

05

## Магнитная структура сферического кластера однодоменных частиц

© П.В. Меленев, В.В. Рушаков, Ю.Л. Райхер

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь  
E-mail: melenev@icmm.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2007 г.

Предложена численная модель для изучения магнитных свойств системы из конечного числа однодоменных частиц, равномерно распределенных по сферической поверхности. Алгоритм расчета основан на методе Монте-Карло. В нулевом внешнем поле магнитный момент любого сферического  $N$ -кластера равен нулю из-за образования вихревых структур; мерой магнитной завихренности является тороидный момент  $Q$ . Расчет показал, что при  $4 < N < 20$  значение  $Q$  составляет около 80% от максимального и практически не зависит от  $N$ , проявляя при этом слабый четно-нечетный эффект.

PACS: 75.70.Rf, 75.75.+a, 75.50.Mm, 81.16.Rf

Микрообъекты, в состав которых входят наночастицы феррита или ферромагнетика, представляют большой интерес с многих точек зрения. Так, в ряде бактерий и в клетках некоторых органов животных и человека обнаружены нанодисперсные магнетит и ферригидрит [1]. Эти магнитные частицы имеют биоминеральную природу, т.е. являются продуктами внутриклеточного синтеза, а не поступают в готовом виде из окружающей среды. Бактерия или клетка такого типа является природным магнитным микрокомпозитом (ММК), на структуру, механическое поведение и биологические свойства которого приложенное поле оказывает существенное влияние.

В последнее время быстро растет семейство синтетических ММК. Назовем для примера кластеры, получаемые при смешивании наночастиц маггемита с блок-сополимерами [2] и полимерные капсулы (микроконтейнеры), в стенки которых внедрены наномаггемит [3] или наномагнетит [4]. Еще один тип ММК представлен в работах [5,6] — это микрокапсулы диаметром  $\sim 1 \mu\text{m}$ , получаемые послойным электрохимическим осаждением наномагнетита (размер частиц  $\sim 10 \text{nm}$ ) на

полистироловые сферы-шаблоны с последующим плазменным выжиганием полистирола.

Общим признаком всех указанных объектов является небольшое (от десятка до нескольких сотен) количество образующих их наночастиц. Свойства магнитных ансамблей столь ограниченной „численности“ естественно изучать путем прямого расчета межчастичных взаимодействий, а затем на этой основе определять и поведение микрообъекта в целом.

Построим модель, выбирая в качестве прототипа ММК-капсулу, аналогичную описанной в [3–6]. Чтобы найти магнитные характеристики такого объекта, например начальную восприимчивость, необходимо уметь рассчитывать магнитное равновесие в ансамбле наночастиц при наличии топологических ограничений. Задача, решаемая в настоящей работе, формулируется следующим образом. Пусть на поверхности немагнитной твердой сферы распределены и позиционно зафиксированы  $N$  одинаковых ферромагнитных частиц. Эти частицы однодоменны — каждая обладает постоянным по величине магнитным моментом  $\boldsymbol{\mu}_i$  — и магнитоизотропны. В состоянии равновесия магнитный момент любой из частиц параллелен локальному полю  $\mathbf{H}_l$ , которое складывается из приложенного поля  $\mathbf{H}_0$  и магнитных полей, создаваемых всеми остальными частицами, т. е. выполняются условия

$$(\boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{H}_l) = 0, \quad \mathbf{H}_l(\mathbf{r}_i) = \mathbf{H}_0 + \sum_{j \neq i}^N \frac{3(\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{n}_{ij})\mathbf{n}_{ij} - \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3}; \quad (1)$$

здесь  $\mathbf{r}_{ij}$  — вектор, соединяющий центры частиц с номерами  $i$  и  $j$ , а  $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  — единичный вектор того же направления.

Как видно из соотношений (1), при „замороженной“ пространственной структуре ансамбля локальное поле оказывается линейной комбинацией компонент магнитных моментов, так что уравнения равновесия принимают вид квадратичной алгебраической системы относительно этих переменных. В силу анизотропии дипольного взаимодействия энергетический рельеф  $U(\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots)$  ансамбля весьма сложен: многочисленные корни системы (1) отвечают максимумам, минимумам и седловым точкам функции  $U$ . Истинному равновесию (мы считаем температуру достаточно низкой) отвечает главный, т. е. самый глубокий минимум  $U$ . Для его поиска мы используем численный алгоритм, который имитирует эволюцию системы из некоторой исходной неравновесной конфигурации в состояние равновесия или близкое к нему; удобно

считать, что этот процесс протекает в некотором „вычислительном“ времени.

Собственно расчету магнитного равновесия предшествует этап приготовления пространственной структуры ансамбля — равномерная расстановка частиц по поверхности сферы. Выбор критерия равномерности и поиск конфигурации, удовлетворяющей ему, — самостоятельные проблемы. В рассматриваемом случае мы используем решение задачи Томсона [7]. Это значит, что частицы помещаются в те положения, которые заняли бы на поверхности проводящей сферы  $N$  одинаковых, т. е. взаимно отталкивающихся точечных электрических зарядов. При произвольном  $N$  искомая конфигурация может быть определена только численно, однако для нескольких малых значений, в частности  $N = 6, 8, 12$  и  $20$ , задача Томсона имеет аналитические решения [8]. В указанных случаях (кроме  $N = 8$ ) абсолютному минимуму кулоновской энергии соответствуют правильные кристаллографические структуры; при  $N = 8$  конфигурация нетривиальна. Эти точные результаты помогают в оценке погрешности численных расчетов.

Расчет магнитной структуры ММК-капсулы, содержащей  $N$  частиц, выполняется в два этапа. Сначала по алгоритму Метрополиса метода Монте-Карло в комбинации с методом ограниченной глобальной оптимизации (ОГО, в оригинале — Constrained Global Optimization) [9], решается задача Томсона. Полученная пространственная структура ансамбля фиксируется. Второй этап использует ту же численную процедуру, но уже для разыскания глобального минимума магнитной энергии системы. Опишем кратко порядок действий при расчете магнитных свойств. Поскольку состояние ансамбля определяют  $N$  пар степеней свободы (угловые координаты векторов  $\mu_i$ ), магнитную энергию можно представить в виде

$$U(\mu_1 \dots \mu_N) = \sum_1^N U_i, \quad (2)$$

где  $U_i \propto \mu_i$  — вклад в энергию, обусловленный  $i$ -й парой степеней свободы. Минимизация функционала (2) проводится итерационно, а каждая итерация (пусть ее номер  $n$ ) состоит из нескольких шагов. Сначала при текущих значениях переменных состояния находится полная энергия системы. После этого для каждого  $U_i^{(n)}$  рассчитывается выражение

$$\Delta_i^{(n)} = \exp[-(U_i^{(n)} - C^{(n)})/T^{(n)}], \quad (3)$$

где „температура“  $T^{(n)}$  контролирует приближение переменных состояния к значениям, соответствующим глобальному минимуму энергии

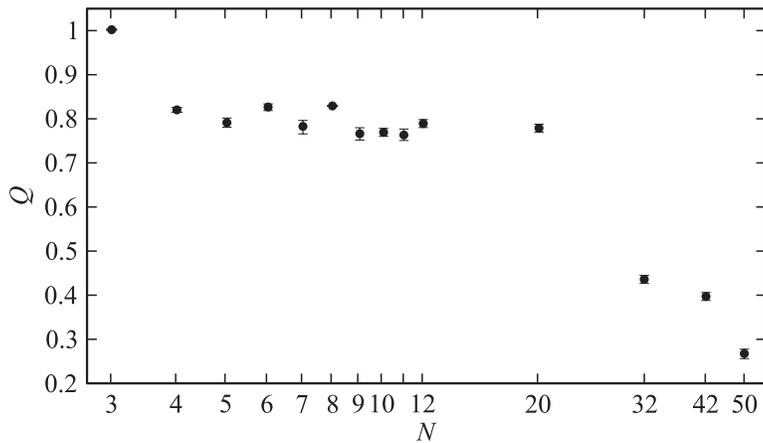
ансамбля. Величина  $C^{(n)}$  определяет порог энергии, приходящейся на одну пару степеней свободы. Сравнением  $U_i^{(n)}$  и  $C^{(n)}$  выделяются те переменные состояния, которые будут варьироваться на следующем шаге. А именно если  $U_i^{(n)} > C^{(n)}$ , то генерируется случайная величина  $q$ , равномерно распределенная в интервале  $(0, 1)$ . Если  $\Delta_i^{(n)} < q$ , то  $i$ -я пара угловых координат варьируется; в противном случае ее значение остается неизменным. После выполнения такой селекции степеней свободы и присвоения им новых значений в результате розыгрыша расчет по методу ОГО завершается стандартным шагом алгоритма Метрополиса. Как видно из (3), параметрами метода являются величины  $C^{(n)}$  и  $T^{(n)}$  (последняя, как правило, меняется не на каждом шаге, а после некоторой серии шагов), а также темп понижения  $T^{(n)}$ . Оптимальные значения всех этих чисел подбираются заново в каждой конкретной задаче. Так, например, для расчета магнитной конфигурации систем с малыми  $N$  требуется „охлаждение“ до более низкой температуры, но при этом  $T^{(n)}$  можно уменьшать быстрее.

Как показали вычисления, в отсутствие внешнего поля в ансамблях с  $N \geq 3$  магнитные моменты частиц ориентируются касательно к поверхности сферы и образуют замкнутые вихревые структуры. При этом независимо от значения  $N$  магнитный момент системы практически равен нулю. Для характеристики таких вихревых распределений намагниченности подходящим параметром является средний тороидный момент, определяемый соотношением

$$\mathbf{Q} = (1/N) \sum_1^N (\mathbf{r}_i \times \boldsymbol{\mu}_i),$$

где  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -й частицы относительно центра сферы. Результаты вычисления тороидных моментов для кластеров с числом частиц от 3 до 50 представлены на рис. 1.

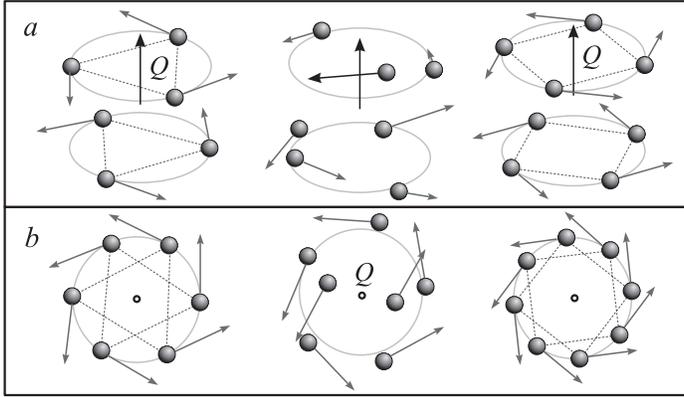
Из литературы известно строгое утверждение о том, что ансамбль магнитных диполей, распределенных регулярно на бесконечной плоскости, в отсутствие внешнего поля формирует структуру с нулевыми значениями суммарных магнитного и тороидного моментов [10]. В ансамбле, располагающемся на сфере при увеличении числа частиц, локальная конфигурация становится близкой к ситуации на плоскости. Следовательно, с ростом  $N$  величина  $Q$  должна стремиться к нулю. Расчетные данные, представленные на рис. 1, в целом подтверждают этот вывод. С другой стороны, даже при  $N = 50$  тороидный момент кластера



**Рис. 1.** Зависимость величины тороидного момента  $Q$  от числа частиц; горизонтальные линии указывают интервалы разброса результатов при многократном повторении расчета.

на сфере еще достаточно значителен: порядка 25% от максимального. Таким образом, функция  $Q(N)$  спадает достаточно медленно.

Для изучения ММК важно, однако, знать, как зависят от  $N$  структурные и магнитные характеристики ансамблей с небольшим числом частиц. Этот класс начинается с  $N = 3$  — сферического кластера с нулевым магнитным и максимальным ( $Q = 1$ ) тороидными моментами. Как видно из рис. 1, при переходе к  $N = 4$  параметр  $Q$  снижается приблизительно до 0.8 и затем остается вблизи этого числа вплоть до  $N = 20$ . Обратим внимание, что внутри интервала  $4 < N < 20$  равновесный тороидный момент кластера изменяется немонотонно, демонстрируя четно-нечетный эффект. В частности, при  $N = 6$  и  $8$  значения  $Q$  оказываются выше, чем при  $N = 5$  и  $7$ . Для объяснения этого факта вспомним, что величина  $Q$  отражает наличие в магнитном ансамбле глобальных вихревых структур. В кластерах с  $N = 6$  и  $8$ , как показывают точные решения, частицы располагаются поровну в двух параллельных плоскостях; в тех же плоскостях лежат их векторы  $\mu_i$ , закрученные в вихри одного направления. В результате кластер получает высокий удельный тороидный момент. В ансамблях с  $N = 5$  и  $7$  равномерное (в смысле Томсона) распределение частиц по сфере не обеспечивает правильной планарной магнитной структуры,



**Рис. 2.** Пространственные и магнитные конфигурации кластеров при  $N = 6, 7$  и  $8$ ;  $a$  — вид сбоку, стрелка в центре — рассчитанный вектор тороидного момента  $Q$ ;  $b$  — вид вдоль  $Q$ .

что и приводит (см. данные на рис. 1 и иллюстрации на рис. 2) к некоторому снижению величины  $Q$ .

В системах с числом частиц  $N > 20$  магнитные моменты образуют сразу несколько вихрей с разными направлениями закрутки. При этом вихри противоположного знака находятся друг от друга на расстояниях, заметно меньших, чем радиус сферы. Тем самым создаются условия для локального самоусреднения вихрей, что проявляется в резком снижении тороидного момента кластера.

**Выводы.** Предложены модель и численный алгоритм для расчета магнитных свойств кластера из конечного числа однодоменных частиц, равномерно распределенных на поверхности сферы. Показано, что кластеры с небольшим числом частиц ( $N \sim 10$ ) при нулевом суммарном магнитном моменте имеют высокий тороидный момент  $Q$ , „замороженный“ относительно пространственной структуры кластера. В этом случае в магнитной энергии частицы зеемановский вклад отсутствует, но остается отличным от нуля „вихревое“ слагаемое. Для ансамбля из  $\nu$  кластеров оно имеет вид [11]:

$$U_Q = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mathbf{Q}_{\alpha} \text{rot } \mathbf{H}_l(\mathbf{r}_{\alpha}).$$

Отсюда следует, что, создавая в образце заданное распределение токов, можно управлять ориентационным распределением тороидных моментов и через него распределением структурных осей частиц даже при полном отсутствии у последних магнитного момента.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ 05-02-16949 и 06-01-00723, а также гранта программы ECONET.

## Список литературы

- [1] *Frankel R.B., Moskowitz B.M.* Biogenic Magnets. // Magnetism: Molecules to Materials IV (J.S. Miller, M. Drillon, eds). Wiley-VCH, 2003. P. 205.
- [2] *Berret J.F., Schonbeck N., Gazeau F., El Kharrat D., Sandre O., Vacher A., Ariaud M.* // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1755.
- [3] *Lecommandoux S., Sandre O., Chécot F., Rodriguez-Hernandez J., Perzynski R.* // Advanced Materials. 2005. V. 17. P. 712.
- [4] *Shchukin D.G., Gorin D.A., Mohwald H.* // Langmuir. 2006. V. 22. P. 740.
- [5] *Schlachter A., Gruner M.E., Spasova M., Farle M., Entel P.* // Phase Transitions. 2005. V. 78. P. 741.
- [6] *Spasova M., Salgueirino-Maceira V., Schlachter A., Hilgendorff M., Giersig M., Liz-Marzán L.M., Farle M.* // J. Mater. Chem. V. 15. P. 1036.
- [7] *Thomson J.J.* // Philosophical Magazine. 1904. V. 7. P. 237.
- [8] *Wille L.T.* // Nature (London). 1986. V. 324. P. 46.
- [9] *Altschuler E.L., Williams T.J., Ratner E.R., Dowla F., Wooten F.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 2671.
- [10] *Мейлихов Е.З., Фарзетдинова Р.М.* // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. С. 875.
- [11] *Dubovik V., Martsenyuk M., Martsenyuk N.* // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 145. P. 211.