

УДК 537.621.4; 537.622.4  
PACS 47.65Cb, 05.40.Jc, 75.30.Cr, 75.75.Jn

## Продольный магнитный отклик взвешенных в жидкости однодоменных частиц с «замороженным» суперпарамагнетизмом

И. С. Поперечный

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия  
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия  
ipoperechny@yandex.ru

Представлена теория продольного магнитного отклика взвешенных в жидкости однодоменных частиц, к которым приложено постоянное подмагничивающее поле и гармоническое поле произвольной амплитуды. Рассмотрение выполнено для частиц, внутренней диффузией магнитного момента которых можно пренебречь. Установлена зависимость релаксационного спектра таких частиц от величины внешнего магнитного поля. Показано, что в линейном по возмущающему полю приближении их динамическая магнитная восприимчивость представляется суммой счётного множества слагаемых дебаевского вида. Вместе с тем, в случае слабого (соответствующая энергия Зеemана меньше тепловой энергии) или сильного (энергия Зеemана превышает тепловую энергию в несколько раз) подмагничивающего поля наиболее долгоживущая релаксационная мода полностью доминирует, и частотная зависимость восприимчивости может быть описана сравнительно простым выражением. Увеличение амплитуды переменного поля приводит к усилению основной Фурье-гармоники намагниченности. При этом в отсутствие подмагничивания динамическая магнитная восприимчивость частицы уменьшается, а максимум её мнимой части смещается вправо – в область более высоких частот. Если же к частице приложено постоянное поле и соответствующая энергия Зеemана превосходит тепловую энергию, то эффект от повышения амплитуды возбуждающего поля является противоположным: динамическая магнитная восприимчивость растёт, а максимум её мнимой части сдвигается в область более низких частот.

**Ключевые слова:** вращательная диффузия; однодоменные наночастицы; динамическая магнитная восприимчивость; магнитная релаксация; подмагничивание; нелинейный магнитный отклик

*Поступила в редакцию 21.09.2024; после рецензии 15.10.2024; принята к опубликованию 15.10.2024*

## Single-domain particles suspended in a fluid: a longitudinal magnetic response in the case of “frozen” superparamagnetism

I. S. Poperechny

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia  
Perm State University, Perm, Russia  
ipoperechny@yandex.ru

The paper presents a theory of a longitudinal magnetic response of single-domain particles suspended in a liquid to which a constant magnetizing field and a harmonic field of arbitrary amplitude are applied. The study is performed for particles whose internal diffusion of the magnetic moment can be neglected. The dependence of the relaxation spectrum of such particles on the magnitude of the external magnetic field has been established. It is shown that in the linear approx-

imation with respect to the perturbing field, their dynamic magnetic susceptibility can be represented as a sum of a countable set of Debye-type terms. In the case of a weak (the corresponding Zeeman energy is less than the thermal energy) or strong (the Zeeman energy exceeds the thermal energy by several times) magnetizing field, the longest-lived relaxation mode completely dominates, and the frequency dependence of the susceptibility can be described by a relatively simple expression. An increase in the amplitude of the alternating field leads to a growth of the fundamental Fourier harmonic of the magnetization. At the same time, in the absence of the bias field, the dynamic magnetic susceptibility of the particle decreases, and the maximum of its imaginary part shifts to the right – to the region of higher frequencies. However, if a constant field is applied to the particle and the corresponding Zeeman energy exceeds the thermal energy, then the effect is opposite: the dynamic magnetic susceptibility increases and the maximum of its imaginary part shifts to the left when amplitude of the exciting field goes up.

**Keywords:** rotational diffusion; single-domain nanoparticles; dynamic magnetic susceptibility; magnetic relaxation; bias field; nonlinear magnetic response

*Received 21 September 2024; revised 15 October 2024; accepted 15 October 2024*

doi: 10.17072/1994-3598-2024-4-45-54

## 1. Введение

Магнитные наночастицы считаются перспективными материалами для использования в медицине и биотехнологиях. Далеко не полный список возможных приложений включает внутриклеточную доставку терапевтических средств и их контролируемое высвобождение, магнитоиндукционную гипертермию, специфическую визуализацию повреждённых органов и транзитоз [1–4].

Любое из перечисленных применений наночастиц предполагает управление их свойствами посредством внешнего магнитного поля. При этом отклик частиц на приложение к ним поля существенно зависит от среды, в которой они диспергированы. В предлагаемой работе рассматриваются частицы, взвешенные в жидкости. Их характерной особенностью является наличие механических степеней свободы. Магнитный момент таких частиц может изменить направление не только посредством поворотов относительно кристаллографических осей, но и за счёт вращения самой частицы. Процесс перемагничивания является при этом случайным, во-первых, из-за нерегулярных столкновений частицы с молекулами окружающей жидкости, а во-вторых, из-за тепловых флуктуаций направления магнитного момента внутри частиц. Последнее обстоятельство обуславливает возможное наличие у последних суперпарамагнитных свойств.

Основы теории магнитного отклика взвешенных в жидкости суперпарамагнитных частиц были представлены в работе [5]. Авторы этой статьи рассмотрели одноосные частицы и получили кинетическое уравнение для совместной функции распределения направлений оси анизотропии частицы и её магнитного момента. Метод решения этого уравнения был предложен в статье [6]. В работах [7, 8] он был применён для изучения динамической восприимчивости взвешенных в жидкости наночастиц в случае слабого зондирующего поля.

Оказалось, что приложение продольного подмагничивающего поля может приводить к качественным изменениям частотной зависимости динамической магнитной восприимчивости, в частности, к появлению дополнительного низкочастотного пика поглощения.

За пределами линейного приближения магнитный отклик нанодисперсных суспензий практически не изучен. Это касается даже тех случаев, когда суперпарамагнетизм частиц предполагается «замороженным» и тепловые отклонения магнитного момента от оси анизотропии не учитываются. На сегодняшний день такой подход является основным в теории магнитных жидкостей, см., например, статьи [9–12]. В работах [7, 8] явно показано, что он приводит к корректным результатам, если энергия анизотропии превышает тепловую энергию на порядок и более.

Ниже рассматривается ситуация, когда к взвешенной в жидкости частице с «замороженным» суперпарамагнетизмом соосно приложены как постоянное, так и переменное поле, причём величина последнего не предполагается малой. Основное внимание уделяется анализу релаксационного спектра частицы, а также зависимости её динамической магнитной восприимчивости от амплитуды возбуждающего поля.

## 2. Кинетическое уравнение

Рассмотрим взвешенную в жидкости одноосную ферри- или ферромагнитную наночастицу с анизотропией типа «лёгкая ось». Будем предполагать, что энергия анизотропии частицы много больше тепловой энергии, и спонтанными отклонениями магнитного момента  $\mu$  от оси лёгкого намагничивания можно полностью пренебречь. Это условие накладывает ограничение на размер рассматриваемых частиц. В самом деле, энергия анизотропии превышает тепловую на порядок и более, если диаметр частицы  $d \gtrsim (60k_B T/\pi K)^{1/3}$  ( $K$  – константа анизотропии,  $T$  – температура си-

стемы в абсолютных единицах,  $k_B$  – постоянная Больцмана). К примеру, для частиц феррита кобальта с константой анизотропии  $K \sim 3 \times 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> это неравенство имеет вид  $d \gtrsim 6.5$  нм. Длина вектора  $\boldsymbol{\mu}$  при заданной температуре считается постоянной, его направление удобно характеризовать единичным вектором  $\mathbf{e} = \boldsymbol{\mu}/\mu$ . Таким образом, конфигурационное пространство рассматриваемой системы сводится к единичной сфере, точки которой отвечают возможным направлениям вектора  $\mathbf{e}$ .

Из-за множественных столкновений частицы с молекулами окружающей жидкости указанный вектор поворачивается случайным образом даже при фиксированных внешних условиях. В этой ситуации состояние частицы описывается функцией распределения  $W(t, \mathbf{e})$  возможных ориентаций вектора  $\mathbf{e}$ . Эта функция подчиняется замкнутому эволюционному уравнению

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

где  $\hat{S}$  – оператор, определяющий кинетику намагниченности частицы. Если энергия анизотропии значительно превышает тепловую (на порядок и более), то указанный оператор приближённо может быть записан в виде [5, 8]

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

где  $U$  – ориентационно-зависимая часть магнитной энергии частицы, а векторный оператор  $\hat{\mathbf{J}}$  есть

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

Как видно, ядром введённого кинетического оператора является функция больцмановского вида:

$$W_0(\mathbf{e}) = \frac{1}{Z} \exp(-U(\mathbf{e})/k_B T), \hat{S}W_0 = 0; \quad (4)$$

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

отвечающая состоянию термодинамического равновесия. Величина  $\tau_B$  в выражении (2) равна

$$\tau_B = \frac{3\eta V}{k_B T}, \quad (5)$$

где  $V$  – гидродинамический объём частицы, а  $\eta$  – динамическая вязкость окружающей жидкости; она задаёт характерное время вращательной броуновской диффузии частицы как механического объекта. При комнатной температуре для диспергированных в воде частиц размером  $d \sim 7$  нм это время составляет  $\tau_B \sim 10^{-7}$  с. Энергия  $U$  для рассматриваемой сильно анизотропной частицы сводится к энергии Зеэмана во внешнем поле  $\mathbf{H}$ :

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}. \quad (6)$$

### 3. Система моментных уравнений

Будем предполагать, что внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}$  складывается из гармонического поля ча-

стоты  $\omega$  и постоянного подмагничивающего поля  $\mathbf{H}_0$ :

$$\mathbf{H} = \tilde{H} \cos \omega t + \mathbf{H}_0, \quad (7)$$

причём векторы  $\tilde{H}$  и  $\mathbf{H}_0$  параллельны друг другу. При такой конфигурации полей в установившемся режиме функция распределения  $W$  зависит только от полярного угла  $\theta$  между векторами  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{H}_0$ . Нормируем её условием

$$\int_0^\pi W(t, \theta) \sin \theta d\theta = 1 \quad (8)$$

и представим в виде ряда по полиномам Лежандра  $P_l$ :

$$W(t, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{\pi(2l+1)} b_l(t) P_l(\cos \theta). \quad (9)$$

Коэффициенты разложения  $b_l$  являются статистическими моментами функции распределения  $W$ . В самом деле, поскольку полиномы Лежандра ортогональны:

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (10)$$

то

$$\begin{aligned} b_l &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \int_0^\pi P_l(\theta) W(t, \theta) \sin \theta d\theta = \\ &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \langle P_l \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

Отсюда, в частности, следует, что  $b_0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ .

Подстановка (9) в кинетическое уравнение (2) приводит к бесконечной системе рекуррентных дифференциальных уравнений для моментов  $b_l(t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{2\tau_B}{l(l+1)} \frac{db_l}{dt} &= \xi(t) \sqrt{\frac{1}{(2l-1)(2l+1)}} b_{l-1} - \\ &- \xi(t) \sqrt{\frac{1}{(2l+1)(2l+3)}} b_{l+1} - b_l, \end{aligned} \quad (12)$$

где безразмерное магнитное поле  $\xi(t)$  равно

$$\begin{aligned} \xi(t) &= \tilde{\xi} \cos \omega t + \xi_0, \\ \tilde{\xi} &= \frac{\mu \tilde{H}}{k_B T}, \quad \xi_0 = \frac{\mu H_0}{k_B T}. \end{aligned} \quad (13)$$

Если ввести вектор-столбец неизвестных

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_N \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (14)$$

то система (12) может быть представлена в виде

$$\tau_B \frac{d\mathbf{X}}{dt} = \hat{A}\mathbf{X} + \mathbf{V}. \quad (15)$$

Из всех элементов вектор-столбца  $\mathbf{V}$  только первый, пропорциональный величине  $b_0$ , отличен от нуля:

$$\mathbf{V}[0] = \frac{\xi(t)}{\sqrt{12\pi}}, \mathbf{V}[1] = \mathbf{V}[2] = \dots = 0. \quad (16)$$

Решение системы (15) позволяет установить зависимость от времени функции распределения  $W$  и

всех её статистических моментов. В частности, средняя проекция единичного вектора магнитного момента на направление приложенного поля найдётся как

$$m(t) = \langle \cos\theta \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} b_1(t) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} X[0](t). \quad (17)$$

#### 4. Динамическая магнитная восприимчивость: малая амплитуда поля

Рассмотрим сначала случай, когда амплитуда возбуждающего поля мала:  $\xi(t) \ll 1$ . Представим матрицу  $\hat{A}$  и вектор-столбец  $\mathbf{B}$  в виде

$$\hat{A} = \hat{A}_0 + \xi \cos\omega t \hat{A}_1, \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \xi \cos\omega t \mathbf{B}_1, \quad (18)$$

где  $\hat{A}_0 = \hat{A}(\xi_0)$  и  $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}(\xi_0)$ . Вектор неизвестных  $\mathbf{X}$  запишем как сумму двух вкладов:  $\mathbf{X} = \mathbf{X}_0 + \tilde{\mathbf{X}}$ , где  $\mathbf{X}_0$  отвечает невозмущённому состоянию системы в постоянном поле  $\xi_0$  и подчиняется равенству

$$\hat{A}_0 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_0 = 0, \quad (19)$$

а  $\tilde{\mathbf{X}}$  является малой неравновесной добавкой. В линейном по зондирующему полю приближении она удовлетворяет уравнению

$$\tau_B \frac{d\tilde{\mathbf{X}}}{dt} = \hat{A}_0 \tilde{\mathbf{X}} + \xi \cos\omega t (\hat{A}_1 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_1). \quad (20)$$

Будем искать его решение в виде  $\tilde{\mathbf{X}} = \frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{X}}_\omega e^{i\omega t} + \tilde{\mathbf{X}}_{-\omega} e^{-i\omega t})$ . Как нетрудно убедиться, вектор  $\tilde{\mathbf{X}}_\omega = (\tilde{\mathbf{X}}_{-\omega})^*$  (здесь звёздочка означает комплексное сопряжение) подчиняется равенству

$$i\omega \tau_B \tilde{\mathbf{X}}_\omega = \hat{A}_0 \tilde{\mathbf{X}}_\omega + \xi (\hat{A}_1 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_1). \quad (21)$$

Обозначим через  $\{\lambda_n\}$  набор собственных чисел, а через  $\mathbf{F}_n$  – соответствующий набор собственных векторов матрицы  $\hat{A}_0$ :

$$\hat{A}_0 \mathbf{F}_n = -\lambda_n \mathbf{F}_n, \quad n = 1, 2, \dots \quad (22)$$

Матрица  $\hat{A}_0^T$ , которая получается из матрицы  $\hat{A}_0$  путём транспонирования, обладает тем же множеством собственных чисел:

$$\hat{A}_0^T \mathbf{G}_m = -\lambda_m \mathbf{G}_m, \quad m = 1, 2, \dots \quad (23)$$

Однако наборы собственных векторов указанных матриц ( $\{\mathbf{F}_n\}$  и  $\{\mathbf{G}_m\}$  соответственно) не совпадают, образуя биортогональную систему:

$$(\mathbf{F}_n, \mathbf{G}_m) = (\mathbf{F}_n, \mathbf{G}_n) \delta_{nm}; \quad (24)$$

здесь скобки обозначают скалярное произведение, а  $\delta_{nm}$  – символ Кронекера.

Запишем вектор  $\tilde{\mathbf{X}}_\omega$  в виде суперпозиции линейно-независимых векторов  $\mathbf{F}_n$ :

$$\tilde{\mathbf{X}}_\omega = \sum_n c_n \mathbf{F}_n. \quad (25)$$

Подстановка этого ряда в уравнение (21) с учётом (22) даёт:

$$\sum_n (i\omega \tau_B + \lambda_n) c_n \mathbf{F}_n = \xi (\hat{A}_1 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_1). \quad (26)$$

Умножая это равенство на вектор  $\mathbf{G}_m$  и принимая во внимание условие (24), получаем выражение для коэффициента  $c_n$ :

$$c_n = \frac{p_n}{i\omega \tau_B + \lambda_n} \xi, \quad (27)$$

где

$$p_n = \frac{(\mathbf{G}_n, \hat{A}_1 \mathbf{X}_0 + \mathbf{B}_1)}{(\mathbf{G}_n, \mathbf{F}_n)}. \quad (28)$$

Таким образом, комплексная амплитуда неравновесной составляющей функции распределения вычисляется согласно

$$\tilde{\mathbf{X}}_\omega = \xi \sum_n \frac{p_n}{i\omega \tau_B + \lambda_n} \mathbf{F}_n. \quad (29)$$

Безразмерная намагниченность (17) в линейном приближении по возмущению равна

$$m = m_0 + \tilde{m}_\omega e^{i\omega t}. \quad (30)$$

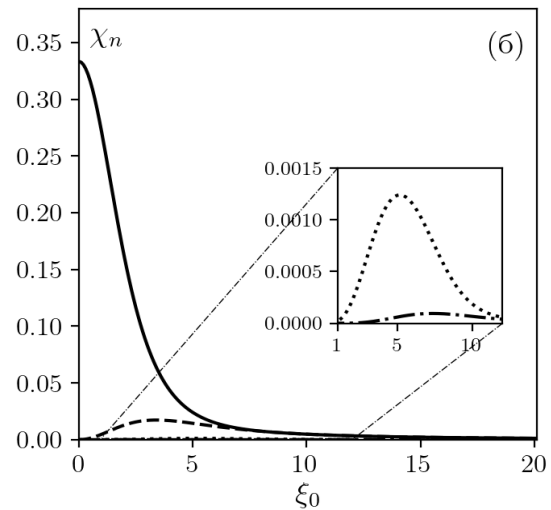
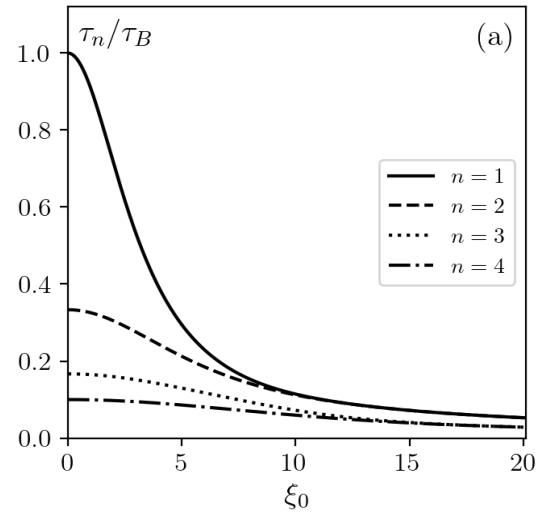


Рис. 1. Зависимость от величины подмагничивающего поля времён релаксации  $\tau_n$  (а) и соответствующих весовых коэффициентов  $p_n$  (б) при  $n = 1, 2, 3$  и  $4$

Её равновесная составляющая  $m_0$ , как известно, задаётся функцией Ланжевена:

$$m_0(\xi_0) = L(\xi_0),$$

$$L(\xi_0) = \coth(\xi_0) - \frac{1}{\xi_0}, \quad (31)$$

но может быть найдена и с помощью вектора  $\mathbf{X}_0$ :

$$m_0 = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} X_0[0]. \quad (32)$$

В выражении (30) комплексная амплитуда переменной составляющей намагничённости вычисляется согласно

$$\begin{aligned} \widetilde{m}_\omega &= \sqrt{\frac{16\pi}{3}} \widetilde{X}_\omega[0] = \\ &= \sqrt{\frac{16\pi}{3}} \xi \sum_n \frac{p_n}{i\omega\tau_B + \lambda_n} F_n[0]. \end{aligned} \quad (33)$$

Этой формуле можно придать компактный вид:

$$\widetilde{m}_\omega = \chi(\omega) \xi, \quad (34)$$

если ввести динамическую магнитную восприимчивость

$$\chi(\omega) = \sum_n \frac{p_n}{1 + i\omega\tau_n}. \quad (35)$$

Здесь время релаксации определено как

$$\tau_n = \frac{\tau_B}{\lambda_n}, \quad (36)$$

а весовые коэффициенты суть

$$p_n = \sqrt{\frac{16\pi}{3}} \frac{(G_n A_1 X_0 + B_1)}{\lambda_n (G_n F_n)} F_n[0]. \quad (37)$$

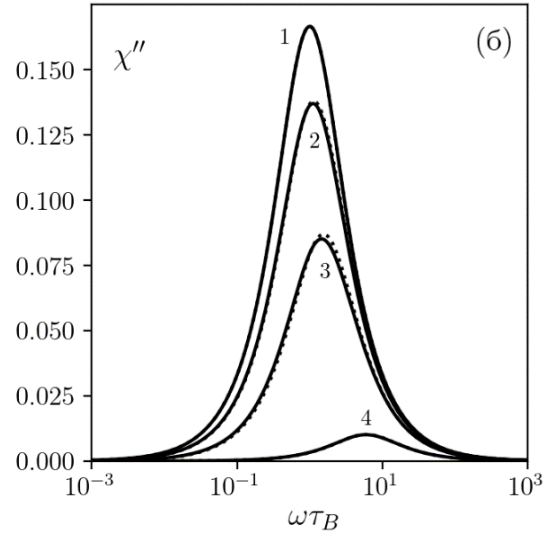
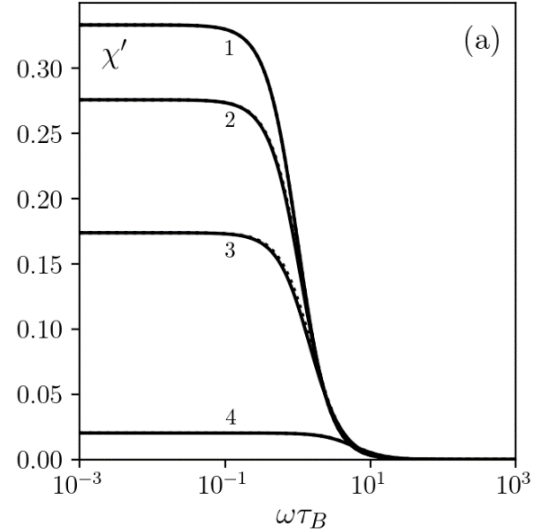
Их сумма, очевидно, равна значению  $\chi_0 = \chi(\omega = 0)$  указанной функции на нулевой частоте, и может быть найдена дифференцированием функции Ланжевена:

$$\sum_n p_n = \chi_0 = \frac{dL(\xi_0)}{d\xi_0} = \frac{1}{\xi_0^2} - \frac{1}{\sinh^2(\xi_0)}. \quad (38)$$

Зависимости времён релаксации  $\tau_n$  и соответствующих весовых коэффициентов  $p_n$  от величины подмагничивающего поля  $\xi_0$  приведены на рис. 1 для  $n = 1, 2, 3$  и  $4$ . Как видно, вес  $p_n$  быстро уменьшается с ростом  $n$ . Фактически, динамическая восприимчивость (35) определяется только первыми тремя слагаемыми ( $n = 1, 2$  и  $3$ ), причём мода с номером  $n = 3$  даёт сколько-нибудь заметный вклад (по сравнению с первыми двумя модами) только при  $2 \lesssim \xi_0 \lesssim 7$  (см. вставку на рис. 1, б). Отметим в этой связи, что, к примеру, для частиц феррита кобальта (намагниченность насыщения  $M_s = 420$  э.м.е./см<sup>3</sup>) размером  $d \sim 7$  нм значению  $\xi_0 = 1$  отвечает поле  $H_0 \sim 500$  Э. Если  $\xi_0 \lesssim 1$ , то первая мода, как видно, полностью доминирует. В частности, при  $\xi_0 = 0$  только она имеет отличный от нуля вклад в восприимчивость частицы. Наконец, при  $\xi_0 \gtrsim 7$  различие между первой и второй модой

исчезает: сплошные линии и пунктир на рис. 1 сливаются.

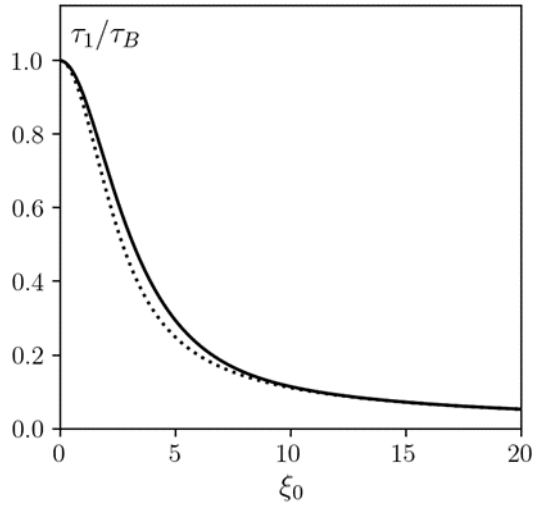
Таким образом, в общем случае динамическая магнитная восприимчивость рассматриваемой частицы представляется суммой нескольких (их число задаётся требуемой точностью вычислений) слагаемых дебаевского типа. Однако при малых ( $\xi_0 \lesssim 1$ ) и больших ( $\xi_0 \gtrsim 7$ ) значениях подмагничивающего поля играет роль только мода, отвечающая наибольшему времени релаксации, вклад же всех остальных слагаемых пренебрежимо мал.



**Рис. 2.** Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) частей динамической магнитной восприимчивости частицы при различных значениях подмагничивающего поля:  $\xi_0 = 0$  (линии 1), 1 (линии 2), 2 (линии 3) и 7 (линии 4). Сплошные линии – численный расчёт, пунктир – формула (39)

Частотные развёртки действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей динамической восприимчивости  $\chi$ ,

рассчитанные с помощью формулы (35) при различных значениях подмагничивающего поля  $\xi_0$ , показаны на рис. 2 сплошными линиями. Видно, что функция  $\chi''(\omega)$  имеет единственный максимум, которому соответствует участок резкого уменьшения величины  $\chi'$ . В отсутствие подмагничивания (линии 1) указанный пик приходится на частоту  $\omega\tau_B = 1$ ; приложение постоянного поля (линии 2 соответствуют полю  $\xi_0 = 1$ , линии 3 –  $\xi_0 = 2$ , линии 4 –  $\xi_0 = 7$ ) смещает его вправо – в область более высоких частот. Указанный сдвиг, очевидно, объясняется отмеченным выше уменьшением времени релаксации  $\tau_n$  с ростом  $\xi_0$ . Подчеркнём, что максимум поглощения на рис. 2, б является исключительно релаксационным: в принятом приближении «замороженного» суперпарамагнетизма рассматриваемая система не имеет собственных частот и, соответственно, резонансных свойств.



**Рис. 3.** Зависимость наибольшего времени релаксации частицы от величины подмагничивающего поля. Сплошная линия – численный расчёт, точки – формула (40)

В работе [8] для динамической магнитной восприимчивости наночастицы с сильной одноосной анизотропией, взвешенной в жидкости, было предложено аппроксимационное выражение

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_0}{1+i\omega\tau_1(\xi_0)}, \quad (39)$$

в котором время релаксации считается равным

$$\tau_1(\xi_0) = \tau_B \frac{\xi_0}{L(\xi_0)} \frac{dL(\xi_0)}{d\xi_0}. \quad (40)$$

Выражение (39) предполагает, что релаксационный спектр частицы является одномодовым. Поэтому следует ожидать, что его точность снижается при  $1 \lesssim \xi_0 \lesssim 7$ , когда  $\chi$  включает несколько слагаемых с заметным вкладом. В самом деле, как показывает сравнение на рис. 2 сплошных линий (численный расчёт) и точек (вычисления по формуле (39)), при  $\xi_0 = 1$  (линии 2) и  $\xi_0 = 2$  (линии 3) согласие двух типов вычислений явно хуже, чем при  $\xi_0 = 0$  (ли-

нии 1) и  $\xi_0 = 7$  (линии 4). Отметим, что другой причиной неточности формулы (39) является различие между временем (40) и найденным численно наибольшим временем релаксации  $\tau_l$ . Как показывает рис. 3, это различие особенно заметно как раз при  $1 \lesssim \xi_0 \lesssim 7$ .

## 5. Динамическая магнитная восприимчивость: произвольная амплитуда поля

Рассмотрим теперь ситуацию, когда амплитуда переменного поля имеет произвольное значение. Выполним Фурье-разложение статистических моментов  $b_l(t)$ :

$$b_l(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} b_l^k e^{ik\omega t}, \quad l = 1, 2, \dots \quad (41)$$

Подстановка (41) в систему (12) приводит к рекуррентным соотношениям вида:

$$\begin{aligned} & \left[ 1 + \frac{2ik\omega\tau_B}{l(l+1)} \right] b_l^k + \\ & + \frac{\xi_0}{2} \sqrt{\frac{1}{(2l+1)(2l+3)}} (b_{l+1}^{k-1} + b_{l+1}^{k+1}) - \\ & - \frac{\xi_0}{2} \sqrt{\frac{1}{(2l-1)(2l+1)}} (b_{l-1}^{k-1} + b_{l-1}^{k+1}) = 0. \end{aligned} \quad (42)$$

Решение этой системы линейных алгебраических уравнений одним из стандартных способов позволяет установить значение величин  $b_l^k$ . После этого в соответствии с выражением (17) может быть найдена безразмерная намагниченность  $m(t)$ :

$$m(t) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} b_1^k e^{ik\omega t}. \quad (43)$$

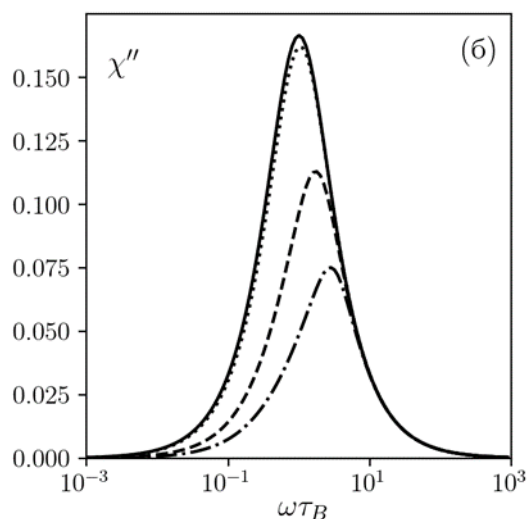
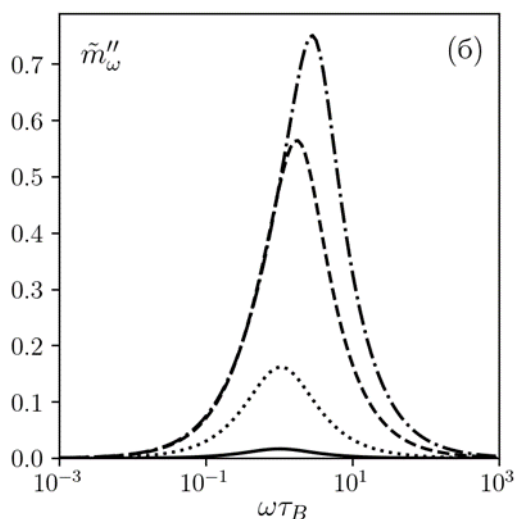
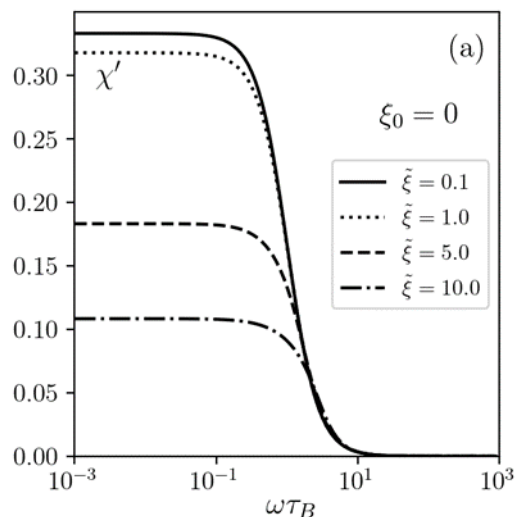
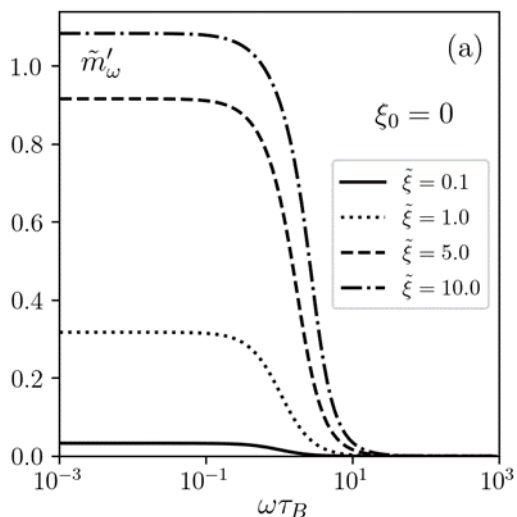
В качестве меры магнитного отклика частицы на приложение поля переменного поля выберем комплексную амплитуду

$$\tilde{m}_\omega = \sqrt{\frac{16\pi}{3}} b_1^1 \quad (44)$$

колебаний намагниченности на основной частоте (частоте приложенного поля). Кроме того, введём динамическую магнитную восприимчивость согласно

$$\chi(\omega) = \frac{\tilde{m}_\omega}{\xi}. \quad (45)$$

В пределе  $\xi \ll 1$  определённые таким образом величины  $\tilde{m}_\omega$  и  $\chi(\omega)$  принимают вид (34) и (35) соответственно. Их частотные зависимости при различных значениях амплитуды переменного поля для случая, когда подмагничивания нет, показаны на рис. 4 и 5. Видно, что увеличение  $\xi$  приводит к усилению сигнала  $\tilde{m}_\omega$ . Однако динамическая восприимчивость  $\chi$  при этом снижается. Этот нелинейный эффект (в линейном приближении  $\chi(\omega)$  вообще не зависит от  $\xi$ ) связан, главным образом, с



**Рис. 4** Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной амплитуды  $\tilde{m}_\omega$  при различных значениях амплитуды переменного поля:  $\tilde{\xi} = 0.1$  (сплошные линии), 1 (точки), 5 (пунктир) и 10 (штрих-пунктир). Подмагничивающее поле  $\zeta_0 = 0$

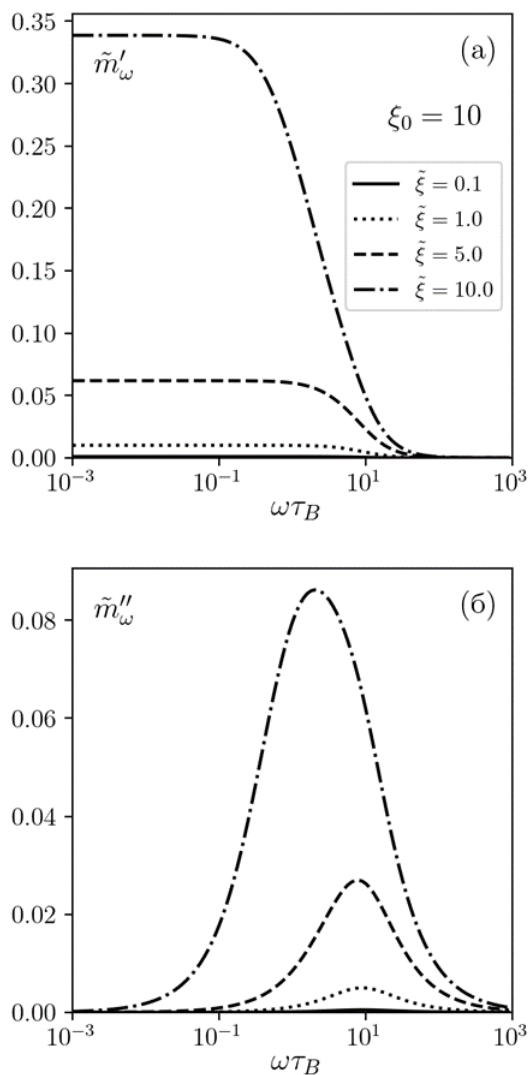
**Рис. 5** Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамической магнитной восприимчивости частицы при различных значениях амплитуды переменного поля:  $\tilde{\xi} = 0.1$  (сплошные линии), 1 (точки), 5 (пунктир), 10 (штрих-пунктир); подмагничивающее поле  $\zeta_0 = 0$

тем, что в сильных полях, когда энергия Зеемана превосходит тепловую энергию в несколько раз, изменение поля сравнительно слабо влияет на намагниченность  $m$  частицы.

Отметим также, что область частот, где мнимые части функций  $\tilde{m}_\omega(\omega)$  и  $\chi(\omega)$  достигают максимума, сдвигается при росте  $\tilde{\xi}$  вправо, что соответствует эффективному снижению времени магнитной релаксации частицы.

Приложение подмагничивающего поля может существенно изменить ситуацию. Это иллюстрируют рис. 6 и 7, где показаны частотные зависимости величин  $\tilde{m}_\omega$  и  $\chi$  при тех же амплитудах  $\tilde{\xi}$  возбуждающего поля, что и на рис. 4 и 5, но при наличии постоянного поля  $\zeta_0 = 10$ .

Как видно, в этом случае область дисперсии намагниченности  $\tilde{m}_\omega$  и динамической восприимчивости  $\chi$  смещается при росте  $\tilde{\xi}$  влево, а не вправо. Кроме того, увеличение  $\tilde{\xi}$  приводит к повышению, а не снижению динамической магнитной восприимчивости частицы. Указанные нелинейные эффекты возможны в тех случаях, когда отвечающая подмагничивающему полю энергия Зеемана превосходит тепловую энергию:  $\xi_0 \gtrsim 1$ . При этом условии существует преимущественная ориентация магнитного момента частицы  $\mu$  вдоль приложенного поля. Вероятность отклонения  $\mu$  от указанного направления под воздействием переменного поля растёт с увеличением амплитуды послед-

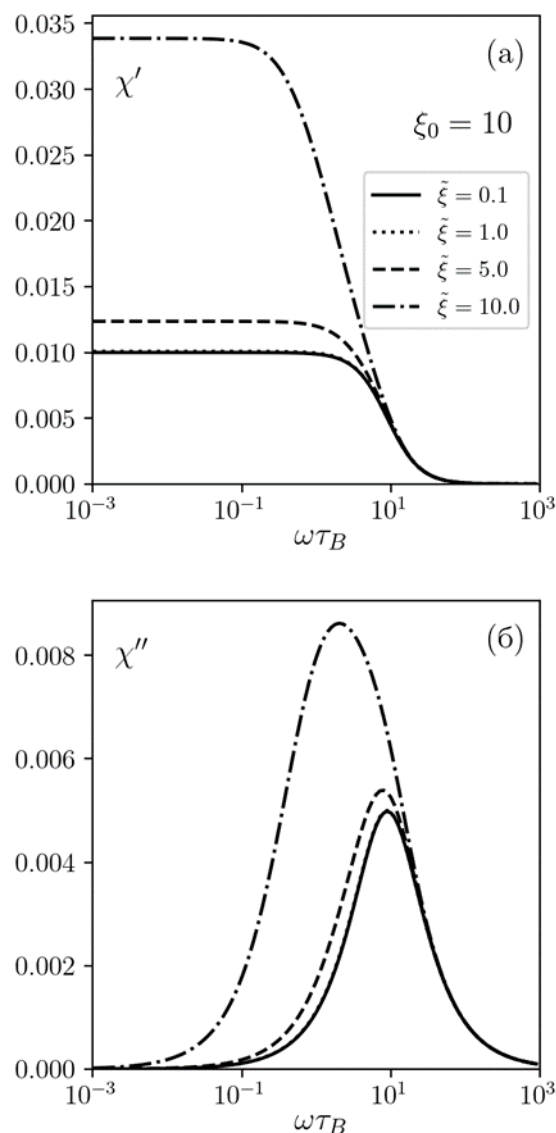


**Рис. 6** Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной амплитуды  $\tilde{m}_\omega$  при различных значениях амплитуды переменного поля:  $\tilde{\xi} = 0.1$  (сплошные линии), 1 (точки), 5 (пунктир) и 10 (штрих-пунктир). Подмагничивающее поле  $\xi_0 = 0$

него. Именно поэтому повышение  $\tilde{\xi}$  приводит к эффективному росту времени продольной магнитной релаксации и динамической магнитной восприимчивости частицы.

## 6. Заключение

Представлена теория продольного магнитного отклика взвешенных в жидкости наночастиц, внутренняя диффузия магнитного момента которых пренебрежимо мала. Показано, что в присутствии постоянного поля магнитный отклик указан-



**Рис. 7** Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной амплитуды  $\tilde{\chi}_\omega$  при различных значениях амплитуды переменного поля:  $\tilde{\xi} = 0.1$  (сплошные линии), 1 (точки), 5 (пунктир) и 10 (штрих-пунктир). Подмагничивающее поле  $\xi_0 = 10$

ных частиц на слабое переменное поле определяется суперпозицией счётного множества релаксационных мод. Их вклад в динамическую магнитную восприимчивость частиц немонотонно зависит от величины подмагничивающего поля. Если его значение мало (соответствующая энергия Зеемана меньше тепловой энергии) или, напротив, велико (энергия Зеемана превышает тепловую энергию на порядок и более), то доминирует единственная мода, отвечающая наибольшему времени релаксации. В этих случаях результаты численного расчёта динамической магнитной восприимчивости находятся в полном согласии с предложенным



ранее аппроксимационным выражением дебаевского вида.

Повышение амплитуды переменного поля приводит к росту основной Фурье-гармоники намагниченности частицы, а также появлению дополнительных гармоник. Если подмагничивания нет, то динамическая магнитная восприимчивость системы при этом падает, а максимум её мнимой части смещается в область более высоких частот. Однако если к частице приложено подмагничивающее поле, величина которого такова, что соответствующая энергия Зеemана превосходит тепловую энергию, то тенденция является противоположной: с ростом амплитуды возбуждающего поля динамическая восприимчивость возрастает, а максимум её мнимой части сдвигается в область более низких частот.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А20-120020690030-5. Для численных расчётов использован кластер «Уран» (ИММ УрО РАН, Екатеринбург).

## Список литературы

1. Кокшаров Ю. А., Губин С. П., Таранов И. В., Хомутов Г. Б., Гуляев Ю. В. Магнитные наночастицы в медицине: успехи, проблемы, достижения // Радиотехника и электроника. 2022. Т. 67. № 2. С. 99–116. DOI: 10.31857/S0033849422020073.
2. Minuti A. M., Stoian G., Herea D.-D., Radu E., Lupu N., Chiriac H. Fe-Cr-Nb-B ferrofluid for biomedical applications // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. N. 9, 1488. DOI: 10.3390/nano12091488
3. Ji Y., Bai X., Sun H., Wang L., Xu J., Gan C., Dai Y., Hui H., Feng L. Biocompatible ferrofluid robot with photothermal property for targeted tumor therapy // *IEEE Robotics and Automation Letters*. 2022. Vol. 7, N. 4. P. 11517–11522. DOI: 10.1109/LRA.2022.3201696
4. Oehlsen O., Cervantes-Ramírez S. I., Cervantes-Avilés P., Medina-Velo I. A. Approaches on ferrofluid synthesis and applications: current status and future perspectives // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7. N. 4. P. 3134–3150. DOI: 10.1021/acsomega.1c05631
5. Степанов В. И., Шлиомис М. И. О совместной вращательной диффузии феррочастицы и ее магнитного момента // Известия АН СССР. Серия физическая. 1991. Т. 55. Вып. 6. С. 1042–1049.
6. Poperechny I. S. Combined rotational diffusion of a superparamagnetic particle and its magnetic moment: Solution of the kinetic equation // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 299, 112109. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112109
7. Poperechny I. S. Multipeak dynamic magnetic susceptibility of a superparamagnetic nanoparticle suspended in a fluid // *Physical Review B*. 2023. Vol. 107, 064416.

DOI: 10.1103/PhysRevB.107.064416

8. Poperechny I. S. Superparamagnetic effects in the linear magnetic response of polydisperse ensembles of nanoparticles suspended in a fluid // *Physical Review E*. 2024. Vol. 109, 044601. DOI: 10.1103/PhysRevE.109.044601
9. Марценюк М. А., Райхер Ю. Л., Шлиомис М. И. К кинетике намагничивания суспензий ферромагнитных частиц // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1973. Т. 65. Вып. 2. С. 834–841.
10. Ivanov A. O., Camp P. J. Effects of interactions on magnetization relaxation dynamics in ferrofluids // *Physical Review E*. 2020. Vol. 10, 032610. DOI: 10.1103/PhysRevE.102.032610
11. Ilg P. Simulating the flow of interacting ferrofluids with multiparticle collision dynamics // *Physical Review E*. 2022. Vol. 106, 064605. DOI: 10.1103/PhysRevE.106.064605
12. Subbotin I. M., Ivanov A. O., Camp P. J. Dynamics of magnetization growth and relaxation in ferrofluids // *Physical Review E*. 2024. Vol. 110, 024610. DOI: 10.1103/PhysRevE.110.024610

## References

1. Koksharov Yu., A., Gubin S. P., Taranov I. V., Khomutov G. B., Gulyaev Yu. V. Magnetic nanoparticles in medicine: progress, problems, and advances. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 101–116. DOI: 10.1134/S1064226922020073.
2. Minuti A. M., Stoian G., Herea D.-D., Radu E., Lupu N., Chiriac H. Fe-Cr-Nb-B ferrofluid for biomedical applications. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 9, 1488. DOI: 10.3390/nano12091488
3. Ji Y., Bai X., Sun H., Wang L., Xu J., Gan C., Dai Y., Hui H., Feng L. Biocompatible ferrofluid robot with photothermal property for targeted tumor therapy. *IEEE Robotics and Automation Letters*, 2022, vol. 7, no. 4, pp. 11517–11522. DOI: 10.1109/LRA.2022.3201696
4. Oehlsen O., Cervantes-Ramírez S. I., Cervantes-Avilés P., Medina-Velo I. A. Approaches on ferrofluid synthesis and applications: current status and future perspectives. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, no. 4, pp. 3134–3150. DOI: 10.1021/acsomega.1c05631
5. Stepanov V. I., Shliomis M. I. Combined rotational diffusion of a ferroparticle and its magnetic moment. *Bulletin of the Academy of Science of the USSR. Physical Series*, 1991, vol. 55, no. 6, pp. 1–8.
6. Poperechny I. S. Combined rotational diffusion of a superparamagnetic particle and its magnetic moment: Solution of the kinetic equation. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 299, 112109. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112109
7. Poperechny I. S. Multipeak dynamic magnetic susceptibility of a superparamagnetic nanoparticle

- suspended in a fluid. *Physical Review B*, 2023, vol. 107, 064416. DOI: 10.1103/PhysRevB.107.064416
8. Poperechny I. S. Superparamagnetic effects in the linear magnetic response of polydisperse ensembles of nanoparticles suspended in a fluid. *Physical Review E*, 2024, vol. 109, 044601. DOI: 10.1103/PhysRevE.109.044601
9. Martsenyuk M. A., Raikher Yu. L., Shliomis M. I. On the kinetics of magnetization of ferromagnetic particle suspension. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1974, vol. 38, no. 2, pp. 413–416.
10. Ivanov A. O., Camp P. J. Effects of interactions on magnetization relaxation dynamics in ferrofluids. *Physical Review E*, 2020, vol. 10, 032610. DOI: 10.1103/PhysRevE.102.032610
11. Ilg P. Simulating the flow of interacting ferrofluids with multiparticle collision dynamics. *Physical Review E*, 2022, vol. 106, 064605. DOI: 10.1103/PhysRevE.106.064605
12. Subbotin I. M., Ivanov A. O., Camp P. J. Dynamics of magnetization growth and relaxation in ferrofluids. *Physical Review E*, 2024, vol. 110, 024610. DOI: 10.1103/PhysRevE.110.024610

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Поперечный И. С. Продольный магнитный отклик взвешенных в жидкости однодоменных частиц с «замороженным» суперпарамагнетизмом // Вестник Пермского университета. Физика. 2024. № 4. С. 45–54. doi: 10.17072/1994-3598-2024-4-45-54

**Please cite this article in English as:**

Poperechny I. S. Single-domain particles suspended in a fluid: a longitudinal magnetic response in the case of “frozen” superparamagnetism. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 4, pp. 45–54, 10.17072/1994-3598-2024-4-45-54

**Сведения об авторах**

Игорь Сергеевич Поперечный, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, д. 1, Пермь, 614013; доцент физико-математического института, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068

**Author information**

Igor S. Poperechny, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia; Associate Professor, Institute of Physics and Mathematics, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia