

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ АНСАМБЛЕЙ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2024 г. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Искакова, А. Ю. Мусихин*

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,

ул. Ленина, 51, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: Antoniusmagna@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Статья посвящена теоретическому исследованию динамического отклика на внешнее поле ансамблей ферромагнитных наночастиц, иммобилизованных в немагнитной среде. Основное внимание работы уделено анализу влияния магнитного взаимодействия частиц на комплексную магнитную восприимчивость композита и интенсивность выделения в нем тепла под действием переменного магнитного поля. Анализ показывает, что величина теплового эффекта немонотонно, с максимумом, зависит от параметра магнитодипольного взаимодействия частиц. Мы надеемся, что этот результат поможет понять физическую причину качественных противоречий между выводами различных исследований о влиянии межчастичных взаимодействий на компоненты комплексной восприимчивости нанодисперсных магнитных композитов и интенсивность генерирования в них тепла под действием переменного поля.

Ключевые слова: магнитная жидкость, динамическая восприимчивость, тепловой эффект, магнитная гипертермия

DOI: 10.31857/S0023291224060067, **EDN:** VLKGGI

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные нанодисперсные композиты (феррогели, эластомеры, биологические ткани с внедренными наночастицами) состоят из коллоидно-стабилизированных магнитных наночастиц, внедренных в немагнитную механически мягкую или жесткую среду. Эти многофункциональные материалы вызывают большой интерес благодаря богатому набору физических свойств, позволяющих использовать их в различных высоких технологиях. Например, как рабочие вещества миниатюрных высокочувствительных датчиков; экранов для селективного поглощения электромагнитного излучения; в медико-биологических приложениях [1–14].

Особенности динамического отклика магнитных нанодисперсных композитов на переменное магнитное поле являются одними из интересных, с общенаучной, а также важных, с практической точки зрения, характеристик этих композитов. Так, они определяют способность материалов к селективному поглощению электромагнитного излучения, а также их способность нагреваться под действием переменного магнитного поля. Как известно, разогрев магнитных наночастиц и содержащей их среды

используется в магнито-гипертермической терапии опухолевых, особенно онкологических заболеваний. Ключевой идеей этого метода является внедрение магнитных наночастиц в диагностированную опухолевую область, где они, благодаря специальным биоактивным покрытиям, захватываются больными клетками, после чего эта область помещается в переменное магнитное поле, создаваемое внешними электромагнитами. Магнитное поле разогревает частицы и, следовательно, захватившие их опухолевые клетки. Если температура такой клетки превышает пороговое значение, обычно оцениваемое как 42°C, белок в ней денатурирует, и она погибает. Помимо прямого воздействия на больные клетки, нагрев опухолевой области улучшает проницаемость в ней клеточных мембран и усиливает кровоток и оксигенацию в этой области, что повышает эффективность химической и радиационной терапии. Важно, что здоровые клетки остаются неповрежденными, примерно, до 52–55°C. Недавние обзоры по различным аспектам магнито-гипертермической терапии можно найти в [15–23]. В литературе отмечается, что преимуществами этого метода перед традиционными является его локальность и практическое отсутствие побочных явлений. Особенно хорошо он

себя зарекомендовал в сочетании с традиционными химическими и радиационными методами, которые после «тепловой атаки» на опухолевые клетки можно проводить в существенно более щадящем для пациента режиме. Отметим, что магнитоhipертермический метод терапии онкологических заболеваний одобрен в ряде стран (см., например, [16, 17, 20, 22]).

По-видимому, первая теория разогрева магнитной частицы внешним полем была предложена [24] на основе общего термодинамического подхода и феноменологического уравнения Дебая перемагничивания однодоменной частицы. Более детальный и общий анализ кинетики перемагничивания одиночных частиц был предложен в [25] на основе решения уравнения Фоккера-Планка для функции распределения (плотности вероятности) ориентации магнитного момента частицы. Однако приближение одиночных частиц оправдано только тогда, когда их концентрация в среде очень мала, и любым их взаимодействием можно пренебречь. Вместе с тем эксперименты показывают, что в биологических тканях магнитные наночастицы часто аккумулируются в определенных областях и образуют структуры, концентрация частиц в которых достаточно велика, и их взаимодействием пренебрегать нельзя (см., например, [26, 27]).

Вопрос о влиянии межчастичного взаимодействия на динамический отклик магнитных нанодисперсных композитов на внешнее поле является дискуссионным в литературе, причем в известных работах сделаны качественно разные выводы о характере этого влияния. Так, результаты [28–35] указывают на существенное усиление интенсивности тепловыделения благодаря взаимодействию частиц друг с другом, в то время как результаты [26, 36–38] демонстрируют ослабление теплового эффекта вследствие этого взаимодействия. Немонотонный, с максимумом, эффект межчастичного взаимодействия на минимую часть комплексной восприимчивости и, следовательно, интенсивность поглощения композитом магнитной энергии отмечался в работе [39].

Хорошо известно, что учет межчастичных взаимодействий является принципиальной проблемой теории конденсированного состояния вещества и композитных материалов. Возникающая многочастичная задача не может быть решена математически строго. Поэтому очень часто используются различные приближения, а также эвристические методы, имеющие интуитивный характер, точность которых не может быть проконтролирована. Кроме того, влияние межчастичных взаимодействий на динамику перемагничивания композита является комбинацией разнонаправленных факторов. На наш взгляд, качественное различие результатов отмеченных работ могло быть обусловлено различными приближениями и допущениями, используемыми в теоретических работах, а также различными условиями синтеза композитов и измерений в экспериментальных исследованиях.

Так, например, в работах [33–35] теоретический анализ проводился на основе математически последовательного метода парных взаимодействий, свободного от интуитивных «конструкций», однако был ограничен линейным приближением по параметру λ магнитного межчастичного взаимодействия (определенному ниже в уравнении (3)), что привело к выводу об увеличении интенсивности тепловыделения частицами благодаря их взаимодействию. Как показано в представленной работе, выход за рамки линейного приближения способен качественно изменить вывод о влиянии этого взаимодействия на компоненты комплексной восприимчивости композита и интенсивность выделения ими тепла.

Цель этой работы – теоретическое исследование влияния межчастичного взаимодействия на динамическую восприимчивость системы иммобилизованных однодоменных феррочастиц на основе математически регулярных методов, свободных от эвристических построений, способных качественно повлиять на окончательные результаты.

Структура работы следующая. В части 2 представлены основная физическая и математическая модель работы. В части 3 приведено и обсуждено уравнение кинетики перемагничивания частицы с учетом эффектов магнитного межчастичного взаимодействия. В части 4 обсуждается кинетика перемагничивания магнитно-взаимодействующих частиц и комплексная магнитная проницаемость рассматриваемого композита; в части 5 – интенсивность выделения тепла частицей под действием переменного магнитного поля. Основная часть математических преобразований, посвященных выводу кинетических уравнений для среднего вектора магнитного момента взаимодействующих наночастиц, а также компонент комплексной магнитной восприимчивости композита, вынесена в Приложения А и Б.

2. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Эксперименты показывают, что, будучи внедренными в биологические среды, магнитные наночастицы часто оказываются связанными с окружающей средой и практически иммобилизованными [40, 41]. Учитывая это, мы рассмотрим систему взаимодействующих полностью неподвижных однодоменных ферромагнитных частиц в немагнитной среде.

Для максимального упрощения математической стороны дела и для того, чтобы получить окончательные результаты в прозрачном виде, мы предположим, что оси легкого намагничивания частиц параллельны, а внешнее поле \mathbf{H} направлено вдоль этих осей и осциллирует по закону $H = H_0 \cos \omega t$. Физически такие системы могут быть синтезированы внедрением частиц в жидкую среду с последующей ее полимеризацией в постоянном достаточно сильном магнитном поле. Необходимо отметить, что

при магнитогипертермической терапии внедрение частиц в организм, как правило, осуществляется в отсутствие внешнего магнитного поля, однако полимеризация в поле может быть легко осуществлена в экспериментах *in vitro*.

Взаимодействие частиц друг с другом мы будем рассматривать в рамках известного парного приближения, учитывая взаимодействие только между двумя частицами. Мы также предположим однородное (газообразное) распределение частиц в несущей среде. Другими словами, мы будем предполагать отсутствие любых гетерогенных структур и агрегатов в рассматриваемой среде. Схематическое изображение двух взаимодействующих частиц и используемой в дальнейшем системы координат приведено на рис. 1.

Для максимального упрощения задачи и для того, чтобы сконцентрироваться на ее принципиальных моментах, мы рассматриваем частицы как одинаковые сферы с магнитными моментами $\mathbf{m}_i = \mu_i m (\boldsymbol{\mu}_i | = 1; i = 1, 2)$ и диаметром d_p соответственно; объемную концентрацию частиц в системе обозначим Φ . Опыт показывает, что обычно парное приближение и предположение о пространственно однородном расположении частиц оправданы, когда объемная концентрация находится в пределах нескольких процентов (вплоть до десяти процентов), а энергия магнитного взаимодействия частиц не превосходит несколько единиц тепловой энергии kT . Мы будем предполагать выполнение этих условий.

Обозначим $\theta_{1,2}$ и $\varphi_{1,2}$ полярные (показанные на рис. 1) и азимутальные (не показанные) углы отклонения единичных векторов $\boldsymbol{\mu}_{1,2} = \mathbf{m}_{1,2} / m$ от осей легкого намагничивания частиц, т.е. от направления поля \mathbf{H} . Безразмерная (приведенная к kT) энергия пары частиц может быть представлена в виде:

$$u = u_\sigma + u_{dd} + u_h. \quad (1)$$

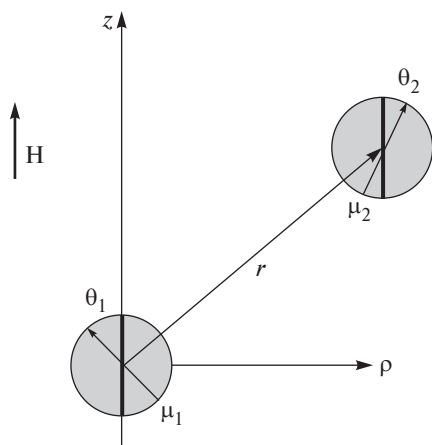


Рис. 1. Иллюстрация двух взаимодействующих магнитных частиц и используемой системы координат. Толстые вертикальные линии – оси легкого намагничивания частиц; $\boldsymbol{\mu}_{1,2}$ – единичные вектора, направленные вдоль магнитных моментов частиц.

Здесь

$$u_\sigma = -\sigma (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2), \quad \sigma = \frac{K v_p}{kT} \quad (2)$$

является безразмерной энергией магнитной анизотропии частиц; K – параметр анизотропии в объеме частицы; $v_p = \pi d_p^3 / 6$ – объем частицы.

Потенциал

$$u_{dd} = -\lambda \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}) - r^2 (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2)}{r^5}, \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi d_p^3 kT}$$

является безразмерной энергией диполь-дипольного взаимодействия частиц; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; \mathbf{r} – безразмерный относительно диаметра d_p частицы радиус-вектор, соединяющий центры частиц; λ – безразмерный параметр магнитного межчастичного взаимодействия, упоминаемый во Введении.

Потенциал

$$u_h = -h (\cos \theta_1 + \cos \theta_2), \quad h = \mu_0 \frac{mH}{kT}, \quad (4)$$

безразмерная энергия Зеемана взаимодействия обеих частиц с полем H . Параметр Ланжевена h может рассматриваться как безразмерное магнитное поле.

Необходимо отметить, что при синтезе феррожидкостей для предотвращения необратимой агломерации частиц их поверхности покрывают специальными слоями, экранирующими коллоидные силы притяжения между ними. Кроме того, как правило, на поверхности ферромагнитной наночастицы из-за структурных дефектов, образуются слои с пониженной, часто – нулевой намагниченностью. Поэтому диаметры магнитного ядра частицы, ее твердой части и частицы с экранирующими слоями, вообще говоря, различаются. Здесь ради максимального упрощения математических соотношений мы не учитываем различий. Их учет приведет к простой перенормировке параметров h и λ .

Введем нормализованную на единицу плотность вероятности $W(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2)$ данной ориентации магнитных моментов частиц. Эта функция может быть определена как решение уравнения Фоккера-Планка:

$$2\tau_D \frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{1}{\sin \theta_1} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} \sin \theta_1 j_{\theta 1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_1} j_{\varphi 1} \right) - \frac{1}{\sin \theta_2} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_2} \sin \theta_2 j_{\theta 2} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} j_{\varphi 2} \right), \quad (5)$$

где

$$j_{\theta_i} = -\left(W \frac{\partial u}{\partial \theta_i} + \frac{\partial W}{\partial \theta_i}\right),$$

$$j_{\varphi_i} = -\frac{1}{\sin \theta_i} \left(W \frac{\partial u}{\partial \varphi_i} + \frac{\partial W}{\partial \varphi_i}\right), \quad i=1, 2. \quad (6)$$

Здесь $j_{1,2}(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2)$ – безразмерные плотности потока вероятности ориентаций моментов соответствующих частиц на рис. 1; τ_D – характерное время вращательной диффузии момента частицы, определяемое ее внутренней кристаллографической структурой. По порядку величины она совпадает со временем релаксации функции W к ее равновесному виду внутри ямы потенциала u . Например, для магнетита $\tau_D \sim 10^{-9}$ с [42]. Отметим, что соотношения (1, 2) не включают гиромагнитных членов, фигурирующих в классическом уравнении Ландау-Лифшица динамики магнитного момента ферромагнитной частицы. Оценки показывают, что эти члены становятся существенными, только когда частота поля достигает нескольких гигагерц и выше. Однако многие высокотехнологические приложения нанодисперсных магнитных композитов (например, медико-биологические) имеют ограничения по частотам намного ниже гигагерцового диапазона. Поэтому здесь гиромагнитные члены мы не учитываем.

Уравнения (5, 6) при произвольных значениях параметров σ , λ и h представляют собой очень сложную математическую задачу, решение которой вряд ли может быть найдено в аналитической компактной форме. Здесь мы ограничимся анализом ситуации, когда выполняются неравенства:

$$\sigma \gg 1; \quad \sigma \gg \lambda > h; \quad h < 1. \quad (7)$$

Физические характеристики магнетитовых наночастиц, типичных для многих практических приложений, приведены, например, в таблицах книги [42]. В частности, параметр объемной магнитной анизотропии магнетитовой частицы $K \approx 14$ кДж/м³; ее намагниченность насыщения $M_p = m / v_p \approx 450$ кА/м. Используя эти данные, мы можем получить оценку $\sigma \approx 1.3\lambda$, из которой следует, что параметры σ и λ для магнетита имеют близкие значения. Однако очень часто структурные дефекты на поверхностях магнитных наночастиц приводят к особой их поверхностной магнитной анизотропии. Поверхностный вклад в общую магнитную анизотропию такой частицы может быть намного больше объемного вклада [43, 44]. Поэтому условие $\sigma \gg \lambda$ может выполняться для многих реальных ситуаций, даже если при учете только объемной анизотропии оценки приводят к выводу $\sigma \sim \lambda$.

В силу неравенств (7) минимумы энергии $u(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2)$ находятся вблизи ориентаций векторов $\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2$ вдоль осей легкого намагничивания частиц (т.е. вблизи $\theta_1 = 0; \pi$ и $\theta_2 = 0; \pi$), соответствующих минимумам потенциала анизотропии $u_\sigma(\theta_1, \theta_2)$. Легко можно

показать, что благодаря диполь-дипольному взаимодействию углы θ_i , соответствующие минимумам потенциала u , при выполнении неравенства $\sigma \gg \lambda$ отклоняются от $0, \pi$ на малые величины $\delta\theta_i \approx (3/2)(\lambda/\sigma)(z^2/r^5) \ll 1$. Здесь и далее z и ρ – цилиндрические координаты центра второй частицы, в системе координат с началом в центре первой (рис. 1). Очевидно, выполняется равенство $r^2 = z^2 + \rho^2$.

При значениях $\theta_i = 0; \pi$ обоих полярных углов безразмерная энергия пары частиц $u(\theta_1, \theta_2)$ имеет значения:

$$u(0, 0) = -2\sigma - \frac{\lambda}{r^5} (2z^2 - \rho^2) - 2h, \quad (8)$$

$$u(\pi, \pi) = -2\sigma - \frac{\lambda}{r^5} (2z^2 - \rho^2) + 2h,$$

$$u(0, \pi) = u(\pi, 0) = -2\sigma + \frac{\lambda}{r^5} (2z^2 - \rho^2).$$

При выполнении неравенств (7) перемагничивание пары частиц является температурно-активированным переходом магнитных моментов частиц между потенциальными ямами, содержащими точки $\theta_1 = \theta_2 = 0$ и $\theta_1 = \theta_2 = \pi$. Карта состояний пары частиц в плоскости (θ_1, θ_2) , разделенная на потенциальные «долины», содержащие локальные минимумы близкие к (8), приведена на рис. 2.

Вероятности нахождения системы в потенциальных долинах I–IV и соотношения, описывающие кинетику перехода между ними, представлены в Приложении А. Положения стрелок, иллюстрирующих потоки вероятностей между долинами качественно соответствует «координатам» минимумов

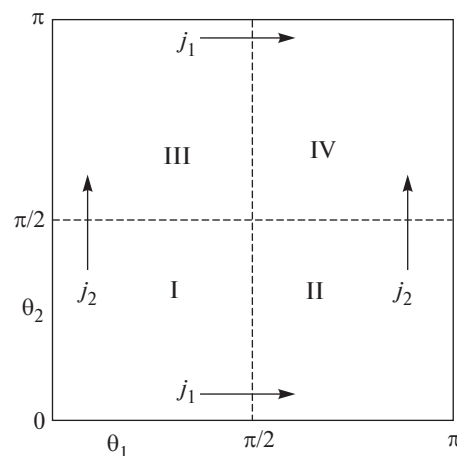


Рис. 2. Схематическая карта состояний пары частиц в плоскости (θ_1, θ_2) . Внутренние штриховые линии приближенно иллюстрируют барьеры между потенциальными «долинами» с локальными минимумами (8). На карте $j_{1,2}$ – плотности потоков вероятности перехода системы через потенциальные барьеры между потенциальными долинами. Стрелки иллюстрируют направления этих потоков.

потенциальных барьеров (см. подробнее Приложение А), где величина плотности потоков максимальна. Например, переход системы из долины I в долину II наиболее вероятен через область, близкую к точке с координатами $\theta_1 = \pi / 2; \theta_2 = 0$, соответствующую тому, что магнитный момент первой частицы перпендикулярен оси ее легкой намагниченности, в то время как момент второй частицы направлен вдоль оси этой частицы.

3. КИНЕТИКА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ЧАСТИЦ

Статистически среднее значение μ_h проекции единичного вектора μ_1 на направление поля \mathbf{H} , т.е. на ось Oz первой частицы на рис. 1, при заданных координатах z и r второй частицы может быть представлено в виде:

$$\mu_h = \mu_I + \mu_{II} + \mu_{III} + \mu_{IV}. \quad (9)$$

Здесь величины

$$\mu_I = \int_I \cos \theta_1 W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2, \quad (10)$$

$$\mu_{II} = \int_{II} \cos \theta_1 W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2,$$

$$\mu_{III} = \int_{III} \cos \theta_1 W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2,$$

$$\mu_{IV} = \int_{IV} \cos \theta_1 W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2$$

являются статистически средними компонентами вектора μ_1 в соответствующих потенциальных долинах. В рамках используемых приближений $\sigma \gg 1$; $\sigma > \lambda$; $h < 1$ вывод уравнений для величин $\mu_I, \mu_{II}, \mu_{III}, \mu_{IV}$, а также для μ_h дан в Приложении Б. Полученное уравнение для μ_h имеет вид:

$$\frac{\partial \mu_h}{\partial t} = \frac{1}{\tau(z, \rho)} [\mu_h^{eq}(z, \rho) - \mu_h], \quad (11)$$

$$\mu_h^{eq}(z, \rho) = \chi^{eq}(z, \rho) h,$$

$$\chi^{eq}(z, \rho) = \frac{2}{1 + \exp(u^0 - u^1)} = \frac{2}{1 + \exp(-2\lambda f_0(z, \rho))},$$

$$\frac{1}{\tau(z, \rho)} = \frac{1}{\tau_D \eta} q^0(z, \rho) \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \exp(u^0(z, \rho)).$$

В силу физического равноправия обеих частиц, это уравнение также справедливо и для второй частицы в паре, показанной на рис. 1.

Величина μ_h^{eq} является равновесным значением μ_h при заданных координатах z, ρ второй частицы (см. рис. 1); $\tau(z, \rho)$ – соответствующее время релаксации магнитного момента частицы. Используя обозначения (A20) и (B7) для η и q^0 , а также (B12) для u^0 , получаем:

$$\tau(z, \rho) \approx \tau_D \left(\frac{\pi}{\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\exp\left(\sigma + \lambda \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma}\right) f_0\right)}{\int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho}{r^5} \cos \varphi\right) d\varphi}. \quad (12)$$

4. КОМПЛЕКСНАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Пусть магнитное поле осциллирует по закону $h(t) = h_0 \exp(-i\omega t)$. Из уравнения (11) получаем соотношение для статистически среднего значения компоненты $\mu_h(z, \rho)$, при заданных координатах z, ρ , имеет вид:

$$\mu_h(z, \rho) = \chi(z, \rho) h; \quad (13)$$

$$\chi = \chi' + i\chi'';$$

$$\chi' = \chi^{eq} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}; \chi'' = \chi^{eq} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Величины $\chi^{eq}(z, \rho)$ и $\tau(z, \rho)$ определены в (11) и (12). Функция $\chi = \chi(z, \rho)$ является редуцированной комплексной восприимчивостью пары частиц при данных z, ρ ; χ' и χ'' – ее реальная и мнимая части. Напомним, что соотношения (11, 12) и, следовательно, (13) получены в линейном приближении по малому параметру Ланжевена h .

Соотношения (11), (12) для χ^{eq} и τ включают в себя реакцию первой частицы как на внешнее поле, так и на поле второй частицы. Для того чтобы разделить эти эффекты, введем величины χ_0^{eq} , τ_0 и χ_0 , соответствующие приближению одиночной частицы. Они могут быть получены из (11, 12), если положить $\lambda = 0$, т. е.:

$$\chi_0^{eq} = 1; \tau_0 = \tau_D \left(\frac{\pi}{\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\exp(\sigma)}{2\pi}, \quad (14)$$

$$\chi_0 = \chi_0' + i\chi_0'';$$

$$\chi_0' = \chi_0^{eq} \frac{1}{1 + (\omega\tau_0)^2}; \chi_0'' = \chi_0^{eq} \frac{\omega\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2}.$$

Разности $\chi'_{int} = \chi' - \chi_0'$ и $\chi''_{int} = \chi'' - \chi_0''$ соответствуют вкладу межчастичного взаимодействия

в редуцированную восприимчивость первой частицы на рис. 1.

Обозначим N – полное число частиц в композите с объемом V . В рамках парного приближения плотность вероятности для второй частицы находится в произвольной физически допустимой точке с радиус-вектором \mathbf{r} равна $n = N/V$.

Учитывая это, приходим к следующему соотношению для статистически средних (измеряемых) частей редуцированной комплексной восприимчивости:

$$\langle \chi' \rangle \geq \chi'_0 + nd_p^3 \int_{r>1} \chi'_{\text{int}} d^3 \mathbf{r}, \quad (15)$$

$$\langle \chi'' \rangle \geq \chi''_0 + nd_p^3 \int_{r>1} \chi''_{\text{int}} d^3 \mathbf{r}.$$

Условие $r > 1$ означает, что частицы не могут перекрываться; множитель d_p^3 появляется вследствие того, что вектор \mathbf{r} – безразмерный радиус-вектор, нормализованный на диаметр частицы d_p .

Величины χ'_{int} и χ''_{int} включают в себя функцию $f_0 = (2z^2 - \rho^2) / r^5$, которая очень медленно стремится к нулю при увеличении межчастичного расстояния r . В силу этого интегралы, подобные таковым в (15), при интегрировании по бесконечному объему сходятся условно – результат зависит от порядка интегрирования по координатам второй частицы (z и ρ в нашем случае) [45]. Физически корректный способ интегрирования был предложен в работе [46]. Основная идея этого подхода состоит в интегрировании по объему цилиндра, бесконечно вытянутого вдоль направления приложенного магнитного поля, т.е. вдоль оси Oz в выбранной системе координат. Размагничивающий фактор такого цилиндра равен нулю, поэтому поле \mathbf{H} внутри объема интегрирования совпадает со средним магнитным полем в веществе в месте нахождения рассматриваемой пары частиц. Математически это означает, что в (15) нужно вначале, при заданной координате ρ , проинтегрировать по всем допустимым (т.е. не допускающим перекрывания частиц) значениям z , а затем интегрировать по ρ . Подчеркнем, что этот порядок интегрирования принципиально важен, чтобы получить физически корректные результаты.

Таким образом, соотношение (15) может быть переписано в виде:

$$\langle \chi' \rangle \geq \chi'_0 + 12\Phi \left[2 \int_0^1 \left(\int_{\sqrt{1-\rho^2}}^{\infty} \chi''_{\text{int}} dz \right) \rho d\rho + \int_1^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \chi''_{\text{int}} dz \right) \rho d\rho \right], \quad (16)$$

$$\langle \chi'' \rangle = \chi''_0 + 12\Phi \left[2 \int_0^1 \left(\int_{\sqrt{1-\rho^2}}^{\infty} \chi''_{\text{int}} dz \right) \rho d\rho + \int_1^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \chi''_{\text{int}} dz \right) \rho d\rho \right],$$

где $\Phi = \pi d_p^3 / 6$ – объемная концентрация частиц.

Некоторые результаты расчетов реальной $\langle \chi' \rangle$ и мнимой $\langle \chi'' \rangle$ частей редуцированной комплексной восприимчивости композита приведены на рис. 3.

Сдвиг влево максимума графика мнимой части $\langle \chi'' \rangle(\omega)$ при росте λ показывает, что эффективное время перемагничивания композита t_{eff} благодаря межчастичным взаимодействиям увеличивается. Отметим, что аналогичный сдвиг максимума мнимой части восприимчивости феррогеля в сторону боль-

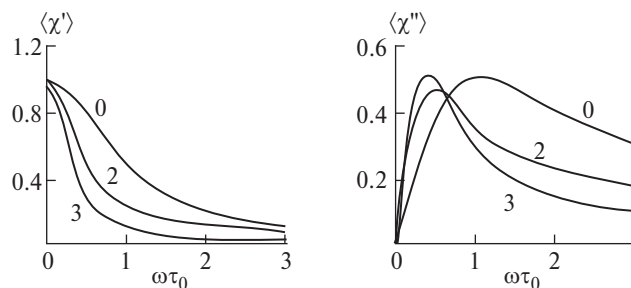


Рис. 3. Реальная $\langle \chi' \rangle$ и мнимая $\langle \chi'' \rangle$ части редуцированной комплексной восприимчивости композита как функции от частоты поля ω . Объемная концентрация частиц $\Phi = 0.05$; безразмерный параметр магнитной анизотропии частицы $\sigma = 10$. Цифры возле кривых – значения параметра λ ; кривая $\lambda = 0$ соответствует одиночным невзаимодействующим частицам.

ших времен релаксации намагниченности отмечался в теоретических работах [34, 35], выполненных в линейном по λ приближении, а также в компьютерном моделировании [47]. В полученных здесь соотношениях (16) линейное приближение по λ не предполагается, что оказывается важным для анализа влияния взаимодействия частиц на интенсивность выделения ими тепла под действием переменного магнитного поля.

5. ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕПЛА ЧАСТИЦАМИ

Следуя общим термодинамическим соображениям [24], в случае $h \ll 1$ интенсивность P выделения тепла одной частицей под действием переменного поля можно представить в виде:

$$P = \frac{kT}{2\tau_0} p; \quad p = \omega\tau_0 \langle \chi'' \rangle h_0^2. \quad (17)$$

Здесь p – безразмерная интенсивность тепловыделения. Некоторые результаты расчетов p показаны на рис. 4.

Некоторые результаты расчетов функции $p(\lambda)$ показаны на рис. 5.

Если межчастичное взаимодействие слабое и выполняется неравенство $\lambda < 1$, в линейном приближении по λ из (17) получаем:

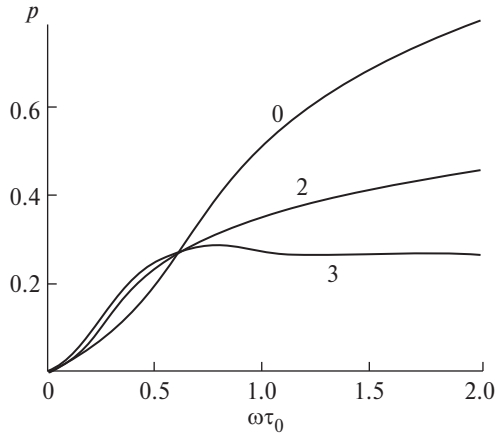


Рис. 4. То же, что на рис. 3 для безразмерной интенсивности p выделения тепла частиц.

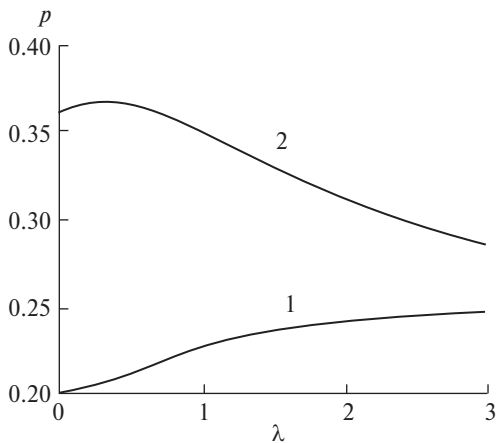


Рис. 5. Безразмерная интенсивность диссипации энергии p как функция параметра λ магнитного взаимодействия частиц. Цифры у кривых 1 и 2 соответствуют $\omega\tau_0 = 0.5$ и 0.75 соответственно. $\Phi = 0.05; \sigma = 10$.

$$\langle \chi' \rangle \geq \chi_0'' \left[1 + 0.97\Phi\lambda \frac{1 - (\omega\tau_0)^2}{1 + (\omega\tau_0)^2} \right], \quad (18)$$

$$\langle \chi'' \rangle \geq \chi_0'' \left[1 + 1.94\Phi\lambda \frac{1}{1 + (\omega\tau_0)^2} \right].$$

Соотношения (18) показывают, что вследствие межчастичного взаимодействия перемагничивание композита не подчиняется классическому закону Дебая. Этот вывод совпадает с выводами, следующими из результатов [33–35].

Подставляя (18) в (17), получаем выражение для безразмерного параметра p интенсивности поглощения энергии в линейном по λ приближении. Видно, что p растет с λ ; этот результат также совпадает с выводами [33–35], основанными на линейном по λ анализе кинетики перемагничивания ферромагнитных наночастиц. Однако результаты, представленные

на рис. 4, 5, показывают, что увеличение λ и усиление роли нелинейных эффектов может привести к немонотонной (наблюдавшейся, например, в [39]) зависимости p от величины межчастичного взаимодействия. Физическая причина немонотонной зависимости p от λ состоит в немонотонной, с максимумом, зависимости p от эффективного времени релаксации t_{eff} магнитного момента частицы и в монотонном росте t_{eff} (рис. 3), а также равновесной восприимчивости $\langle \chi^{\text{eq}} \rangle$ от λ . Поэтому при малых λ оба фактора (рост t_{eff} и $\langle \chi^{\text{eq}} \rangle$ с λ) приводят к росту p ; при относительно больших λ время t_{eff} становится большим, соответствующим убывающей части зависимости p от t_{eff} , что означает уменьшение p при увеличении λ .

Мы полагаем, что полученные результаты позволяют хотя бы на принципиальном уровне понять физические причины качественно различных выводов, сделанных в разных работах о влиянии межчастичного взаимодействия на интенсивность выделения тепла в системах магнитных наночастиц. Необходимо подчеркнуть, что результаты, представленные на рис. 3–5, получены в предположении о выполнении сильного неравенства $\lambda \ll \sigma$ и справедливы именно в рамках этого неравенства. Более того, как известно, при достаточно больших λ однородное состояние магнитных жидкостей оказывается неустойчивым и частицы образуют различные гетерогенные структуры. Это структурирование должно происходить и при синтезе рассматриваемых здесь композитов, когда они находятся в жидком состоянии, предшествующем их полимеризации (или иному способу отвердевания). Влияние таких гетерогенных структур на тепловыделение в магнитных композитах требует отдельного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты теоретического исследования влияния межчастичного магнитного взаимодействия на компоненты комплексной восприимчивости и интенсивность генерации тепла в композитных материалах, состоящих из однодоменных ферромагнитных наночастиц, иммобилизованных в немагнитной среде. Предполагается высокая магнитная анизотропия частиц; переориентация магнитных моментов частиц происходит как термически активированный переход момента через высокий потенциальный барьер магнитной анизотропии. Анализ выполнен в рамках математически регулярного приближения парного взаимодействия в сочетании с теорией Крамерса диффузии частицы через высокий потенциальный барьер.

Наши результаты показывают, что межчастичные взаимодействия усиливают генерацию тепла под действием переменного поля, когда параметр магнитодипольного взаимодействия частиц λ и частота ω поля достаточно малы. При увеличении ω

возникает немонотонная, с максимумом, зависимость интенсивности тепловыделения p от λ . Мы считаем, что этот результат позволяет понять природу качественных противоречий между результатами различных работ по влиянию взаимодействия частиц на комплексную магнитную восприимчивость и интенсивность генерирования тепла в нанодисперсных магнитных композитах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом Министерства науки и образования РФ, проект FEUZ 2023-0020.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы не имеют конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boczowska A., Awietjan S.F.* Tuning active magnetorheological elastomers for damping applications // *Materials Science Forum*. 2010. V. 766. P. 636–637. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.766>
2. *Lopez-Lopez M. T., Scionti G., Oliveira A.C. et al.* Generation and characterization of novel magnetic field-responsive biomaterials // *PLOS ONE*. 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0133878>
3. *ira N., Dhagat P., Davidson J. R.* A review of magnetic elastomers and their role in soft robotics // *Front. Robot. AI*. 2020. V. 7. P. 588391. <https://doi.org/10.3389/frobt.2020.588391>
4. *Kurlyandskaya G. V., Blyakhman F. A., Makarova E. B. et al.* Functional magnetic ferrogels: From biosensors to regenerative medicine // *AIP Advances*. 2020. V. 10. P. 125128. <https://doi.org/10.1063/9.0000021>
5. *Rajan A., Sahu N.* Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy // *J. Nanopart. Res.* 2020. V. 22. P. 319. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>
6. *Vilas-Boas V et al.* Magnetic hyperthermia for cancer treatment: main parameters affecting the outcome of *in vitro* and *in vivo* studies // *Molecules*. 2020. V. 25. № 12. P. 2874. <https://doi.org/10.3390/molecules25122874>
7. *Lingbing Li.* Multifunctional hybrid nanogels for medicine. *Handbook of materials for nanomedicine*. 2020.
8. *Chung H-J., Parsons A., Zheng L.* Magnetically controlled soft robotics utilizing elastomers and gels in actuation: A review // *Adv. Intell. Syst.* 2021. V.3. P. 2000186. <https://doi.org/10.1002/aisy.202000186>
9. *Kaewruethai T., Laomeephol C., Pan Y., Luckanagul J.* Multifunctional polymeric nanogels for biomedical applications // *Gels*. 2021. V. 7. P. 228. <https://doi.org/10.3390/gels7040228>
10. *Sung B., Kim M-H., Abelmann L.* Magnetic microgels and nanogels: Physical mechanisms and biomedical applications // *Bioeng. Transl. Med.* 2021. V. 6. P. e10190. <https://doi.org/10.1002/btm2.10190>
11. *M. Imran M., A. M. Affandi., M. M. Alam. et al.* Advanced biomedical applications of iron oxide nanostructures based ferrofluids // *Nanotechnology*. 2021. V. 32. P. 422001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac137a>
12. *Naghdhi M. et al.* Magnetic nanocomposites for biomedical applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022. V. 308. P. 102771. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102771>
13. *Socoliuc V., Avdeev M. V., Kuncser V. et al.* Ferrofluids and bio-ferrofluids: looking back and stepping forward // *Nanoscale*. 2022. V. 14. P. 4786–4886. <https://doi.org/10.1039/D1NR05841J>
14. *Montiel Schneider M. G., Martín M. J., Otarola J. et al.* Biomedical applications of iron oxide nanoparticles: current insights progress and perspectives // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. P. 204. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010204>
15. *X. Liu et al.* Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy // *Theranostics*. 2020. V. 10. № 8. P. 3793–3815. <https://doi.org/10.7150/thno.40805>
16. *Rajan A., Sahu N.K.* Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy // *J. Nanoparticle Research*. 2020. V. 22. P. 319. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>
17. *H.Rodrigues et al.* *In vivo* magnetic nanoparticle hyperthermia: a review on preclinical studies, low-field nanoheaters, noninvasive thermometry and computer simulations for treatment planning // *Int. Journal of Hyperthermia*. 2020. V. 37. P. 76. <https://doi.org/10.1080/02656736.2020.1800831>
18. *Ehsani A., Maha R. S., Shaygan S. et al.* A review of the treatment of bone tumours by hyperthermia using magnetic nanoparticles // *J. Nanoanalysis*. 2022. V. 9. P. 206. <https://doi.org/10.22034/jna.2022.1944876.1278>
19. *Sedighi O., Alaghmandfard A., Montazerian M. et al.* A critical review of bioceramics for magnetic hyperthermia // *J. American Ceramic Society*. 2022. V. 105. P. 1723. <https://doi.org/10.1111/jace.17861>

20. *Peiravi M., Eslami H., Ansari M. et al.* Magnetic hyperthermia: potentials and limitations // *J. Indian Chem. Society.* 2022. V. 99. P. 100269. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100269>
21. *Farzanegan Z., Tahmasbi M.* Pelvis received dose measurement for trauma patients in multi-field radiographic examinations: A TLD dosimetry study // *Proceedings of the ISSSD.* 2022. V. 1. P. 12.
22. *Włodarczyk A., Gorgon S., Radon A., Bajdak-Rusinek K.* Magnetite nanoparticles in magnetic hyperthermia and cancer therapies: Challenges and Perspectives // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 1807. <https://doi.org/10.3390/nano12111807>
23. *Peeters H., E. M. van Zwol, Brancato L. et al.* Systematic review of the registered clinical trials for oncological hyperthermia treatment // *Int. Journal of Hyperthermia.* 2022. V. 39. № 1. P. 806–812. <https://doi.org/10.1080/02656736.2022.2076292>
24. *Rosensweig R.E.* Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // *J. Magn. Magn. Materials.* 2002. V. 252. P. 370–374. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0)
25. *Poperechny I. S., Raikher Yu. L., Stepanov V. I.* Dynamic magnetic hysteresis in single-domain particles with uniaxial anisotropy // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 174423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.174423>
26. *Guibert C., Dupuis V., Peyre V. et al.* Hyperthermia of magnetic nanoparticles: An experimental study of the role of aggregation // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 28148–28154. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07796>
27. *Bealle G., Corato R. Di, Kolosnjaj-Tabi J. et al.* Ultra-magnetic liposomes for MR imaging, targeting, and hyperthermia // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 11834–11842. <https://doi.org/10.1021/la3024716>
28. *Dennis C. L., Jackson A. J., Borchers J. A. et al.* The influence of collective behavior on the magnetic and heating properties of iron oxide nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 07A319. <https://doi.org/10.1063/1.2837647>
29. *Mehdaoui B., Tan R. P., Meffre A. et al.* Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to dipolar interactions in low-anisotropy magnetic nanoparticles: Theoretical and experimental results // *Physical Review B.* 2013. V. 87. P. 174419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.174419>
30. *Valdés D. P., Lima E. Jr., Zysler R. D. et al.* Modeling the magnetic-hyperthermia response of linear chains of nanoparticles with low anisotropy: A key to improving specific power absorption // *Phys. Rev. Appl.* 2020. V. 14. № 1. P. 014023. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.014023>
31. *Anand M.* Hysteresis in a linear chain of magnetic nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. № 2. P. 023903. <https://doi.org/10.1063/5.0010217>
32. *Gontijo R.G., Guimarães A.B.* Langevin dynamic simulations of magnetic hyperthermia in rotating fields // *J. Magn. and Magn. Materials.* 2023. V. 565. P. 1701717. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170171>
33. *Zubarev A. Yu.* Magnetic hyperthermia in a system of immobilized magnetically interacting particles // *Phys. Rev. E.* 2019. V. 99. P. 062609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.062609>
34. *Zubarev A. Yu., Iskakova L. Yu.* Dynamic susceptibility of ferrogels. Effect of interparticle interaction // *J. Magn. Magn. Materials.* 2023. V. 587. P. 171247. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171247>
35. *Ambarov A. V., Zverev V. S., Elfimova E. A.* Numerical modeling of the magnetic response of interacting superparamagnetic particles to an ac field with arbitrary amplitude // *J. Magn. and Magn. Materials.* 2020. V. 497. P. 166010. <https://doi.org/10.1088/1361-651X/abbfbb>
36. *Urtizberea A., Natividad E., Arizaga A. et al.* Specific absorption rates and magnetic properties of ferrofluids with interaction effects at low concentrations // *J. Phys. Chem C.* 2010. V. 114. P. 4916. <https://doi.org/10.1021/jp912076f>
37. *Gudoshnikov S. A., Liubimov B. Ya., Usov N. A.* Hysteresis losses in a dense superparamagnetic nanoparticle assembly // *AIP Advances.* 2012. V. 2. P. 012143. <https://doi.org/10.1063/1.3688084>
38. *Usov N., Serebryakova O., Tarasov V.* Interaction effects in assembly of magnetic nanoparticles // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. P. 489. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2263-x>
39. *Martinez-Boubeta K. et al.* Adjustable hyperthermia response of self-assembled ferromagnetic Fe-MgO core-shell nanoparticles by tuning dipole-dipole interactions // *Adv. Func. Mater.* 2012. V. 22. P. 3737. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200307>
40. *Périgo E. A., Hemrey G., Sandre O. et al.* Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2. P. 041302. <https://doi.org/10.1063/1.4935688>
41. *Dutz S., Kettering M., Hilger I. et al.* Magnetic multicore nanoparticles for hyperthermia—influence of particle immobilization in tumour tissue on magnetic properties // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. P. 265102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/26/265102>
42. *Odenbach S.* Magnetoviscous effect in ferrofluids. berlin-heidelberg: Springer-verlag. 2002.
43. *Lartigue L. et al.* Water-dispersible sugar-coated iron oxide nanoparticles. An evaluation of their

- relaxometric and magnetic hyperthermia properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 10459–10472. <https://doi.org/10.1021/ja111448t>
44. *Tong S., Quinto C. A., Zhang L. et al.* Size-dependent heating of magnetic. Iron oxide nanoparticles// *ACS Nano*. 2017. V. 11. P. 6808–6816. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01762>
45. *de Gennes P. G., Pincus P. A.* Pair correlations in a ferromagnetic colloid // *Physics Kondens. Materials*. 1970. V. 11. P. 189. <https://doi.org/10.1007/BF02422637>
46. *Buyevich Yu. A., Ivanov A. O.* Equilibrium properties of ferrocolloids // *Physica A*. 1992. V. 190. P. 276. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(92\)90037-Q](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90037-Q)
47. *Kalmykov Y. P., Titov S. V., Byrne D. J. et al.* Dipole-dipole and exchange interaction effects on the magnetization relaxation of two macrospins: compared // *J. Magn. Magn. Materials*. 2020. V. 507. P. 166814. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166814>
48. *Brown W. F.* Thermal fluctuations of a single-domain particle // *J. Phys. Rev.* 1963. V. 130. P. 1677. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.130.1677>

DYNAMIC SUSCEPTIBILITY OF ENSEMBLES OF IMMOBILIZED MAGNETIC NANOPARTICLES

A. Yu. Zubarev, L. Yu. Iskakova, A. Yu. Musikhin

The article deals with theoretical study of a dynamic response on the external field of ensembles of nano-sized ferromagnetic particles immobilized in a non-magnetic medium. Such systems can be magnetic gels and other magnetopolymer composites with a rigid enough matrix as well as many types of biologically tissues with embedded magnetic particles. The main attention of the work is focused on the analysis of the effect of magnetic interaction of particles on the complex magnetic susceptibility of the composite and the intensity of heat generation in it under the influence of an alternating magnetic field. The analysis shows that the value of the thermal effect non-monotonic, with the maximum, depends on the parameter of the magnetodipole interaction of the particles. We hope that this result helps to understand the physical cause of the qualitative contradictions between conclusions of various studies on the influence of the interparticulate interactions on the components of the magnetic susceptibility of the magnetic composite and intensity of the heat generation under the alternating field.

Keywords: magnetic fluid, dynamic susceptibility, thermal effect, magnetic hyperthermia

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Обсудим теперь переход пары моментов из долины I на рис. 2 в долину II. В первом приближении по отношению к малому отношению λ/σ точка минимума потенциального барьера, разделяющего эти долины, соответствует углам $\theta_1 = \pi/2$; $\theta_2 = 0$ с энергией

$$u_{bI} = u\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) = -\sigma - 3\lambda \frac{\rho z}{r^5} \cos \varphi_1 - h. \quad (A1)$$

Нижний индекс b означает “барьер”. Отметим, что в силу симметрии минимальная энергия барьера, разделяющего долины I и III, равна (A1) с заменой угла φ_1 на φ_2 .

Минимум потенциального барьера между долинами II и IV в том же приближении соответствует углам $\theta_1 = \pi$; $\theta_2 = \pi/2$ и равен

$$u_{bII} = u\left(\pi, \frac{\pi}{2}\right) = -\sigma + 3\lambda \frac{\rho z}{r^5} \cos \varphi_2 + h. \quad (A2)$$

То же для перехода из долины III в IV с заменой φ_2 на φ_1 .

Для дальнейшего удобно ввести вероятность:

$$P_I = \int_I W \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (A3)$$

того, что ориентации магнитных моментов частиц соответствуют потенциальной долине.

I. Интегрирование здесь идет по площади этой долины. Интегрируя обе части уравнения (5) по долине I, учитывая, что все физические величины периодичны по углам $\varphi_{1,2}$ с периодом 2π , получаем

$$\tau_D \frac{\partial P_I}{\partial t} = - \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\Theta \sin \theta_2 \sin \theta_{bI} j_{bI} d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2. \quad (A4)$$

Здесь j_{bI} – плотность потока вероятности J_{θ_1} через потенциальный барьер между долинами I и II; $\theta_{bI} = \theta_{bI}(\theta_2)$ – угол θ_1 , соответствующий барьеру между долинами; $\Theta \sim \pi/2$ – верхний предел угла θ_2 в области I. Его точное значение в дальнейшем не будет играть роли, потому мы его не определяем. Тот факт, что в силу симметрии, поток между долинами I и II равен потоку между I и III, здесь учтен.

Для того чтобы оценить интегралы в (A4), мы будем учитывать сильное неравенство $\sigma \gg 1$ и использовать идеи классической теории Крамерса диффузии частицы через высокий потенциальный барьер. Отметим, что для решения задачи о кинетике перемагничивания одиночной однодоменной частицы впервые эта теория была применена в работе [48]. Обзор работ, где идеи метода Крамерса использовались для описания перемагничивания

одиночной ферромагнитной частицы, можно найти в [25].

С этой целью мы перепишем первое соотношение в (6) для $i = 1$ следующим образом:

$$j_{\theta_1} e^u = -\frac{\partial}{\partial \theta_1} (e^u W) \quad (A5)$$

и проинтегрируем обе части (A5) по θ_1 от 0 до π :

$$\int_0^\pi j_{\theta_1}(\theta_1, \theta_2) e^{u(\theta_1, \theta_2)} d\theta_1 = - \left[e^{u(\pi, \theta_2)} W(\pi, \theta_2) - e^{u(0, \theta_2)} W(0, \theta_2) \right]. \quad (A6)$$

Потенциал $u(\theta_1, \theta_2)$, как функция от θ_1 , имеет острый максимум u_b при $\theta_1 = \theta_{b}(\theta_2)$, который приближенно удовлетворяет соотношению:

$$\sin \theta_{bI} \approx 1, \quad (A7)$$

$$\cos \theta_{bI} \approx -\frac{\lambda}{\sigma} f(\theta_2, \varphi_2, z, \rho),$$

$$f(\theta_2, \varphi_2, z, \rho) = \frac{1}{2r^5} \left[\frac{3z(z \cos \theta_2 + \rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2) - r^2 \cos \theta_2}{-r^2 \cos \theta_2} \right].$$

В первом приближении по малому отношению λ/σ потенциал $u_{bI}(\theta_2) = u(\theta_{bI}, \theta_2)$ может быть оценен так:

$$u_{bI} = -\sigma \cos^2 \theta_2 - \lambda \frac{(z \cos \theta_2 + \rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2) \rho \cos \varphi_1}{r^5} - \lambda \frac{\lambda}{\sigma} f \left[f - \frac{(2z^2 - \rho^2) \cos \theta_2 + 3z\rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2}{r^5} \right] - h \left(-\frac{\lambda}{\sigma} f + \cos \theta_2 \right). \quad (A8)$$

Здесь f – функция, определенная в (A7).

Используя стандартные соображения метода перевала, мы можем оценить интеграл в левой части (A6) следующим образом:

$$\int_0^\pi j_{\theta_1}(\theta_1, \theta_2) e^{u(\theta_1, \theta_2)} d\theta_1 \approx j_{bI} e^{u_b(\theta_2)} \sqrt{\frac{\pi}{\omega_I(\theta_2)}}, \quad (A9)$$

$$\omega_I(\theta_2) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_1^2} \Big|_{\theta_1 = \theta_{bI}} \approx \sigma.$$

Следуя идеям метода Крамерса, мы будем учитывать, что характерное время перехода через высокий потенциальный барьер много больше времени τ_D релаксации о состояния системы внутри

потенциальной ямы (долины) к равновесию. Поэтому мы можем считать, что между двумя переходами через барьер, состояние системы в каждой долине практически равновесно. Следовательно, функция распределения W внутри каждой ямы удовлетворяет соотношению Больцмана, и мы можем представить правую часть (A6) в виде

$$\begin{aligned} e^{u(\pi, \theta_2)} W(\pi, \theta_2) - e^{u(0, \theta_2)} W(0, \theta_2) \approx \\ e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(0, 0)} W(0, 0). \end{aligned} \quad (A10)$$

Напомним, что сейчас мы рассматриваем переход системы из долины I, содержащей точку $(\theta_1 = 0, \theta_2 = 0)$, в долину II с $(\theta_1 = \pi, \theta_2 = 0)$. Необходимо подчеркнуть, что равновесное состояние внутри потенциальной долины не означает равновесия между долинами.

Используя соотношения (A9) и (A10) в уравнении (A6), получаем:

$$j_{bI} \approx e^{-u_b(\theta_2)} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(0, 0)} W(0, 0) \right]. \quad (A11)$$

Подставляя (A11) в правую часть (A4), приходим к соотношению

$$\begin{aligned} \tau_D \frac{\partial P_I}{\partial t} = q_I \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(0, 0)} W(0, 0) \right], \quad (A12) \\ q_I = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\Theta \sin \theta_2 e^{-u_{bI}(\theta_2)} d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2. \end{aligned}$$

Приближенное равенство $\sin \theta_{bI} \approx 1$ здесь учтено.

Чтобы оценить параметр q_I , мы используем метод перевала. Учитывая неравенства (7), а также соотношения (A8), в рамках первого приближения по малому отношению λ / σ , справедливо равенство:

$$\begin{aligned} \exp(-u_{bI}) = \\ = \exp(\sigma \cos^2 \theta_2) \exp\left(\lambda \frac{(z \cos \theta_2 + \rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2) \rho \cos \varphi_1}{r^5} + \right. \\ \left. + \lambda \frac{\lambda}{\sigma} f \left[f - \frac{(2z^2 - \rho^2) \cos \theta_2 + 3z\rho \sin \theta_2 \cos \varphi_2}{r^5} \right] + \right. \\ \left. + h \left(-\frac{\lambda}{\sigma} f + \cos \theta_2 \right) \right). \end{aligned} \quad (A13)$$

Первая экспонента в правой части (A13) изменяется с θ_2 намного быстрее, чем вторая. Следовательно, используя стандартные соображения метода перевала, при вычислении интеграла по θ_2 в выражении для q_I мы можем положить $\theta_2 = 0$ во

второй экспоненте (A13). В результате в старшем приближении по λ / σ получаем:

$$\begin{aligned} q_I \approx 2\pi \exp(\psi_I) \int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho \cos \varphi_1}{r^5}\right) \times \\ \times d\varphi_1 \int_0^\Theta \sin \theta_2 \exp(\sigma \cos^2 \theta_2) d\theta_2, \quad (A14) \\ \psi_I = h - (\lambda + h) \frac{\lambda}{\sigma} f_0, \\ f_0 = f(0, 0, z, \rho) = \frac{2z^2 - \rho^2}{2r^5}. \end{aligned}$$

Поскольку функция $\sigma \cos^2 \theta_2$ имеет острый максимум при $\theta_2 = 0$, используя общие идеи метода перевала, интеграл по θ_2 можно оценить так:

$$\begin{aligned} \int_0^\Theta \sin \theta_2 \exp(\sigma \cos^2 \theta_2) d\theta_2 \approx \int_0^\Theta \exp(\sigma(1 - \theta_2^2)) d\theta_2 \approx \\ \approx \frac{1}{2\sigma} \exp(\sigma). \end{aligned}$$

Следовательно:

$$q_I \approx \frac{\pi}{\sigma} \exp(\psi_I) \exp(\sigma) \int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho \cos \varphi}{r^5}\right) d\varphi. \quad (A15)$$

Эта оценка q_I может быть использована в (A13). Нижний индекс I у угла φ здесь для краткости опущен.

Используя подобные рассуждения, приходим к следующему уравнению для вероятности P_{IV} того, что частица находится в долине IV:

$$\tau_D \frac{\partial P_{IV}}{\partial t} = q_{IV} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(\pi, \pi)} W(\pi, \pi) \right] \quad (A16)$$

$$q_{IV} \approx \frac{\pi}{\sigma} \exp(\psi_{IV}) \exp(\sigma) \int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho \cos \varphi}{r^5}\right) d\varphi,$$

$$\psi_{IV} = -h - (\lambda - h) \frac{\lambda}{\sigma} f_0.$$

Аналогично получаем уравнение для вероятности P_{II} того, что система находится в долине II:

$$\begin{aligned} \tau_D \frac{\partial P_{II}}{\partial t} = -\frac{1}{2} q_I \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(0, 0)} W(0, 0) \right] - \\ - \frac{1}{2} q_{IV} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi, 0)} W(\pi, 0) - e^{u(\pi, \pi)} W(\pi, \pi) \right]. \end{aligned} \quad (A15)$$

Отметим, что в силу симметрии выполняется условие $P_{III} = P_{II}$, где P_{III} – вероятность нахождения системы в долине III.

Обсудим теперь соотношение между вероятностью P_I и плотностью вероятности $W(0, 0)$.

Поскольку внутри потенциальной ямы распределение моментов практически равновесно, т. е. выполняется приближенное равенство:

$$e^{u(\theta_1, \theta_2)} W(\theta_1, \theta_2) \approx e^{u(0,0)} W(0,0)$$

мы можем переписать уравнение (A3) так:

$$P_I = W(0,0) \int_I \exp(u(0,0) - u(\theta_1, \theta_2)) \times \\ \times \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (\text{A18})$$

Экспонента в интеграле (A18) может быть представлена в виде:

$$\exp(u(0,0) - u(\theta_1, \theta_2)) = \\ = \exp\left(-\sigma(2 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2)\right) \\ \exp\left(\begin{matrix} u_{dd}(0,0) - u_{dd}(\theta_1, \theta_2) \\ -h(2 - \cos \theta_1 - \cos \theta_2) \end{matrix}\right), \quad (\text{A19})$$

где потенциал u_{dd} диполь-дипольного взаимодействия частиц определен в уравнении (3). В силу

неравенств (7) первая экспонента в (A19) имеет острый максимум при $\theta_1 = \theta_2 = 0$ и изменяется с увеличением θ_1, θ_2 гораздо быстрее, чем вторая экспонента. Используя стандартные соображения метода перевала, мы можем следующим образом оценить множители в (A18, A19):

$$\exp\left(-\sigma(2 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2)\right) \approx \exp\left(-\sigma\theta_1^2 - \sigma\theta_2^2\right), \\ \exp(u_{dd}(0,0) - u_{dd}(\theta_1, \theta_2)) \times \\ \times \exp(-h(2 - \cos \theta_1 - \cos \theta_2)) \approx 1,$$

$$\sin \theta_{1,2} \approx \theta_{1,2}$$

и расширить пределы интегрирования по θ_1, θ_2 от 0 до ∞ . В нулевом приближении по малому отношению λ / σ получаем:

$$P_I = W(0,0) \eta, \quad \eta = \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^2 \quad (\text{A20})$$

и, аналогично

$$P_{II} = W(0, \pi) \eta; P_{III} = W(\pi, 0) \eta; P_{IV} = W(\pi, \pi) \eta. \quad (\text{A21})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ
КИНЕТИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СРЕДНЕГО
МАГНИТНОГО МОМЕНТА ЧАСТИЦЫ В ПАРЕ

Для того чтобы оценить μ_I , можно использовать соображения, аналогичные использованным при выводе соотношений (A18–A20), а именно, приближение равновесного распределения по ориентациям моментов внутри потенциальной долины:

$$\mu_I = W(0,0) \int_1 \cos \theta_1 \Psi_1 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2, \quad (\text{Б1})$$

$$\Psi_1 = \exp\left(-\sigma\left(2 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2\right)\right) \exp\left(u_{\text{dd}}(0,0) - u_{\text{dd}}(\theta_1, \theta_2) - h(2 - \cos \theta_1 - \cos \theta_2)\right).$$

Учитывая сильные неравенства $\sigma \gg 1$ и $\lambda / \sigma \ll 1$, соотношение (Б1) в нулевом приближении по отношению λ / σ можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_I &\approx W(0,0) \left[2\pi \int_1 \exp\left(-\left(\sigma + \frac{h}{2}\right)\theta^2\right) \theta d\theta \right]^2 = \\ &= W(0,0) \left[\frac{\pi}{\sigma + \frac{h}{2}} \right]^2. \end{aligned} \quad (\text{Б2})$$

В линейном приближении по h отсюда получаем:

$$\mu_I = W(0,0) \eta \left(1 - \frac{1}{\sigma} h\right). \quad (\text{Б3})$$

Аналогично

$$\mu_{IV} = -W(\pi, \pi) \eta \left(1 + \frac{1}{\sigma} h\right), \quad (\text{Б4})$$

$$\mu_{II} = W(0, \pi) \eta, \quad \mu_{III} = -W(\pi, 0) \eta.$$

Следовательно, статистически среднее значение проекции вектора магнитного момента частицы на поле \mathbf{H} определяется суммой $\mu_h = \mu_I + \mu_{IV}$. Пренебрегая малым отношением h / σ , получаем:

$$\mu_h \approx (W(0,0) - W(\pi, \pi)) \eta. \quad (\text{Б5})$$

Для дальнейшего удобно также ввести разность

$$\delta \mu_h = \mu_I - \mu_{IV} \approx (W(0,0) + W(\pi, \pi)) \eta. \quad (\text{Б6})$$

Наша цель сейчас – вывести уравнение для кинетики изменения μ_h на основе уравнений (A12–A17) для вероятностей P_I, P_{IV} .

Учитывая уравнения (A12, A16) и (A21), в старшем приближении по малому отношению λ / σ получаем:

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial W(0,0)}{\partial t} &= \\ &= q_I \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi,0)} W(\pi,0) - e^{u(0,0)} W(0,0) \right], \end{aligned} \quad (\text{Б7})$$

$$\tau_D \eta \frac{\partial W(\pi, \pi)}{\partial t} = q_{IV} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u(\pi,0)} W(\pi,0) - e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) \right],$$

$$q_I = q^0 \left(1 + h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \right),$$

$$q_{IV} = q^0 \left(1 - h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \right),$$

$$q^0 = \frac{\pi}{\sigma} \exp(\sigma) \exp\left(\lambda \frac{\lambda}{\sigma} f_0\right) \int_0^{2\pi} \exp\left(\lambda \frac{z\rho}{r^5} \cos \varphi\right) d\varphi.$$

Эти уравнения могут быть переписаны в виде:

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) + W(\pi, \pi))}{\partial t} &= \\ &= q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[2e^{u(\pi,0)} W(\pi,0) - e^{u(0,0)} W(0,0) - e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) + \right. \\ &\left. + h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \left(e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) - e^{u(0,0)} W(0,0) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{Б8})$$

и

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) - W(\pi, \pi))}{\partial t} &= \\ &= q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[\left(e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) - e^{u(0,0)} W(0,0) \right) + \right. \\ &\left. + h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \left(2e^{u(\pi,0)} W(\pi,0) - e^{u(0,0)} W(0,0) - \right. \right. \\ &\left. \left. - e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{Б9})$$

Комбинируя условие нормировки

$P_I + P_{II} + P_{III} + P_{IV} = 1$ с (A21), получаем

$$W(\pi, 0) = \frac{1}{2\eta} - \frac{W(0,0) + W(\pi, \pi)}{2}.$$

Подставляя это соотношение в (38, 39), приходим к уравнениям:

$$\begin{aligned} \tau_D \eta \frac{\partial (W(0,0) + W(\pi, \pi))}{\partial t} &= \\ &= q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[\frac{1}{\eta} e^{u(\pi,0)} - \left(e^{u(\pi,0)} + e^{u(0,0)} \right) W(0,0) - \right. \\ &\left. - \left(e^{u(\pi,0)} + e^{u(\pi,\pi)} \right) W(\pi, \pi) + \right. \\ &\left. + h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \left(e^{u(\pi,\pi)} W(\pi, \pi) - e^{u(0,0)} W(0,0) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{Б10})$$

и

$$\begin{aligned} & \tau_D \eta \frac{\partial(W(0,0) - W(\pi, \pi))}{\partial t} = \\ & = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} [(e^{u(\pi, \pi)} W(\pi, \pi) - e^{u(0,0)} W(0,0)) + \\ & + h \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) \left(\frac{1}{\eta} e^{u(\pi,0)} - (e^{u(\pi,0)} + e^{u(0,0)}) W(0,0) - \right. \\ & \left. - (e^{u(\pi,0)} + e^{u(\pi, \pi)}) W(\pi, \pi) \right)]. \end{aligned} \quad (\text{Б11})$$

Представим потенциалы $u(0,0)$ и $u(\pi, \pi)$ в форме:

$$u(0,0) = u^0 - 2h; \quad u(\pi, \pi) = u^0 + 2h; \quad u(\pi, 0) = u^1 \quad (\text{Б12})$$

$$u^0 = -2\sigma - \lambda f_0; \quad u^1 = -2\sigma + \lambda f_0$$

В линейном приближении по h уравнения (Б10, Б1) могут быть переписаны в виде:

$$\begin{aligned} & \tau_D \eta \frac{\partial(W(0,0) + W(\pi, \pi))}{\partial t} = \\ & = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[\frac{1}{\eta} e^{u^1} - (e^{u^1} + e^{u^0}) (W(0,0) + W(\pi, \pi)) + \right. \\ & \left. + h \left(2 + \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (W(\pi, \pi) - W(0,0)) e^{u^0} \right] \end{aligned} \quad (\text{Б13})$$

и

$$\begin{aligned} & \tau_D \eta \frac{\partial(W(0,0) - W(\pi, \pi))}{\partial t} = \\ & = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} [(W(\pi, \pi) - W(0,0)) e^{u^0} + \\ & + h \left((1 - f_0) \frac{1}{\eta} e^{u^1} + \left(2e^{u^0} - \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (e^{u^1} + e^{u^0}) \right) \times \right. \\ & \left. \times (W(0,0) + W(\pi, \pi)) \right)]. \end{aligned} \quad (\text{Б14})$$

Используя соотношения (Б5, Б6) в (Б13, Б14), учитывая, что при малых h выполняется линейное соотношение $\mu_h \sim h$, уравнения (Б13, Б14) можно переписать в виде:

$$\tau_D \eta \frac{\partial \delta \mu}{\partial t} = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[e^{u^1} - (e^{u^1} + e^{u^0}) \delta \mu \right] \quad (\text{Б15})$$

и

$$\begin{aligned} & \tau_D \eta \frac{\partial \mu_h}{\partial t} = \\ & = q^0 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \left[h \left(\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) e^{u^1} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(2e^{u^0} - \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma} f_0 \right) (e^{u^1} + e^{u^0}) \right) \delta \mu \right) - e^{u^0} \mu_h \right]. \end{aligned} \quad (\text{Б16})$$

Уравнение (Б15) имеет стационарное решение

$$\delta \mu = \frac{e^{u^1}}{e^{u^1} + e^{u^0}}.$$

Подставляя его в (Б16), приходим к релаксационному уравнению (11) для μ_h .