

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УМЕРЕННО-КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А. Ю. Зубарев, А. В. Юшков*

*Уральский государственный университет
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 18 ноября 1997 г.

На основе статистического анализа получены выражения для динамической восприимчивости, времен релаксации намагниченности и эффективных реологических характеристик умеренно-концентрированного гомогенного ферроколлоида, состоящего из одинаковых сферических феррочастиц, взвешенных в ньютоновской жидкости. Предполагалось, что магнитный момент частицы постоянен по абсолютной величине и жестко вморожен в ее тело. Оценено влияние магнитодипольного и гидродинамического взаимодействий частиц на эффективные динамические свойства ферроколлоида.

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из центральных проблем физики магнитных жидкостей (ферроколлоидов) является установление связи между макроскопическими динамическими характеристиками, описывающими свойства коллоида в континуальном приближении, и параметрами, характеризующими его на микроуровне (размер, форма, свойства и концентрация частиц, свойства несущей жидкости и т. д.). Несмотря на большой накопленный материал (см., например, [1–6]), теория, позволяющая удовлетворительно описывать макроскопические динамические свойства феррожидкостей, до сих пор отсутствует. Это приводит к тому, что результаты многих экспериментов различными исследователями интерпретируются по-разному.

Существующие последовательные теоретические модели динамических свойств магнитных жидкостей посвящены предельно разбавленным системам, в которых можно полностью пренебречь межчастичными взаимодействиями (см., например, [7–9]). Между тем в различных ферроколлоидах такие взаимодействия играют важную, подчас определяющую роль. Они приводят не только к установлению корреляционных связей между частицами, но и к возникновению капельных [10–12], цепочечных [13–15] и других гетероагрегатов, способных радикально менять эффективные характеристики коллоида. Теоретически влияние цепочечных агрегатов на макроскопические свойства магнитных жидкостей исследовалось в [16–18]. Анализ макроскопических свойств магнитных жидкостей усложняется тем, что в экспериментах и на практике используются, в основном, полидисперсные ферроколлоиды. Так как частицам разных фракций присущ различный механизм релаксации магнитного момента (броуновский, неелевский и т. д.), а принцип аддитивности вклада фракций в общий отклик для систем с

* E-mail: andrey.zubarev@usu.ru

взаимодействием неприменим, результаты экспериментально получаемых свойств полидисперсных магнитных жидкостей трудно интерпретировать даже качественно.

В этих обстоятельствах представляется разумным теоретически и экспериментально подробно исследовать монодисперсные системы, для того чтобы по-отдельности проанализировать влияние различных факторов на макроскопические свойства плотных феррожидкостей. Нам представляется, что только такой путь может привести к созданию целостной картины поведения и свойств этих систем.

Цель работы — теоретическое изучение динамической восприимчивости и реологических характеристик умеренно-концентрированного ферроколлоида, состоящего из одинаковых сферических частиц с замороженными в их тела постоянными по абсолютной величине магнитными моментами. Мы пренебрегаем возможностью образования цепочечных, капельных и иных гетероагрегатов. Изучение вопроса об условиях их возникновения представляет собой отдельную самостоятельную задачу.

Попытки расчета динамических функций отклика плотных гомогенных ферроколлоидов предпринимались в [19, 20]. Однако в этих работах магнитодипольное взаимодействие частиц учитывалось в рамках теории самосогласованного поля Вейсса. Такая модель приводит к выводу о том, что взаимодействие частиц эффективно проявляется только после перехода ферроколлоида в ферромагнитную фазу. Однако ферромагнетизм не только в магнитных жидкостях, но и в других подобных им полярных системах экспериментально не обнаружен. Поэтому результаты [19, 20] требуют осторожного отношения.

В [21] при анализе кинетики перемагничивания гомогенных умеренно-концентрированных ферроколлоидов магнитное взаимодействие частиц учитывалось с помощью последовательной термодинамической теории возмущений (вариант приближений второго вириального коэффициента). Применимость этой теории для описания равновесных свойств феррожидкостей продемонстрирована в [22, 23]. Уравнение релаксации намагниченности выведено в [21] исходя из уравнения Фоккера–Планка для многочастичной функции распределения по положениям и ориентациям частиц. Для редукции этого уравнения был использован метод эффективного поля [7], высокая точность которого применительно к разбавленным ферроколлоидам продемонстрирована в численных экспериментах [24]. Однако в [21] проанализирована динамика изменения намагниченности только слабонеравновесных систем, что оставляет открытым вопрос о характере отклика магнитных жидкостей на быстро меняющиеся поля и об их реологических свойствах.

В предлагаемой работе исследуются динамический отклик умеренно-концентрированного ферроколлоида при произвольной степени неравновесности и реологические характеристики этой системы. Методически работа примыкает к [21], заодно исправляются допущенные там неточности.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим ферроколлоид объема V , состоящий из N одинаковых сферических частиц радиуса a . Абсолютная величина m магнитного момента \mathbf{m} частицы постоянна; момент заморожен в тело частицы (энергия магнитной анизотропии велика). Обозначим $\mathbf{e}_i = \mathbf{m}_i/m$ — единичный вектор, направленный вдоль момента i -ой частицы, \mathbf{r}_i — радиус-вектор ее центра.

Для того чтобы рассчитать макроскопические характеристики рассматриваемой системы, необходимо определить N -частичную функцию распределения $P_N(\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. В свою очередь P_N может быть найдена из решения соответствующего уравнения Фоккера–Планка, в котором должны учитываться магнитное и гидродинамическое взаимодействия частиц друг с другом. Присутствие в этом уравнении членов, соответствующих непотенциальным гидродинамическим межчастичным взаимодействиям, чрезвычайно усложняет математическую сторону исследования. Чтобы несколько упростить ее и получить результаты в обозримом виде, поддающемся физическому анализу, мы будем эффективно учитывать гидродинамические эффекты, не выписывая соответствующие члены в уравнении Фоккера–Планка явно, а используя в нем перенормированные коэффициенты диффузии частиц. Эти коэффициенты уже должны содержать в себе учет гидродинамических межчастичных взаимодействий. Подобный вариант модели эффективной среды неоднократно и с успехом использовался в теории макроскопических свойств суспензий и композитов.

Редуцированное таким образом уравнение Фоккера–Планка в системе координат, относительно которой средняя скорость \mathbf{u} коллоида как целого равна нулю, имеет вид

$$\frac{\partial P_N}{\partial t} = \sum_i \hat{\mathbf{i}}_i \left[\left(\frac{D_r}{T} \hat{\mathbf{i}}_i U - \boldsymbol{\Omega} \right) P_N \right] + \sum_i \nabla_i \left[\left(\frac{D_t}{T} \nabla_i U \right) P_N \right] + D_r \sum_i \hat{\mathbf{i}}_i^2 P_N + D_t \sum_i \nabla_i^2 P_N, \tag{1}$$

$$\hat{\mathbf{i}}_i = [\mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}_i}], \quad \nabla_i = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad U = -T \sum_i (\alpha \mathbf{e}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w_{ij},$$

$$\alpha = \frac{m\mathbf{H}}{T}, \quad \boldsymbol{\Omega} = \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{u}, \quad w_{ij} = m^2 \frac{(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j) r_{ij}^2 - 3(\mathbf{e}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{e}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}.$$

Здесь T — абсолютная температура в энергетических единицах, D_r и D_t — эффективные коэффициенты вращательной и трансляционной диффузии частиц, вычисленные с учетом их гидродинамического и стерического взаимодействий, U — полная потенциальная энергия системы частиц, w_{ij} — энергия диполь-дипольного взаимодействия i -ой и j -ой частиц. Суммирование в (1) ведется по номерам частиц. При решении (1) необходимо учитывать условие их неперекрываемости $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq 2a$.

Точно решить даже редуцированное уравнение Фоккера–Планка (1) не удастся. Здесь, как и в [21], воспользуемся приближением [7] эффективного поля, которое является вариантом метода пробных функций. В соответствии с [7] решение (1) ищем в виде функции, равновесной относительно эффективной потенциальной энергии U_e , которая отличается от U в (1) тем, что вместо истинного магнитного поля \mathbf{H} в U_e фигурирует эффективное поле \mathbf{H}_e , которое еще предстоит найти. Таким образом, постулируется справедливость уравнения

$$\sum_i \hat{\mathbf{i}}_i \left[\left(\frac{D_r}{T} \hat{\mathbf{i}}_i U_e \right) P_N \right] + \sum_i \nabla_i \left[\left(\frac{D_t}{T} \nabla_i U_e \right) P_N \right] + D_r \sum_i \hat{\mathbf{i}}_i^2 P_N + D_t \sum_i \nabla_i^2 P_N = 0, \tag{2}$$

$$U_e = -T \sum_i (\alpha_e \mathbf{e}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w_{ij}, \quad \alpha_e = \frac{m \mathbf{H}_e}{T}.$$

Вычитая (2) из (1), получаем

$$\frac{\partial P_N}{\partial t} = - \sum_i \hat{\mathbf{I}}_i \left[\left(\frac{D_r}{T} \hat{\mathbf{I}}_i [\delta \alpha \mathbf{e}_i] + \Omega \right) P_N \right], \quad (3)$$

$$\delta \alpha = \alpha_e - \alpha.$$

Пока все преобразования являются точными — просто вместо неизвестной функции P_N введена новая неизвестная α_e , связанная с P_N гиббсовским соотношением

$$P_N = Z^{-1} \exp\left(-\frac{U_e}{T}\right), \quad Z = \int \exp\left(-\frac{U_e}{T}\right) d\mathbf{e}_1 \dots d\mathbf{e}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (4)$$

Решающее приближение метода [7] состоит в допущении, что эффективное поле \mathbf{H}_e не зависит от векторов \mathbf{e}_i и \mathbf{r}_i , а его компоненты определяются из уравнения для первого момента вектора \mathbf{e}_1 . Очевидно, что после такого предположения уравнение (3) становится неэквивалентным (1), и определяемая из него функция P_N является некоторым приближением к истинной функции, удовлетворяющей (1). Как уже упоминалось, в [24, 25] продемонстрирована очень высокая точность такого приближения применительно к разбавленным ферроколлоидам. Отметим, что в [26, 27] аналогичные идеи успешно использовались при анализе динамических свойств полярных жидкокристаллических систем.

Как обычно в статистической физике, межчастичные взаимодействия не позволяют с помощью функции (4) точно вычислять средние значения величин. Далее будем считать коллоид слабо- или умеренно-концентрированным и использовать приближение второго вириального коэффициента. Мы уже отмечали, что адекватность этого приближения для описания равновесных свойств многих реальных ферроколлоидов продемонстрирована в [22, 23].

Для дальнейшего удобно вначале усреднить P_N по координатам частиц. Вводя функцию Майера $f_{ij} = \exp(-w_{ij}/T) - 1$ и усредняя (4) по всем \mathbf{r}_k , имеем

$$p_N = \int P_N \prod_k d\mathbf{r}_k = Z^{-1} \exp\left(\alpha_e \sum_i \mathbf{e}_i\right) \int \prod_{i>j} (1 + f_{ij}) \prod_k d\mathbf{r}_k. \quad (5)$$

Раскладывая (5) в ряд по степеням f_{ij} и ограничиваясь двумя первыми слагаемыми, после стандартных преобразований получаем

$$p_N = \left(\prod_k \varphi_k \right) \left(1 - \rho(N-1)G_e + \frac{1}{V} \sum_{i>j} Q_{ij} \right), \quad (6)$$

$$\rho = \frac{N}{V} v, \quad v = \frac{4}{3} \pi a^3,$$

$$\varphi_i = \varphi(\mathbf{e}_i) = \frac{1}{z_1} \exp(\alpha_e \mathbf{e}_i), \quad z_1 = \int \exp(\alpha_e \mathbf{e}) d\mathbf{e} = 4\pi \frac{\text{sh } \alpha_e}{\alpha_e},$$

$$Q_{ij} = \int_{r_{ij} > 2a} f_{ij} d\mathbf{r}_{ij}, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \quad G_e = \frac{1}{2v} \langle \varphi_1 \varphi_2 Q_{12} \rangle_{12},$$

$$\langle \dots \rangle_{i_1 \dots i_n} = \int \dots \prod_{k=1}^n d\mathbf{e}_{i_k}, \quad i_k = 1, \dots, N.$$

Здесь и далее ρ — объемная концентрация частиц.

При вычислении интеграла в выражении для Q_{ij} необходимо иметь в виду одну особенность — результат зависит от формы бесконечного объема, по которому проводится интегрирование. Корректный выбор этого объема предложен в [22]. К сожалению, сложный вид функции Майера не позволяет вычислять Q_{ij} аналитически. Здесь, как и в [22], ограничимся анализом систем, для которых w_{ij} невелика по сравнению с тепловой энергией системы. Отметим, что это допущение соответствует предположению об отсутствии в ферроколлоиде гетероагрегатов.

Раскладывая функцию Майера в ряд по степеням w_{ij} и ограничиваясь линейным приближением, с помощью метода [22] вычисления интеграла в Q_{ij} получаем

$$Q_{ij} = 8\gamma v \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j, \quad G(x) = 4\gamma L^2(x), \quad L(x) = \text{cth } x - 1/x, \quad (7)$$

$$G = G(\alpha), \quad G_e = G(\alpha_e), \quad \gamma = m^2/8a^3T.$$

Параметр γ характеризует отношение диполь-дипольного взаимодействия двух близко расположенных частиц к тепловой энергии системы.

Усредняя (3) по радиусам-векторам частиц, приходим к полностью аналогичному (3) уравнению с заменой P_N на p_N . Умножая получившееся уравнение на \mathbf{e}_1 и усредняя по всем \mathbf{e}_j , получаем

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} = -D_r \langle \mathbf{e}_1 \sum_i \hat{\mathbf{I}}_i \langle [\delta \alpha \mathbf{e}_i] p_N \rangle \rangle - \langle \mathbf{e}_1 \boldsymbol{\Omega} \sum_i \hat{\mathbf{I}}_i p_N \rangle, \quad (8)$$

$$\langle \dots \rangle = \langle \dots \rangle_{1\dots N}, \quad \boldsymbol{\mu} = \langle \mathbf{e}_1 p_N \rangle.$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}$ — среднее значение вектора \mathbf{e}_1 частицы. Очевидно, намагниченность коллоида

$$\mathbf{M} = mn\boldsymbol{\mu}, \quad n = \frac{N}{V} = \frac{\rho}{v}. \quad (9)$$

Используя (6) и (7), легко получаем

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_e \mathbf{h}_e, \quad \dot{\mu}_e = L_e + \frac{N-1}{V} v \frac{dG_e}{d\alpha_e}, \quad L_e = L(\alpha_e), \quad \mathbf{h}_e = \frac{\mathbf{H}_e}{H_e}. \quad (10)$$

В термодинамическом пределе

$$\mu_e = L_e + \rho \frac{dG_e}{d\alpha_e}. \quad (11)$$

Используя антиэрмитовость оператора момента импульса $\hat{\mathbf{I}}_i$ и приближение (6) для p_N , получаем

$$\langle \mathbf{e}_1 \sum_i \hat{\mathbf{I}}_i([\delta\alpha\mathbf{e}_i]p_N) \rangle = \langle \xi p_N \rangle = \langle \xi \varphi_1 \rangle_1 + \frac{N-1}{V} v [\langle \xi b \varphi_1 \rangle_1 - 2G_e \langle \xi \varphi_1 \rangle_1], \quad (12)$$

$$\xi = [\mathbf{e}_1[\delta\alpha\mathbf{e}_i]], \quad b = \frac{1}{v} \langle \varphi_2 Q_{12} \rangle_2.$$

В термодинамическом пределе

$$\langle \mathbf{e}_1 \sum_i \hat{\mathbf{I}}_i([\delta\alpha\mathbf{e}_i]p_N) \rangle = \langle \xi \varphi_1 \rangle_1 + \rho [\langle \xi b \varphi_1 \rangle_1 - 2G_e \langle \xi \varphi_1 \rangle_1]. \quad (13)$$

Снова учитывая антиэрмитовость $\hat{\mathbf{I}}_i$, а также (6) и (10), легко находим

$$\langle \mathbf{e}_1 \Omega \sum_i \hat{\mathbf{I}}_i p_N \rangle = \langle [\mathbf{e}_1 \Omega] p_N \rangle = [(\mathbf{e}_1 p_N) \Omega] = -\mu_e [\Omega \mathbf{h}_e]. \quad (14)$$

Используя (6), (7) и (13), после простых преобразований получаем

$$\langle \mathbf{e}_1 \sum_i \hat{\mathbf{I}}_i([\delta\alpha\mathbf{e}_i]p_N) \rangle = A_e \delta\alpha - B_e (\mathbf{h}_e \delta\alpha) \mathbf{h}_e, \quad (15)$$

$$A_e = A(\alpha_e), \quad B_e = B(\alpha_e),$$

$$A(x) = 1 - \frac{L(x)}{x} + 8\rho\gamma \frac{L(x)}{x} (L^2(x) - C(x)),$$

$$B(x) = C(x) + 24\rho\gamma (L^2(x) - C(x)),$$

$$C(x) = 1 - 3 \frac{L(x)}{x}.$$

Уравнения (8), (10) с учетом (14) и (15) записываются так:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} = -D_\tau [A_e \delta\alpha - B_e (\mathbf{h}_e \delta\alpha) \mathbf{h}_e] + \mu_e [\Omega \mathbf{h}_e], \quad (16)$$

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_e \mathbf{h}_e, \quad \mu_e = L_e + \rho \frac{dG_e}{d\alpha_e}, \quad \delta\alpha = \alpha_e - \alpha, \quad \alpha_e = \alpha_e \mathbf{h}_e.$$

Соотношения (16) являются системой уравнений относительно векторов $\boldsymbol{\mu}$ и α_e . Для дальнейшего ее удобно переписать в виде одного уравнения относительно α_e . С этой целью, используя второе равенство (16), запишем

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = J_e \dot{\alpha}_e \mathbf{h}_e + \mu_e \dot{\mathbf{h}}_e, \quad J_e = \frac{d\mu_e}{d\alpha_e} \quad (17)$$

(точка сверху, как обычно, производная по времени).

Учитывая (7) и (16), в линейном приближении по $\rho\gamma$, получаем

$$J_e = \frac{dL_e}{d\alpha_e} + 8\rho\gamma \left(\left(\frac{dL_e}{d\alpha_e} \right)^2 + L_e \frac{d^2 L_e}{d\alpha_e^2} \right). \quad (18)$$

Подставляя (17) в первое уравнение (16) и умножая обе части скалярно на \mathbf{h}_e , имеем

$$\dot{\alpha}_e = \frac{D_r}{J_e} (B_e - A_e) (\mathbf{h}_e \delta \alpha). \quad (19)$$

Подставляя (19) в (17) и далее в (16), приходим к уравнению

$$\dot{\mathbf{h}}_e = -D_r \frac{A_e}{\mu_e} (\delta \alpha - (\mathbf{h}_e \delta \alpha) \mathbf{h}_e) + [\Omega \mathbf{h}_e], \quad |\mathbf{h}_e| = 1. \quad (20)$$

Соотношения (19) и (20) образуют систему уравнений относительно α_e и \mathbf{h}_e . Ее легко свести к единому уравнению:

$$\frac{d\alpha_e}{dt} = -D_r \left[\frac{A_e - B_e}{\alpha_e^2 J_e} (\alpha_e \delta \alpha) \alpha_e + \frac{A_e}{\mu_e} \alpha_e \left(\delta \alpha - \frac{(\alpha_e \delta \alpha)}{\alpha_e^2} \alpha_e \right) \right] + [\Omega \alpha_e]. \quad (21)$$

Определив α_e из (21) или (19), (20), подставляя результат в (10), (11) или в равносильные им второе и третье соотношения (16), находим средний вектор μ , после чего из (9) — неравновесную намагниченность ферроколлоида. При $\rho \rightarrow 0$ уравнение (21) переходит в уравнение для эффективного поля, полученное из [7]. Отметим, что в [21] при выводе соотношения аналогичного (21) были допущены исправленные здесь неточности.

3. ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Уравнение (21) нелинейное и, вообще говоря, может быть решено только численно. В этом разделе исследуем отклик макроскопически неподвижного ($\Omega = 0$) ферроколлоида на линейно поляризованное осциллирующее магнитное поле.

Пусть

$$H_x = H_0 \cos \omega t, \quad H_y = H_z = 0. \quad (22)$$

Представим намагниченность, определяемую из (9), в виде

$$M(t) = \sum_{n=0}^{\infty} M_1(n\omega) \cos n\omega t + \sum_{n=1}^{\infty} M_2(n\omega) \sin n\omega t, \quad (23)$$

$$M_1(n\omega) = \frac{1}{T} \int_T M(t) \cos n\omega t dt,$$

$$M_2(n\omega) = \frac{1}{T} \int_T M(t) \sin n\omega t dt, \quad T = \frac{2\pi}{\omega}.$$

Определим реальную χ'_ω и мнимую χ''_ω части магнитной восприимчивости следующим образом:

$$\chi'_\omega = \frac{M_1(\omega)}{H_0}, \quad \chi''_\omega = \frac{M_2(\omega)}{H_0}. \quad (24)$$

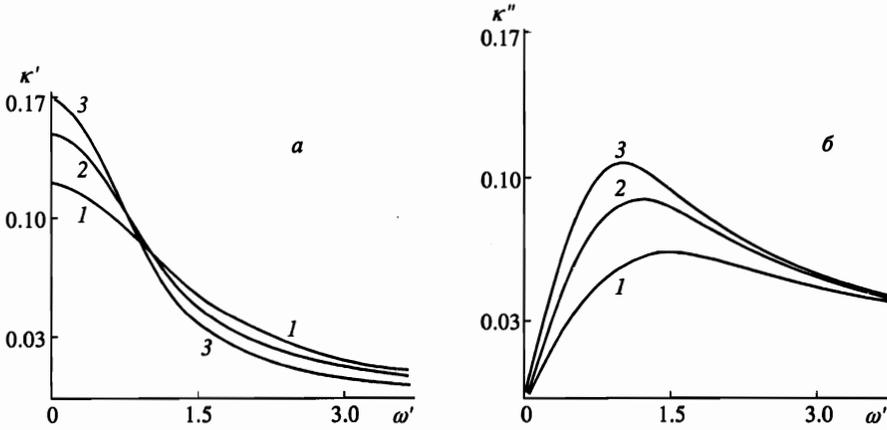


Рис. 1. Зависимости κ' (а) и κ'' (б) от безразмерной частоты $\omega' = \omega/D_0$ переменного внешнего магнитного поля при $\alpha_0 = 3$, $\rho = 0.15$; кривая 1 соответствует $\gamma = 0$, 2 — $\gamma = 1.5$, 3 — $\gamma = 2.5$

При малых H_0 и линейной зависимости между M и H соотношения (24) совпадают с обычными определениями компонент комплексной динамической восприимчивости. Система (19), (20) решалась численно относительно α_e и \mathbf{h}_e при

$$\mathbf{\Omega} = 0, \quad \delta\alpha = \alpha_e \mathbf{h}_e - \alpha, \quad \alpha = (\alpha_0 \cos \omega t, 0, 0), \quad \alpha_0 = \frac{mH_0}{T}, \quad (25)$$

результат был подставлен во второе и третье равенства (16), что совместно с (9) позволило определить $M(t)$. После численных преобразований Фурье были рассчитаны фурье-компоненты вектора μ :

$$\mu_1(\omega) = \frac{M_1(\omega)}{m\eta}, \quad \mu_2(\omega) = \frac{M_2(\omega)}{m\eta}$$

и величины

$$\kappa'(\omega) = \frac{\mu_1(\omega)}{\alpha_0}, \quad \kappa''(\omega) = \frac{\mu_2(\omega)}{\alpha_0}, \quad (26)$$

соответствующие нелинейному отклику частицы на частоте внешнего поля.

В уравнениях (19), (20) фигурирует эффективный коэффициент вращательной диффузии D_r . В приближении двух гидродинамически взаимодействующих частиц (аналог приближения второго вириального коэффициента) он был оценен в [28]:

$$D_r = D_0 \left(1 - \frac{14}{5} \rho \right), \quad D_0 = \frac{T}{6\eta_0 v}, \quad (27)$$

где η_0 — вязкость несущей жидкости, D_0 — коэффициент вращательной диффузии одиночной частицы. Отметим, что в [21] было использовано несколько другое значение D_r , выбранное из интуитивных соображений. Далее мы будем использовать формулу (27).

Результаты расчетов κ' и κ'' приведены на рис. 1–3. Из рис. 1 видно, что при малых частотах реальная часть κ' удельной восприимчивости возрастает с параметром γ магнитодипольного взаимодействия частиц, при больших — убывает. Этот вывод согласуется

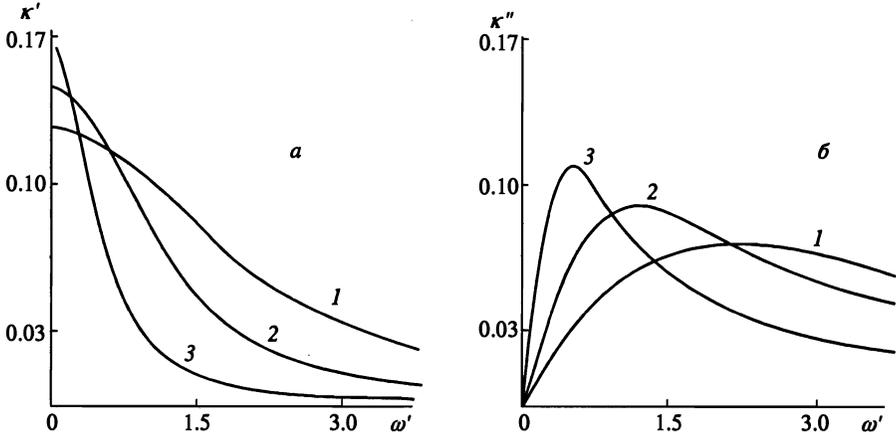


Рис. 2. Зависимости κ' (а) и κ'' (б) от безразмерной частоты $\omega' = \omega/D_0$ переменного внешнего магнитного поля при $\alpha_0 = 3, \gamma = 1.5$; кривая 1 соответствует $\rho = 0.05$, 2 — $\rho = 0.15$, 3 — $\rho = 0.25$

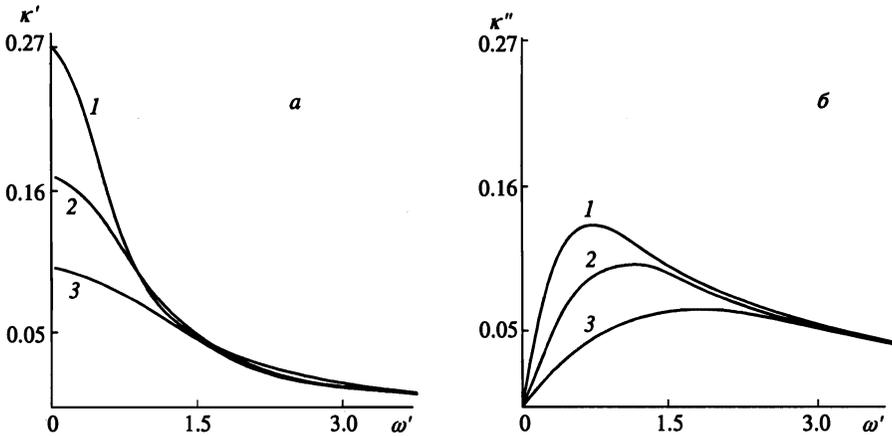


Рис. 3. Зависимости κ' (а) и κ'' (б) от безразмерной частоты $\omega' = \omega/D_0$ переменного внешнего магнитного поля при $\gamma = 1.5, \rho = 0.15$; кривая 1 соответствует $\alpha_0 = 0.01$, 2 — $\alpha_0 = 2.5$, 3 — $\alpha_0 = 5$

с хорошо известным результатом — магнитодипольное межчастичное взаимодействие увеличивает статическую восприимчивость магнитных жидкостей (см., например, [23]). Вместе с тем при больших ω коллективные эффекты затрудняют повороты частиц, что приводит к убыванию κ' с увеличением γ . Эти же физические причины приводят к увеличению κ'' и к сдвигу ее максимума влево по оси частот при возрастании γ .

Рисунок 2 показывает, что при увеличении объемной концентрации ρ параметр κ' на малых частотах возрастает, что снова согласуется с известными свойствами статической восприимчивости. На больших частотах κ' уменьшается с увеличением ρ , так как начинают проявляться «тормозящие» эффекты магнитодипольного взаимодействия частиц и сказывается уменьшение эффективной вращательной подвижности частицы

D_r/T . Сравнивая рис. 1 и 2, можно сделать вывод о том, что гидродинамические межчастичные взаимодействия сильнее влияют на динамическую восприимчивость (особенно ее мнимую часть), чем диполь-дипольные.

Из рис. 3 видно, что увеличение магнитного поля, в целом, уменьшает κ' и κ'' и приводит к сдвигу вправо по оси частот максимума κ'' . Эти результаты совершенно понятны — при увеличении поля намагниченность не может бесконечно возрастать, а выходит на насыщение; характерное же время реакции системы на изменение поля уменьшается.

Предлагаемый подход может быть использован для расчета функций отклика на частотах, кратных частоте внешнего поля ω . Нами были проведены такие вычисления. Соответствующие восприимчивости оказались на порядки меньше, чем восприимчивости κ' и κ'' на частоте сигнала.

4. ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ

Аналитическое исследование (16) возможно для слабонеравновесных процессов, для которых $\mu(t)$ слабо отличается от своего равновесного значения, соответствующего текущему полю $\mathbf{H}(t)$. Формально это означает, что величина $\delta\alpha(t)$ в (16) мала. В линейном по ней приближении (16) можно переписать так:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = -D_r [A\delta\alpha - B(\mathbf{h}\delta\alpha)\mathbf{h}], \quad (28)$$

$$\mu = \mu(\alpha + \delta\alpha) = \mu_0(\alpha) + \frac{\mu_0}{\alpha} \delta\alpha + \left(J - \frac{\mu_0}{\alpha} \right) (\mathbf{h}\delta\alpha)\mathbf{h},$$

$$\mu_0 = \mu_0 \mathbf{h}, \quad \mu_0 = L(\alpha) + \rho \frac{dG(\alpha)}{d\alpha},$$

$$A = A(\alpha), \quad B = B(\alpha), \quad J = J(\alpha), \quad \mathbf{h} = \frac{\mathbf{H}}{H}.$$

Здесь μ_0 — равновесное значение вектора μ , соответствующее полю $\mathbf{H}(t)$. При выводе первого равенства (28) мы снова считали, что коллоид макроскопически неподвижен и $\Omega = 0$. Второе равенство в (28) есть разложение $\mu(\alpha + \delta\alpha)$ в ряд Тейлора и не зависит от величины Ω .

Введем локальную систему координат с осью z , направленной вдоль \mathbf{H} . Соотношения (28) сейчас можно переписать так:

$$\frac{d\mu_{x,y}}{dt} = -D_r A \delta\alpha_{x,y}, \quad (29)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = -D_r (A - B) \delta\alpha_z,$$

$$\mu_{x,y} = \mu_0 \frac{\delta\alpha_{x,y}}{\alpha},$$

$$\mu_z = \mu_0 + J \delta\alpha_z$$

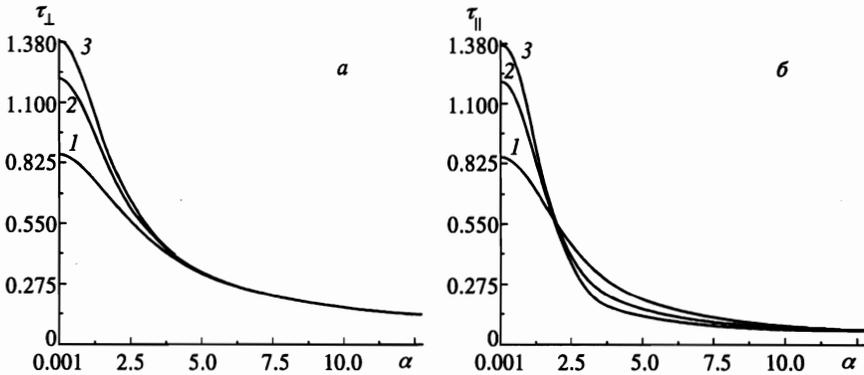


Рис. 4. Зависимости τ_{\perp} (а) и τ_{\parallel} (б) от постоянного внешнего магнитного поля α при $\rho = 0.15$; кривая 1 соответствует $\gamma = 0$, 2 — $\gamma = 1$, 3 — $\gamma = 1.5$

Исключая компоненты $\delta\alpha$ и используя (9), приходим к уравнениям релаксации намагниченности:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\perp}} M_{x,y}, \tag{30}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\parallel}} (M_z - M_0),$$

$$M_0 = mn\mu_0.$$

Здесь M_0 — равновесная намагниченность в поле H и

$$\tau_{\parallel} = \left(D_r \frac{A - B}{J} \right)^{-1} = \tau_{0\parallel} \frac{1 + 8\rho\gamma(W + LYW^{-1})}{1 + 8\rho\gamma(C - L^2)}, \tag{31}$$

$$\tau_{\perp} = \left(D_r \frac{\alpha A}{\mu_0} \right)^{-1} = \tau_{0\perp} \frac{1 + 8\rho\gamma W}{\alpha - L + 8\rho\gamma(L^2 - C)} (\alpha - L),$$

$$\tau_{0\parallel} = \frac{\alpha}{2D_r L} \frac{\partial L}{\partial \alpha}, \quad \tau_{0\perp} = \frac{1}{D_r} \frac{L}{\alpha - L}, \quad W = \frac{dL}{d\alpha}, \quad Y = \frac{d^2 L}{d\alpha^2}.$$

Параметры τ_{\parallel} и τ_{\perp} — времена релаксации продольной и поперечной к полю компонент намагниченности к своим равновесным значениям; $\tau_{0\parallel}$ и $\tau_{0\perp}$ — значения этих же времен при $\gamma = 0$. Результаты расчетов τ_{\parallel} и τ_{\perp} проиллюстрированы на рис. 4–8. Характер приведенных зависимостей формируется комбинацией следующих факторов.

1. Усиление магнитодипольного взаимодействия частиц (увеличение ρ и γ) ведет к возрастанию μ_0 , следовательно, к усилению сцепления частицы с полем и к уменьшению времен τ .

2. Магнитодипольное взаимодействие частиц делает конфигурацию их моментов более устойчивой, что затрудняет повороты частиц в поле и, следовательно, увеличивает τ . Таким образом, магнитное взаимодействие частиц двояким образом влияет на τ ,

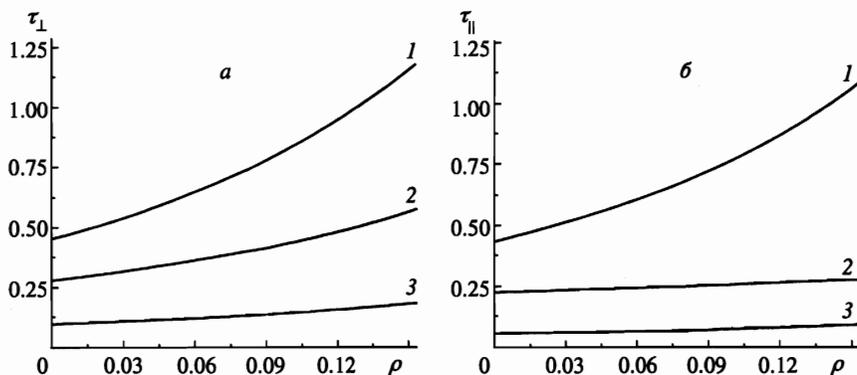


Рис. 5. Зависимости τ_{\perp} (а) и τ_{\parallel} (б) от объемной концентрации ρ при $\gamma = 1.5$; кривая 1 соответствует $\alpha_0 = 1$, 2 — $\alpha_0 = 3$, 3 — $\alpha_0 = 10$

и в зависимости от условий может проявляться та или иная тенденция. В [21] показано, что при больших α рост γ ведет к уменьшению, при малых — к увеличению τ .

3. Гидродинамическое взаимодействие частиц, усиливающееся с возрастанием ρ , увеличивает τ .

4. Увеличение магнитного поля ведет к усилению сцепления с ним момента частицы и, следовательно, к уменьшению τ .

5. ЭФФЕКТИВНАЯ ВЯЗКОСТЬ КОЛЛОИДА

В магнитном поле средний тензор гидродинамических напряжений σ в ферроколлоиде становится несимметричным. Представим его в виде

$$\sigma = \sigma^S + \sigma^A, \quad (32)$$

где верхние индексы S и A отмечают симметричную и антисимметричную части σ . Вычислению σ^S в плотных суспензиях нейтральных сфер посвящена обширная литература. Наиболее строгий результат в линейном по градиенту средней скорости приближении получен Бэтчелором [29] в приближении двух взаимодействующих частиц:

$$\sigma_{ij} = 2\eta^S \Gamma_{ij}, \quad \eta^S = \eta_0(1 + 2.5\rho + 7.6\rho^2), \quad (33)$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad i, j = x, y, z.$$

Здесь η^S — эффективная вязкость суспензии нейтральных твердых сфер. Результат (33) хорошо соответствует экспериментам, если $\rho \leq 0.1$; при более высоких концентрациях он приводит к заниженным результатам.

Цель этого и следующего разделов — вычисление компонент антисимметричной части σ^A среднего тензора напряжений в линейном приближении по компонентам тензора градиента средней скорости ферроколлоида. В этом разделе мы рассмотрим стационарное течение и оценим эффективную вязкость ферроколлоида.

Компоненты антисимметричной части тензора напряжений магнитной жидкости могут быть представлены в виде (см., например, [25, 30])

$$\sigma_{ij}^A = \frac{1}{2}(M_i H_j - M_j H_i) = \frac{1}{2} n \alpha T (\mu_i h_j - \mu_j h_i), \quad (34)$$

$$i, j = x, y, z; \quad n = \frac{N}{V}.$$

Таким образом, чтобы рассчитать компоненты σ^A , нужно найти компоненты неравновесной намагниченности \mathbf{M} и подставить их в (34). Для этого вернемся к (16), полагая, что течение и внешнее поле стационарны.

В линейном по Ω и $\delta\alpha$ приближении из (19), (20) получаем следующую систему стационарных уравнений:

$$\frac{B - A}{J} (\mathbf{h} \delta\alpha) = 0, \quad (35)$$

$$D_r \frac{A}{\mu_0} (\delta\alpha - (\mathbf{h} \delta\alpha) \mathbf{h}) + [\mathbf{\Omega} \mathbf{h}] = 0.$$

Из первого уравнения (35) сейчас следует $(\mathbf{h} \delta\alpha) = 0$. Используя (28), получаем

$$\mu = \mu_0 + \frac{\mu_0}{\alpha} \delta\alpha. \quad (36)$$

Выражая $\delta\alpha$ из второго равенства (35) и подставляя в (36), получаем

$$\mu = \mu_0 - \frac{1}{D_r} \frac{\mu_0^2}{\alpha A} [\mathbf{\Omega} \mathbf{h}]. \quad (37)$$

Подставляя компоненты μ из (37) в (34), находим

$$\sigma_{ij}^A = 3 \frac{D_0}{D_r} \eta_0 \frac{\mu_0^2}{A} T_{ijkm} \Omega_{km}, \quad (38)$$

$$T_{ijkm} = h_m (\delta_{ik} h_j - \delta_{jk} h_i), \quad \Omega_{km} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_m} - \frac{\partial u_m}{\partial x_k} \right).$$

Соотношение (38) можно переписать так:

$$\sigma_{ij}^A = 2\eta^A \sin^2 \theta \Omega_{ij}, \quad \eta^A = \eta_0 \frac{3}{2} \frac{D_0}{D_r} \frac{\mu_0^2}{A}, \quad (39)$$

где θ — угол между векторами \mathbf{H} и $\mathbf{\Omega}$.

Величина $\eta^A \sin^2 \theta$ играет роль эффективной вязкости для антисимметричной части тензора напряжений, иногда называемой вращательной вязкостью, η^A — ее амплитуда. На рис. 6, 7 проиллюстрированы расчеты безразмерной величины

$$q = \eta^A / \frac{3}{2} \eta_0 \rho \quad (40)$$

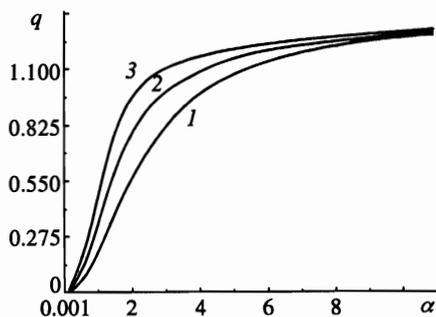


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости q от постоянного внешнего магнитного поля α при $\rho = 0.1$; кривая 1 соответствует $\gamma = 0$, 2 — $\gamma = 1.5$, 3 — $\gamma = 2.5$

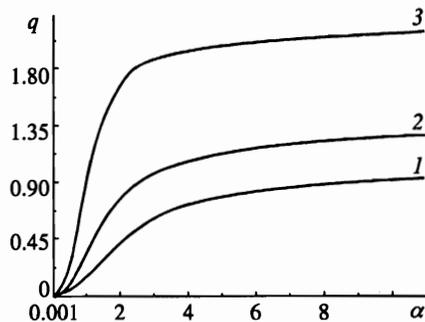


Рис. 7

Рис. 7. Зависимости q от постоянного внешнего магнитного поля α при $\gamma = 1.5$; кривая 1 соответствует $\rho = 0.01$, 2 — $\rho = 0.1$, 3 — $\rho = 0.2$

($3\eta_0\rho/2$ — предельное значение вращательной вязкости разбавленного ферроколлоида в бесконечно сильном магнитном поле). Увеличение q вместе с γ на рис. 6 объясняется тем, что магнитодипольное взаимодействие частиц усиливает их сцепление с внешним полем и препятствует вращению в поле гидродинамического вихря. В результате увеличивается возмущение, вносимое частицами в поток суспензии, что проявляется как увеличение ее вязкости. Возрастание q с ρ на рис. 7 связано с магнитодипольными и гидродинамическими взаимодействиями частиц. Сравнивая эти рисунки, можно прийти к выводу, что гидродинамические эффекты оказывают большее влияние на вращательную вязкость, чем диполь-дипольные.

Полная эффективная вязкость ферроколлоида, очевидно, является суммой $\eta^S + \eta^A$. Хотя вопрос о влиянии магнитодипольного взаимодействия частиц на η^S остается открытым, некоторые эксперименты (см., например, [31, 32]) позволяют утверждать, что если γ не слишком велико и гетерогенные агрегаты в магнитной жидкости не образуются, то η^S в первом приближении можно оценивать по формулам, справедливым для суспензий нейтральных сфер. Например, для слабо-концентрированных систем применимо соотношение (33).

6. ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА

Известно, что суспензии нейтральных частиц могут проявлять вязкоупругие свойства [33, 34]. Причина этого заключается в том, что в движущейся суспензии изменяется парная корреляционная функция частиц, что приводит к появлению дополнительных специфических напряжений [35]. Если градиент скорости течения изменяется с течением времени, корреляционная функция релаксирует к нему за конечное время, что и вызывает макроскопические вязкоупругие эффекты. Поскольку они вызваны корреляционными связями, в слабо- и умеренно-концентрированных суспензиях такие эф-

фекты невелики и выявляются только в тонких экспериментах.

В ферроколлоидах, даже очень разбавленных, вязкоупругий характер связи между тензорами σ_{ij}^A и Ω_{ij} определяется конечной скоростью подстройки средних моментов отдельных частиц к стационарным значениям, соответствующим заданным Ω_{ij} . Так как межчастичные взаимодействия существенно влияют на кинетику этого процесса (см. разд. 3 и 4), они должны заметно менять и вязкоупругое поведение феррожидкостей. В этом разделе мы исследуем характер связи между σ_{ij}^A и Ω_{ij} при нестационарном течении в постоянном магнитном поле.

В линейном по Ω и $\delta\alpha$ приближении нестационарные уравнения (19), (20) переписываются так:

$$\frac{d\alpha_e}{dt} = -D_r \left[\frac{A-B}{J} (\mathbf{h}\delta\alpha)\mathbf{h} + \frac{\alpha A}{\mu_0} (\delta\alpha - (\mathbf{h}\delta\alpha)\mathbf{h}) \right] + \alpha[\mathbf{\Omega h}], \quad (41)$$

$$\alpha_e = \alpha + \delta\alpha, \quad \alpha = \text{const.}$$

После фурье-преобразования уравнения (41) по времени получаем:

$$i\omega\delta\alpha_\omega = -D_r \left[\frac{A-B}{J} (\mathbf{h}\delta\alpha_\omega)\mathbf{h} + \frac{\alpha A}{\mu_0} (\delta\alpha_\omega - (\mathbf{h}\delta\alpha_\omega)\mathbf{h}) \right] + \alpha[\mathbf{\Omega h}], \quad (42)$$

здесь ω — фурье-частота, соответствующий нижний индекс обозначает амплитуды гармоник физических величин.

Из (42) находим

$$\delta\alpha_\omega = \frac{\alpha\mu_0}{D_r\alpha A + \mu_0 i\omega} [\mathbf{\Omega h}]. \quad (43)$$

В первом приближении по малой величине $\delta\alpha$ вместо (36) сейчас имеем

$$\mu_\omega = \mu_0\delta(\omega) + \frac{\mu_0}{\alpha} \delta\alpha_\omega. \quad (44)$$

Подставляя (44) в (34), получаем

$$\sigma_{\omega ij}^A = 2\eta_\omega^A T_{ijkm} \Omega_{km} = 2\eta_\omega^A \sin^2 \theta \Omega_{ij}, \quad (45)$$

$$\eta_\omega^A = \frac{3}{2} \rho \eta_0 \frac{D_0}{D_r} \frac{\mu_0^2}{A} \frac{1 - i\omega\tau^A}{1 + (\omega\tau^A)^2}, \quad \tau^A = \frac{\mu_0}{D_r\alpha A}.$$

Величина τ^A играет роль характерного времени релаксаций антисимметричной части тензора гидродинамического напряжения.

Введем комплексную безразмерную величину

$$q_\omega = q'_\omega + i q''_\omega, \quad (46)$$

$$q'_\omega = \frac{1}{(3/2)\eta_{0\rho}} \text{Re } \eta_\omega^A, \quad q''_\omega = \frac{1}{(3/2)\eta_{0\rho}} \text{Im } \eta_\omega^A.$$

Результаты некоторых расчетов q'_ω и q''_ω приведены на рис. 8–10. Из этих рисунков следует вывод, что гидродинамическое взаимодействие частиц сильнее сказывается на вязкоупругих свойствах гомогенного ферроколлоида, чем диполь-дипольное.

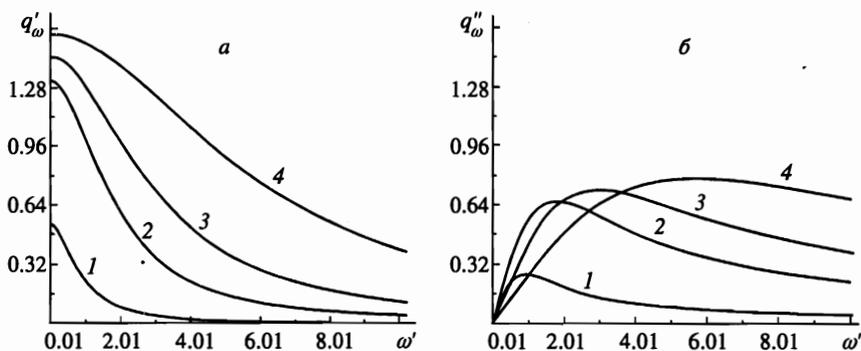


Рис. 8. Зависимости q'_ω (а) и q''_ω (б) от безразмерной частоты $\omega' = \omega/D_0$ внешнего воздействия при $\gamma = 1.5$, $\rho = 0.15$; кривая 1 соответствует $\alpha = 1$, 2 — $\alpha = 3$, 3 — $\alpha = 5$, 4 — $\alpha = 10$

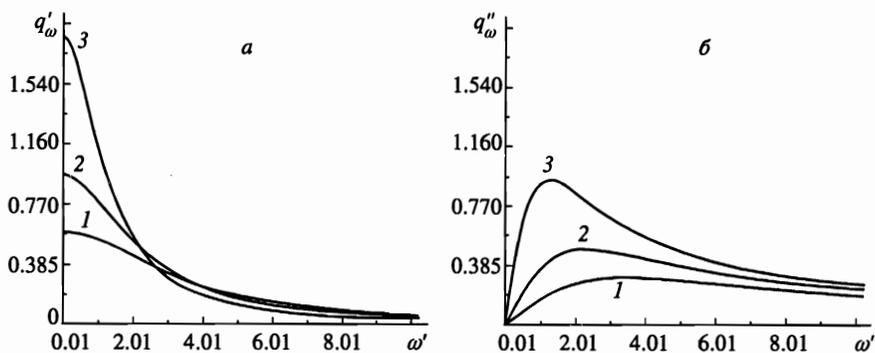


Рис. 9. Зависимости q'_ω (а) и q''_ω (б) от безразмерной частоты $\omega' = \omega/D_0$ внешнего воздействия при $\alpha = 3$, $\gamma = 1.5$; кривая 1 соответствует $\rho = 0.01$, 2 — $\rho = 0.1$, 3 — $\rho = 0.2$

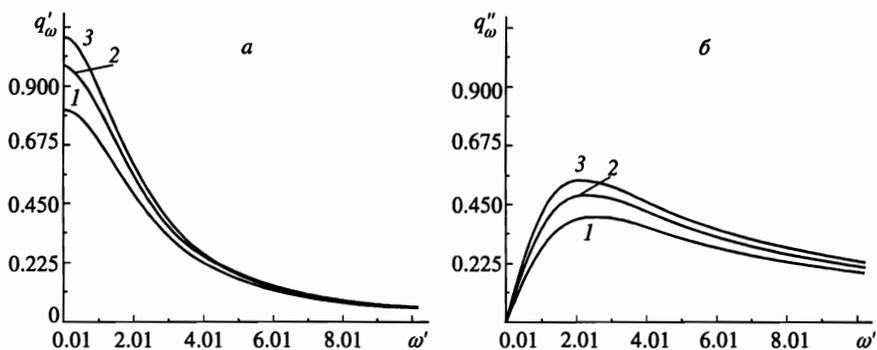


Рис. 10. Зависимости q'_ω (а) и q''_ω (б) от безразмерной частоты $\omega' = \omega/D_0$ внешнего воздействия при $\alpha_0 = 3$, $\rho = 0.1$; кривая 1 соответствует $\gamma = 0$, 2 — $\gamma = 1.5$, 3 — $\gamma = 2.5$

7. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В работе исследованы макроскопические динамические характеристики гомогенной умеренно-концентрированной магнитной жидкости с броуновским механизмом релаксации моментов частиц. На основании проведенного анализа можно сделать общий вывод — даже если в ферроколлоиде не образуются гетерогенные агрегаты, диполь-дипольное межчастичное взаимодействие заметно влияет на его эффективные свойства, однако влияние гидродинамического межчастичного взаимодействия несколько сильнее. В принципиальном отношении этот результат совпадает с экспериментальными выводами [36]. Вместе с тем необходимо заметить, что именно магнитодипольное взаимодействие частиц ответственно за появление во многих реальных феррожидкостях капельных, цепочечных и иных гетероагрегатов. Возникновение же таких агрегатов способно очень сильно повлиять на макроскопические характеристики ферроколлоида [16–18].

К сожалению, сравнивать полученные нами результаты с известными экспериментами очень трудно, так как опыты, как правило, проводятся с полидисперсными ферроколлоидами, различным частицам которых присущ разный механизм релаксации магнитного момента. По нашему мнению, создание целостной картины динамических свойств магнитных жидкостей невозможно без исследований модельных монофракционных систем. Данная работа посвящена теоретическому анализу такой системы. Отметим, что все используемые нами приближения являются либо математически последовательными (учет диполь-дипольного взаимодействия в рамках второго вириального коэффициента), либо хорошо проверенными в предыдущих исследованиях (метод эффективной среды при редукции уравнения (1) в формулу (2) и метод [7] эффективного поля).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-15-96904, 98-01-00031).

Литература

1. Э. Я. Блум, М. М. Майоров, Б. Л. Никоару, А. О. Цеберс, *Магнитная гидродинамика* **1**, 53 (1987).
2. А. Ф. Пшеничников, А. В. Лебедев, *ЖЭТФ* **95**, 869 (1989).
3. Ю. Л. Райхер, А. Ф. Пшеничников, *Письма в ЖЭТФ* **41**, 109 (1985).
4. A. Tari, J. Popplewell, and S. W. Charles, *J. Magn. Magn. Mat.* **15**, 1125 (1980).
5. K. O'Gady, J. Popplewell, and S. W. Charles, *J. Magn. Magn. Mat.* **39**, 56 (1983).
6. A. A. Minakov, I. A. Zaitsev, and V. I. Lesnin, *J. Magn. Magn. Mat.* **85**, 60 (1990).
7. М. А. Марценюк, Ю. Л. Райхер, М. И. Шлиомис, *ЖЭТФ* **65**, 834 (1973).
8. M. C. Miguel and J. M. Rubi, *Physica A* **231**, 288 (1996).
9. J. P. Shen and M. Doi, *J. Phys. Soc. Jap.* **59**, 111 (1990).
10. C. F. Hayes and J. Coll, *Interface Sci.* **52**, 239 (1975).
11. E. A. Peterson, A. A. Kruger, and J. Coll, *Interface Sci.* **62**, 24 (1977).
12. А. Ф. Пшеничников, И. Ю. Шуцбор, *Магнитная гидродинамика* **2**, 137 (1986).
13. P. H. Hess and P. H. Parker, *J. Appl. Polymer Sci.* **10**, 1915 (1966).
14. P. Goldberg, J. Hansford, and P. J. van Heerden, *J. Appl. Phys.* **42**, 3874 (1971).
15. N. A. Yusuf, *Phys. D* **22**, 1916 (1989).

16. S. Kamiyama and A. Satoh, *J. Colloid Interface Sci.* **127**, 173 (1989).
17. M. Doi and H. See, *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 2090 (1992).
18. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, *ЖЭТФ* **107**, 1534 (1995).
19. А. О. Цеберс, *Магнитная гидродинамика* **1**, 3 (1983).
20. Б. Э. Кашевский, *Магнитная гидродинамика* **3**, 21 (1989).
21. А. Ю. Зубарев, *Коллоидный журнал* **57**, 335 (1995).
22. Yu. A. Vyevich and A. O. Ivanov, *Physica A* **190**, 276 (1992).
23. A. F. Pshenichnikov, *J. Magn. Magn. Mat.* **145**, 319 (1995).
24. А. О. Цеберс, *Магнитная гидродинамика* **4**, 17 (1984).
25. В. Н. Покровский, *Статистическая механика разбавленных суспензий*, Наука, Москва (1978), с. 88.
26. В. Н. Покровский, *ЖЭТФ* **71**, 1880 (1976).
27. A. Yu. Zubarev and L. Yu. Iskakova, *Physica A* **229**, 188 (1996).
28. A. Perez-Madrid and J. M. Pubi, *Physica A* **132**, 438 (1985).
29. G. K. Batchelor and J. T. Green, *J. Fluid Mech.* **56**, 375 (1972).
30. Р. Розенцвейг, *Феррогидродинамика*, Мир, Москва (1989), с. 245.
31. Ю. Д. Варламов, А. Б. Каплун, *Магнитная гидродинамика* **3**, 43 (1986).
32. В. М. Бузмаков, А. Ф. Пшеничников, *Магнитная гидродинамика* **1**, 18 (1991).
33. А. Ю. Зубарев, *Инжен.-физич. журнал* **59**, 41 (1990).
34. B. Cichocki and B. U. Felderhof, *J. Chem. Phys.* **101**, 7850 (1994).
35. Дж. Бэтчелор, в сб. *Гидродинамическое взаимодействие частиц в суспензиях*, Мир, Москва (1980), с. 46.
36. А. Ф. Пшеничников, *Дисс... докт. физ.-мат. наук*, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (1992).