулы, не попавшие целиком внутрь сферы, отсекаются. В случае, когда n является нечетным, центр кубической решетки совпадает с центром гранулы. Подобное формирование частицы приводит к тому, что внутри сферы остается нечетное количество гранул. Системы с подобной архитектурой в дальнейшем будут называться нечетными, в противном случае будем говорить, что система является четной. Процесс формирования МГЧ наглядно показан на рис. 1.

Приложенное магнитное поле $\vec{H} = H\vec{e}_z$ напряженности H направлено параллельно оси Oz , $\vec{H} = (0, 0, 1)$ (рис. 2.). Поскольку все гранулы обездвижены, полная потенциальная энергия системы характеризуется двумя слагаемыми:

$$U = U_m + U_d, \quad (1)$$

первое из которых описывает взаимодействие магнитного момента гранулы с внешним магнитным полем, а второе описывает диполь-дипольные взаимодействия между i -ой и j -ой частицами:

$$U_m(i) = -\mu_0(\vec{m}_i \cdot \vec{H}), \quad (2)$$

$$U_d(ij) = \frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} \left[(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) - 3(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right], \quad (3)$$

где μ_0 — магнитная проницаемость среды, $\vec{m}_i$ — вектор магнитного момента i -ой частицы, а $\vec{r}_{ij} = r_{ij}\vec{e}_{ij}$ обозначает вектор, соединяющий центры i -ой и j -ой частиц длины $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$.

Введем также два безразмерных параметра, которые измеряют вышеупомянутые потенциалы, нормированные на тепловую энергию $k_B T$: параметр Ланжевена α , характеризующий взаимодействие частицы с полем, и параметр диполь-дипольного взаимодействия λ , описывающий интенсивность магнитного взаимодействия двух гранул при их контакте:

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

В данном исследовании будут рассмотрены следующие варианты распределения гранул по объему:

1. Нечетная система. Минимальное количество гранул, которое можно описать сферой при данной конфигурации — 7 (рис. 2а). Далее идут случаи 33 гранул (рис. 2б) и 123 гранул (рис. 2в) соответственно.

2. Четная система. Минимальное количество гранул, которое можно описать сферой при данной конфигурации — 8 (рис. 2г). Далее идут случаи 32 гранул (рис. 2д) и 136 гранул (рис. 2е) гранул соответственно.

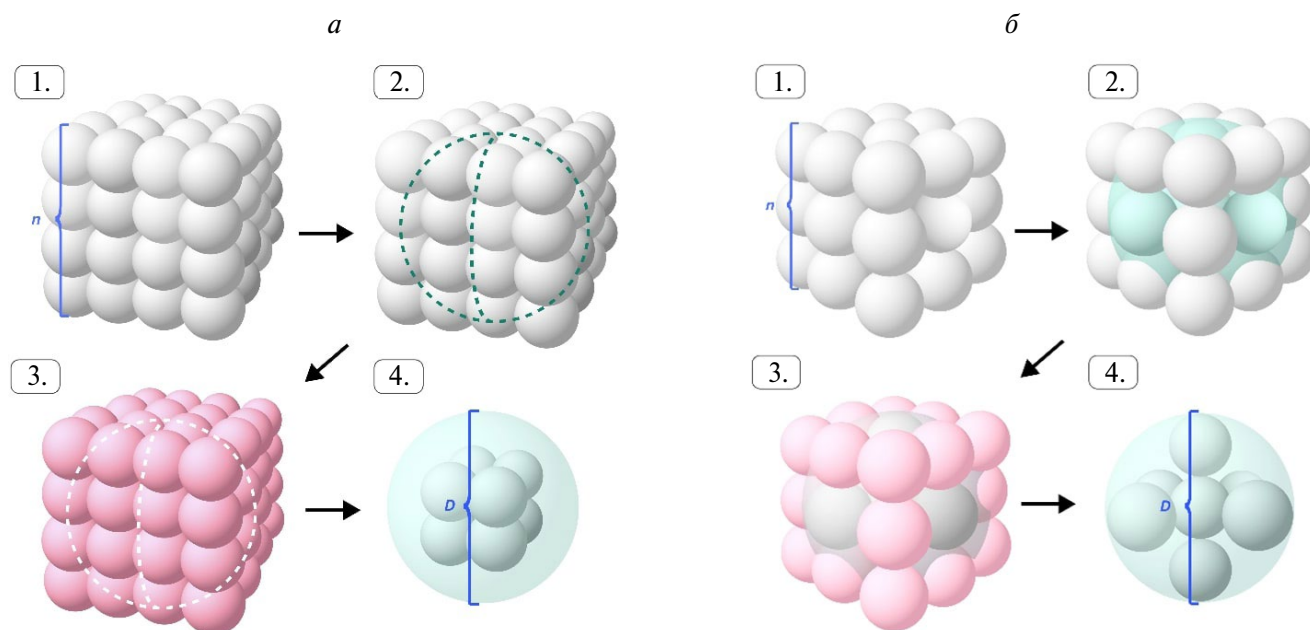


Рис. 1. Процесс формирования многогранульной частицы путем наложения сферы на кубическую решетку для четных (а) и нечетных (б) систем.

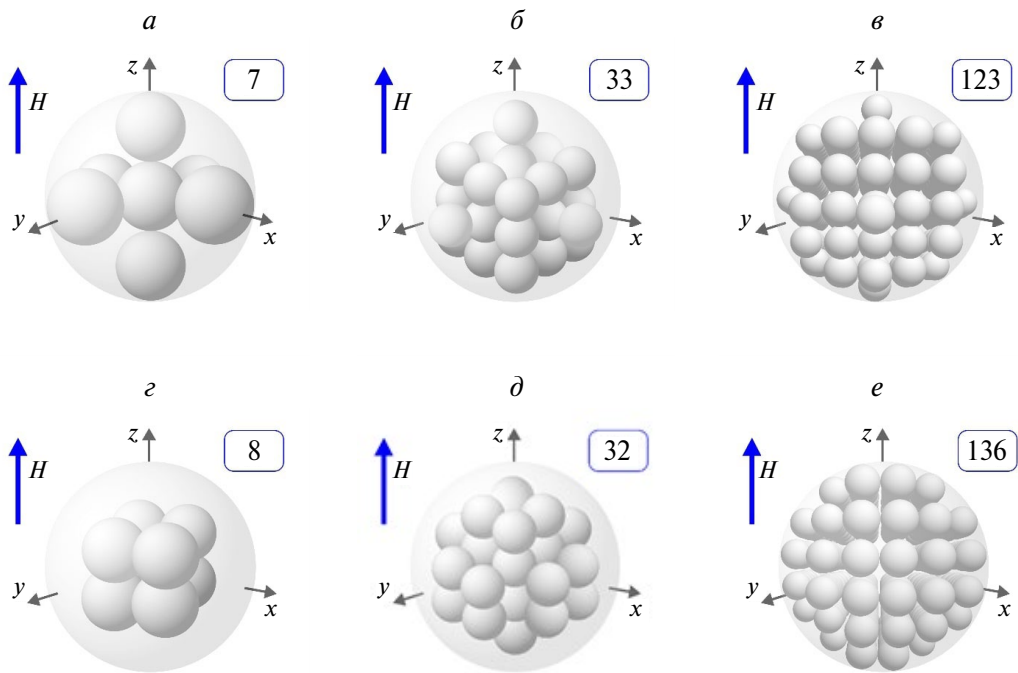


Рис. 2. Внутренняя структура исследуемых многогранульных частиц. Случай 7 (а), 33 (б) и 123 (в) гранул, размещенных в узлах кубической решетки, с гранулой, размещенной в центре частицы; случай 8 (г), 32 (д) и 136 (е) гранул, размещенных в узлах кубической решетки, центр которой совпадает с центром частицы. Во всех случаях внешнее магнитное поле $\vec{H}$ приложено вдоль оси Oz .

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, описанный выше алгоритм построения моделей приводит к формированию систем с высокой объемной концентрацией ϕ , которая растет с увеличением числа гранул, расположенных в МГЧ. Изменения объемной концентрации в различных образцах делают сравнительный анализ менее объективным, чем сопоставление систем с одинаковой концентрацией. Простейшим способом понижения объемной концентрации и «выравнивания» МГЧ по концентрации является увеличение расстояния между гранулами и переход от плотного контакта к случаю равноудаленных гранул. Процесс преобразования моделей наглядно показан на рис. 3.

Объемная концентрация гранул в частицах для случая неплотного контакта вычисляется по формуле:

$$\Phi = \frac{N}{(n + (n - 1)l)^3}, \tag{5}$$

где l — кратчайшее расстояние между соседними гранулами, нормированное на их диаметр. В настоящей статье будут представлены результаты для МГЧ с концентрацией гранул $\phi = 0.1$ и 0.2 .

Компьютерное моделирование систем осуществлялось с помощью метода Монте—Карло, хорошо зарекомендовавшем себя в подобных задачах [15,16]. В качестве начального распределения магнитных

Таблица 1. Параметры многогранульных частиц, когда гранулы находятся в плотном контакте. Объемная концентрация гранул внутри частицы ϕ в зависимости от числа гранул N .

Нечетная система		Четная система	
N	ϕ	N	ϕ
7	0.259	8	0.125
33	0.264	32	0.148
123	0.358	136	0.265

моментов выбирались произвольные направления единичных векторов, после чего рассчитывалась полная потенциальная энергия системы. Далее магнитный момент каждой из частиц поочередно изменялся; состояние системы принималось согласно алгоритму Метрополиса. На каждом двадцатом шаге сохранялись текущие параметры системы. Программа завершала работу после сохранения 25000 измерений. В ходе моделирования исследовалась зависимость магнитного отклика МГЧ от таких параметров, как количество гранул N , расположенных внутри МГЧ, объемная концентрация образца ϕ , интенсивность диполь-дипольных взаимодействий λ и параметр Ланжевена α .

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

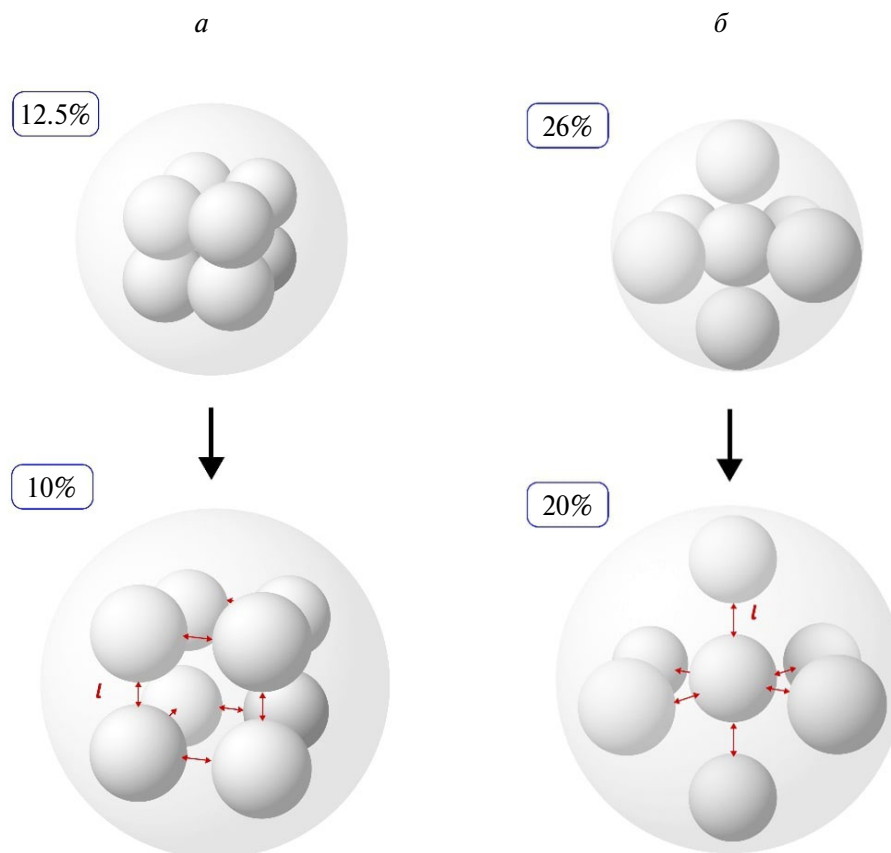


Рис. 3. Процесс понижения объемной концентрации ϕ путем увеличения расстояния между соседними гранулами l для четных (а) и нечетных (б) систем.

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \omega_{it}, \quad (6)$$

где $\dots_t$ — означает усреднение по всем шагам моделирования, а $\omega_i = \angle(\vec{m}_i, \vec{H})$ — угол между магнитным моментом i -ой частицы и внешним магнитным полем $\vec{H}$.

АДАПТАЦИЯ ТЕОРИИ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ К ОПИСАНИЮ НАМАГНИЧЕННОСТИ МГЧ

Одной из целей данного исследования является проверка возможности адаптации теории, описывающей свойства сплошных сред для случая МГЧ с небольшим количеством гранул. Основой для сравнения с компьютерным моделированием послужит математическая модель статической намагниченности большого ансамбля неподвижных суперпарамагнитных наночастиц, расположенных в узлах простой кубической решетки [14].

В теории [14] предполагается, что образец имеет форму цилиндрической трубки, бесконечно вытянутой вдоль направления магнитного поля. Данная

форма используется для того, чтобы можно было избежать возникновения размагничивающих полей и считать внешнее поле $\vec{H}_{\text{ext}}$ равным магнитному полю внутри образца $\vec{H}_{\text{int}}$. Рассматриваемые в настоящей статье МГЧ имеют сферическую форму, поэтому в системе присутствуют эффекты размагничивания, учет которых осуществляется по формуле:

$$\vec{H}_{\text{ext}} = \vec{H}_{\text{int}} + \frac{1}{3} M(\vec{H}_{\text{int}}), \quad (7)$$

где коэффициент $\frac{1}{3}$ определяет размагничивающий фактор для сферических образцов.

Вторым важным этапом является адаптация методов статистической механики к анализу систем с малым количеством гранул. Статическая намагниченность модели, описанной в работе [14], вычисляется по формуле (8):

$$M = M_L - \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\Delta F}{N k_B T} \right), \quad (8)$$

где $M_L(\alpha) = L(\alpha) \equiv \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$ является намагниченностью Ланжевена, функция ΔF обозначает

вклад диполь-дипольных взаимодействий в свободную энергию Гельмгольца рассматриваемого образца. Предложенное в [12] аналитическое выражение для ΔF содержит второй вириальный коэффициент, определенный с точностью до третьей степени по параметру диполь-дипольного взаимодействия:

$$\frac{\Delta F}{Nk_B T} = -\frac{1}{2}(\lambda b_1 + \lambda^2 b_2 + \lambda^3 b_3), \quad (9)$$

$$b_1 = \frac{d^3}{(d+l)^3} 2L^2(\alpha) \gamma_{12},$$

$$b_2 = \frac{d^6}{(d+l)^6} \left(\frac{36}{35} L_3^2(\alpha) \gamma_{24} + \frac{2}{3} L_3(\alpha) \left(1 - \frac{L_3(\alpha)}{7} \right) \gamma_{22} + \frac{1}{3} \left(1 + \frac{L_3^2(\alpha)}{7} \right) \gamma_{20} \right),$$

$$b_3 = \frac{d^9}{(d+l)^9} \left(\frac{24}{77} \left(L^2(\alpha) - 10 \frac{L(\alpha) L_3(\alpha)}{\alpha} + 25 \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right) \gamma_{36} + \frac{72}{385} \left(2L^2(\alpha) - 9 \frac{L(\alpha) L_3(\alpha)}{\alpha} - 5 \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right) \gamma_{34} + \right. \\ \left. + \frac{4}{7} \left(L^2(\alpha) - \frac{L(\alpha) L_3(\alpha)}{\alpha} + \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right) \gamma_{32} + \frac{2}{105} \left(4L^2(\alpha) + 2 \frac{L(\alpha) L_3(\alpha)}{\alpha} - 5 \frac{L_3^2(\alpha)}{\alpha^2} \right) \gamma_{30} \right),$$

$$\gamma_{ab} = \sum_{i=2}^N \frac{1}{(r_{ii})^{3b}} P_a \left(\frac{z_{ii}}{r_{ii}} \right), \quad (10)$$

где P_a — полином Лежандра порядка a , z_{ii} является z -компонентой нормированного вектора $\vec{r}_{ii} = \vec{r}_{ii}/(d+l)$, $r_{ii} = |\vec{r}_{ii}|$, $L_3(\alpha) = 1 - 3L(\alpha)/\alpha$. В работе [14] при вычислении коэффициентов γ_{ab} суммирование проводилось по большому ансамблю суперпарамагнитных наночастиц ($N > 10^3$). В этом случае значения γ_{ab} были не чувствительны к увеличению количества суперпарамагнитных наночастиц в системе. Для определения значений r_{ii} и z_{ii} в (10) выбиралась произвольная суперпарамагнитная наночастица с номером 1, она фиксировалась в центре системы координат, после чего, r_{ii} и z_{ii} находились для всех частиц с номерами i , расположенных в узлах кубической решетки, расположенной внутри цилиндра. Поскольку рассматриваемый в [14] ансамбль суперпарамагнитных частиц содержал большое количество наночастиц, то значение γ_{ab} не зависело от выбора частицы, размещенной в центре системы координат.

Для рассматриваемых в настоящей работе МГЧ значения коэффициентов γ_{ab} сильно чувствительны

как к количеству гранул N , так и к выбору гранулы с номером 1 при определении r_{ii} и z_{ii} , поэтому формула (10) была модифицирована следующим образом:

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{(r_{ji})^{3b}} P_a \left(\frac{z_{ji}}{r_{ji}} \right). \quad (11)$$

На этапе формирования МГЧ определялись координаты каждой гранулы, поэтому значения r_{ji} и z_{ji} являются известными величинами для МГЧ любого типа.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ С КОМПЬЮТЕРНЫМ МОДЕЛИРОВАНИЕМ

Сравнение теории с данными компьютерного моделирования проводилось для случая сильного диполь-дипольного взаимодействия ($\lambda=3$) и высоких значений объемной концентрации образцов: 0.1 и 0.2 для четной и нечетной системы соответственно. На рис. 4 представлена намагниченность

МГЧ, определенная теоретически с использованием уравнений (9) и (11) (красная линия), и с помощью компьютерного моделирования (точки); синяя линия соответствует одночастичной теории Ланжевена $M_L(\alpha) = L(\alpha)$. Для всех представленных случаев намагниченность МГЧ лежит ниже кривой Ланжевена. Это объясняется формированием компенсирующих ориентационных структур магнитных моментов гранул, происходящим под влиянием диполь-дипольных взаимодействий. Ориентационные структуры со скомпенсированным магнитным моментом слабо реагируют на магнитное поле, что приводит к уменьшению намагниченности МГЧ. Особенности формирования ориентационных структур магнитных моментов для МГЧ, состоящих из 7 и 8 гранул, а также влияние ориентационной структуры на намагниченность МГЧ обсуждались в работе [17]. В слабых и умеренных полях увеличение числа гранул в четных МГЧ приводит к увеличению намагниченности, в то время как намагниченность нечетных МГЧ показывает немонотонную зависимость. Из рис. 4. видно, что рост числа гранул в частице приводит к повышению точности теории. Наилучшее согласование теории и моделирования наблюдается для случаев 123 (рис. 4в) и 136 (рис. 4е) частиц. Таким образом,

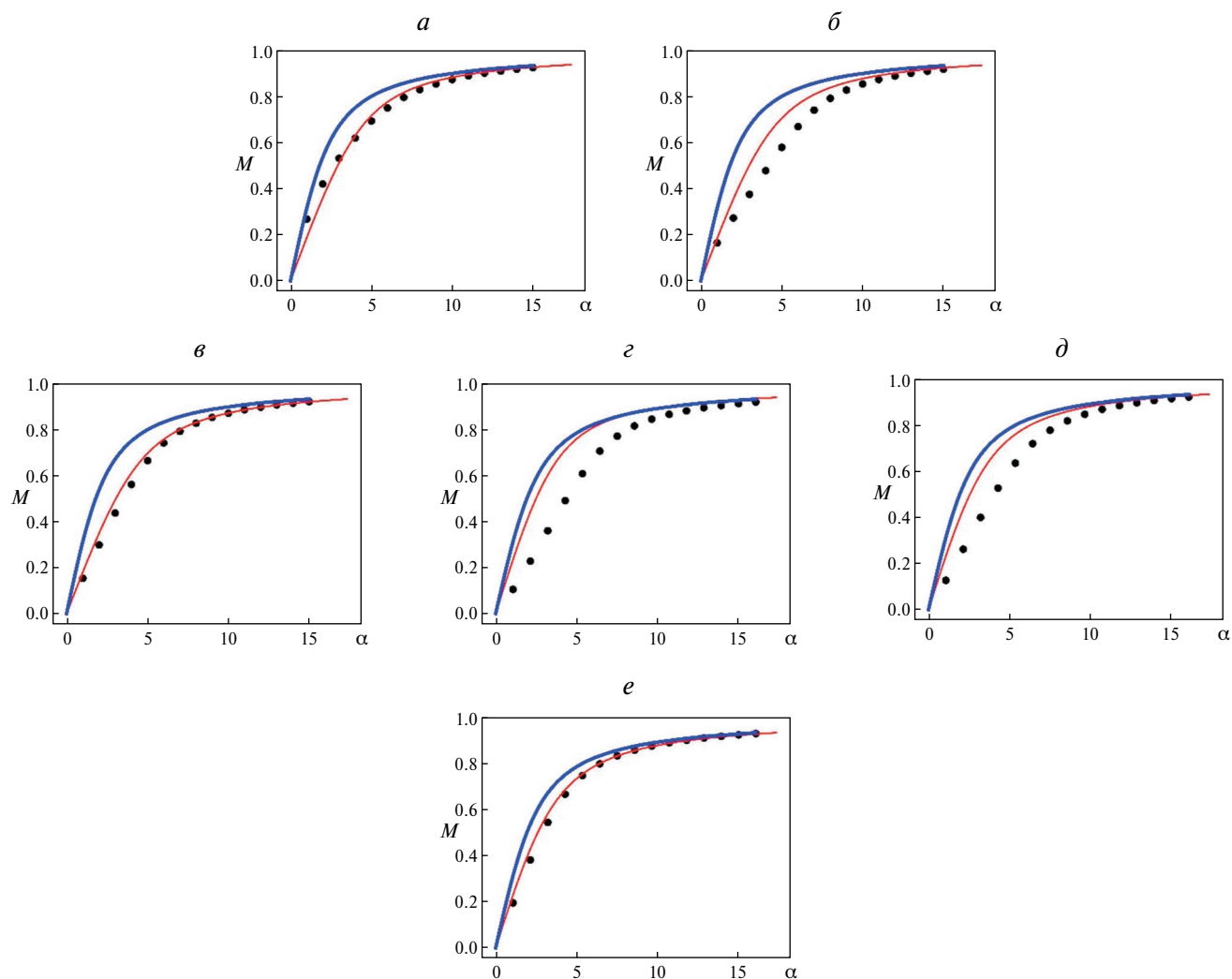


Рис. 4. Магнитный отклик системы M как функция, зависящая от величины внешнего магнитного поля α , для $\lambda=3$ при $\varphi = 0.1$ для четной системы (а–в) и $\varphi = 0.2$ для нечетной системы (г–е). Количество гранул N в рассматриваемых моделях равно 7(а), 33(б), 123(в), 8(г), 32(д) и 136(е) соответственно. Точками обозначены результаты компьютерного моделирования. Красная линия соответствует теоретическим данным (уравнения (9) и (11)), синяя линия соответствует одночастичной теории Ланжевена $M_L(\alpha) = L(\alpha)$.

теоретические подходы, основанные на приближении сплошных сред, могут качественно описывать свойства МГЧ с малым числом гранул, а для МГЧ, содержащих более 100 гранул, эти подходы могут успешно применяться для количественного прогнозирования свойств МГЧ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследован статический магнитный отклик МГЧ с различным числом гранул (от 7 до 136). Предполагается, что гранулы зафиксированы в узлах правильной кубической решетки, но их магнитные моменты свободно вращаются внутри гранул. Намагниченность МГЧ была рассчитана с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло и теоретически. Результаты

компьютерного моделирования показали, что намагниченность МГЧ чувствительна к числу гранул и не превосходит намагниченности, предсказанной одночастичной моделью Ланжевена. Аналитическая формула намагниченности обездвиженных суперпарамагнитных частиц, полученная в работе [14] в рамках аппроксимации сплошной среды, была адаптирована для расчета намагниченности МГЧ. Проведено сравнение адаптированной теории и результатов компьютерного моделирования для различного количества гранул в МГЧ. Показано, что теоретические результаты, основанные на принципах моделирования сплошной среды, могут успешно описывать свойства МГЧ, содержащих более 100 гранул.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р., Загорский Д.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 321; Doludenko I.M., Khairatdinova D.R., Zagorsky D.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 277.
2. Алехина Ю.А., Макарова Л.А., Наджарьян Т.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 882; Alekhina Y.A., Makarova L.A., Nadzharyan T.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 801.
3. Ivanov A.O., Ludwig F. // Phys. Rev. E. 2020. V. 102. Art. No. 32603.
4. Kratz H., Mohtashamdolatshahi A., Eberbeck D. et al. // Nanomaterials E. 2021. No. 11. P. 1532.
5. Dutz S., Clement J.H., Eberbeck D. et al. // JMMM E. 2009. V. 321. P. 1501.
6. Delgado A., Gallo-Cordova A., Diaz-Ufano C. et al. // J. Phys. Chem. E. 2023. V. 127. P. 4714.
7. Trisnanto S.B., Takemura Y. // J. Appl. Phys. E. 2021. V. 130. Art. No. 064302.
8. Laherisheth Z., Parekh K., Upadhyay R.V. // J. Nanofluids. E. 2018. No. 7. P. 292.
9. Green L.A., Thuy T.T., Mott D.M. et al. // RSC Advances E. 2014. No. 4. P. 1039.
10. Schaller V., Wahnstrom G., Sanz-Velasco A. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. Art. No. 092406.
11. Schaller V., Wahnstrom G., Sanz-Velasco A. et al. // JMMM E. 2009. V. 321. P. 1400.
12. Kuznetsov A.A. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. Art. No. 144418.
13. Kuznetsov A.A., Novak E.V., Pyanzina E.S., Kantorovich S.S. // J. Mol. Liquids. 2022. V. 359. Art. No. 119373.
14. Solovyova A.Y., Kuznetsov A.A., Elfimova E.A. // Physica A. 2020. V. 558. Art. No. 124923.
15. Бондарев А.В., Пахуева И.М., Ожерельев В.В., Батаронов И.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 924; Bondarev A.V., Pashueva I.M., Ozherelyev V.V., Bataronov I.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 841.
16. Муртазаев А.К., Ибаев З.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 930; Murtazaev A.K., Ibaev Z.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 847.
17. Solovyova A.Y., Sokolsky A.A., Ivanov A.O., Elfimova E.A. // Smart Mater. Struct. 2023. V. 32. Art. No. 115005.

Influence of the number of granules on the magnetization of multi-core particles

S. A. Sokolsky^{1, *}, A. Yu. Solovyova¹, E. A. Elfimova¹, A. O. Ivanov¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, 620000 Russia

*e-mail: sokolsky2304@gmail.com

We investigated the static magnetic response of the multi-core particles (MCP) with a different number of nanocores. The cases of the MCPs containing 7, 8, 32, 33, 123 and 136 granules are considered. Their position remains unchanged in the nodes of a regular cubic lattice, but the magnetic moments can freely rotate inside the cores. The magnetization of the MCPs is determined by computer simulation using the Monte Carlo method and theoretically.

Keywords: multi-core particle, static magnetization, magnetic moment, cubic lattice structure.