

## САМООРГАНИЗАЦИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ: ВЛИЯНИЕ РАДИУСА ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

*Е. Н. Циок<sup>1</sup>, Ю. Д. Фомин, Е. Е. Тареева, В. Н. Рыжов*

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, Россия

Многочастичные взаимодействия играют важную роль в самосборке коллоидных частиц во внешних вращающихся магнитных полях. Их роль недостаточно изучена из-за экспериментальных трудностей. Исследование фазовой диаграммы и сценариев плавления коллоидных частиц с эффективным потенциалом взаимодействия во внешнем вращающемся магнитном поле показало, что учет не только угла прецессии поля, но и дальнего действия трехчастичной части потенциала оказывает решающее влияние на границы областей фазовой диаграммы, включая критические и тройные точки газ–жидкость.

Many-body interactions play an important role in self-assembly of colloidal particles in external rotating magnetic fields. Their role has not been sufficiently studied due to experimental difficulties. The study of the phase diagram and melting scenarios of colloidal particles with an effective interaction potential in an external rotating magnetic field has shown that not only the precessing angle of the fields, but also the long-range radius of the three-body part of the potential has a decisive influence on the domain boundaries on the phase diagram, including gas–liquid critical and triple points.

PACS: 82.70.Dd; 07.05.Tp; 64.70.F–

### ВВЕДЕНИЕ

Возможность настройки эффективных взаимодействий между коллоидными частицами открывает большие перспективы для 3D-печати, для получения новых материалов и т. д. Взаимодействием между частицами можно управлять путем модификации дисперсионной среды, например, добавлением соли в раствор. Можно дополнительно модифицировать взаимодействие, применяя внешние электрические и магнитные поля. В отличие от случая магнитного поля, прецессирующего в плоскости образца или перпендикулярно ей, особый интерес представляет самосборка коллоидных суспензий при воздействии многоосевых магнитных полей. В этих полях наблюдаются страйп-фазы, нитевидные и змеевидные фазы, а также их сосуществование [1]. Изменяя угол прецессии трехмерных конических полей, можно управлять отталкиванием

---

<sup>1</sup>E-mail: elena.tsiok@gmail.com

или притяжением между частицами [2]. На основе экспериментальных данных, полученных при исследовании суспензии из парамагнитных частиц диоксида кремния при различных углах прецессии внешнего вращающегося магнитного поля, межчастичные взаимодействия можно явно разложить на основные составляющие, включая парное и трехчастичное взаимодействие частиц [3]. Было обнаружено [4], что в системе с таким эффективным потенциалом взаимодействия в зависимости от угла прецессии поля могут реализовываться различные сценарии плавления двумерных систем, которых на данный момент насчитывается три [5,6]. Так, при малых углах прецессии поля фазовая диаграмма состоит из треугольного кристалла, который плавится по теории Березинского–Костерлица–Таулесса–Хальперина–Нельсона–Янга (БКТХНЯ): два непрерывных перехода типа Березинского–Костерлица–Таулесса (БКТ) с промежуточной гексатической фазой. При средних углах прецессии поля образуются треугольные кристаллы высокой и низкой плотности, между которыми обнаружена фаза с решеткой Кагоме. При этом треугольный кристалл низкой плотности плавится путем двух непрерывных переходов типа БКТ. При больших углах прецессии были обнаружены переход газ–жидкость, критическая и тройная точки и смена сценария плавления треугольного кристалла с увеличением плотности и температуры от одного перехода первого рода жидкость–кристалл на сценарий, предложенный Бернардом и Краусом [7], в котором плавление происходит посредством двух фазовых переходов: это переход кристалл–гексатик типа БКТ и переход первого рода из гексатика в жидкость.

В работе [8] было показано, что сужение притягивающей части в двумерной системе с обобщенным ( $n\pi$ )-потенциалом Леннард-Джонса приводит к подавлению перехода газ–жидкость.

Учитывая, что парная и трехчастичная части эффективного потенциала являются дальнедействующими, в данной работе мы исследовали фазовую диаграмму и сценарии плавления коллоидных частиц не только в зависимости от угла прецессии магнитного поля, но и от радиуса дальнедействия трехчастичной части потенциала и сравнили полученные результаты с результатами работы [4], в которой действие эффективного потенциала авторы ограничивали тремя координационными сферами.

## МЕТОДИКА

Система из 20 000 частиц с эффективным многочастичным потенциалом моделировалась в NVT-ансамбле методом молекулярной динамики (LAMMPS [9]). Были выбраны следующие углы прецессии магнитного поля: 30, 50 и 90° (поле вращается в плоскости системы). Моделирование проводили в широком диапазоне плотностей и температур с шагом по времени  $dt = 0,001$ , стартуя с гексагональной решетки. Мы использовали радиусы отсечки 12,0 и 8,0 для парной и трехчастичной частей эффективного потенциала соответственно. Выбранные радиусы включали в себя более шести координационных сфер, что значительно превышает радиус дальнедействия эффективного потенциала в работе [4]. Уравновешивание системы проводилось на протяжении 30 млн шагов моделирования с последующим моделированием на протяжении 20 млн шагов для сбора данных в приведенных единицах, нормированных на параметры потенциала [3]. Рабочий шаг по плотности составлял 0,01–0,02.

В двумерных кристаллах различают два параметра порядка: дальнедействующий ориентационный (ОПП) и квазидальний трансляционный (ТПП) за счет наличия топологических дефектов, таких как пара связанных дислокаций [10]. Согласно теории БКТХНЯ, плавление двумерного кристалла и переход в гексатическую фазу начинается с диссоциации связанных пар дислокаций, что приводит к разрушению квазидальнего ТПП и спаданию его корреляций от степенного к экспоненциальному закону. Итак, кристалл теряет свою устойчивость по отношению к гексатической фазе при степенном поведении трансляционной корреляционной функции (ТКФ) с показателем степени  $\eta_T = 1/3$ . За счет образования свободных дислокаций в гексатической фазе ОПП становится квазидальним с сохранением степенного поведения ориентационной корреляционной функции (ОКФ). Диссоциация дислокаций с образованием свободных дисклинаций приводит к разрушению квазидальнего ОПП в гексатической фазе и переходу ее в изотропную жидкость. Потеря устойчивости гексатической фазы по отношению к жидкости возникает при степенном поведении ОКФ с показателем степени  $\eta_6 = 1/4$  [10].

Фазовый переход, связанный с плавлением двумерного кристалла, явно отражается на уравнении состояния вдоль изотерм в виде особенностей. Так, при плавлении БКТХНЯ уравнение состояния должно быть монотонным, без петель и четких изгибов. Наличие на изотерме петли Майера–Вуда говорит о переходе первого рода. Соотнесение границ устойчивости кристалла и гексатической фазы с особенностями на изотерме приводит к точному определению сценария плавления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в работе [4], при больших углах прецессии магнитного поля эффективный потенциал характеризуется наличием короткодействующего отталкивания и дальнедействующего притяжения, подобно потенциалу Леннард-Джонса, и фазовая диаграмма состоит из двух частей: перехода газ–жидкость и плавления треугольного кристалла при высоких плотностях. На рис. 1 показаны полные изотермы системы при угле прецессии поля  $\theta = 90^\circ$  (в плоскости системы) и  $T = 1,0$  для радиуса дальнего действия трехчастичной части потенциала  $r_{\text{cut}} = 8,0$  (зеленая) и  $r_{\text{cut}} = 3,0$  (синяя) из [4].

Видно, что переход газ–жидкость наблюдается только на изотерме синего цвета, т. е. она соответствует изотерме ниже температуры критической точки  $T_c$ . Изотерма зеленого цвета соответствует температуре выше  $T_c$ . На обеих изотермах при высоких плотностях наблюдается петля Майера–Вуда, соответствующая переходу первого рода жидкость–кристалл. На изотерме зеленого цвета она находится при более низких плотностях и более высоких давлениях. Если строить рассуждения в терминах парного (nm)-потенциала [8], то учет дальнего действия трехчастичной части потенциала приводит к уменьшению глубины притягивающей ямы и, следовательно, к понижению  $T_c$  и сужению области перехода газ–жидкость, а плавление кристалла при более низких плотностях (расширение решетки за счет силы отталкивания) требует более высоких давлений.

При малом угле прецессии поля  $\theta = 30^\circ$  картина качественно не изменилась по сравнению с результатами работы [4]. Дальнее действие трехчастичной части потенци-

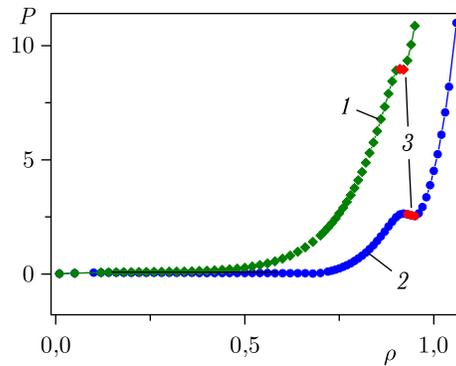


Рис. 1 (цветной в электронной версии). Изотермы  $T = 1,0$  при угле прецессии поля  $\theta = 90^\circ$  и  $r_{\text{cut}} = 8,0$  (зеленые символы, 1) и  $r_{\text{cut}} = 3,0$  (синие символы, 2) из [4]. Красными символами (3) показана область между границами устойчивости кристалла и гексатической фазы из асимптотического поведения ОКФ и ТКФ, как в [4]. Эта область попадает внутрь петли Майера–Вуда, что соответствует переходу первого рода жидкость–кристалл

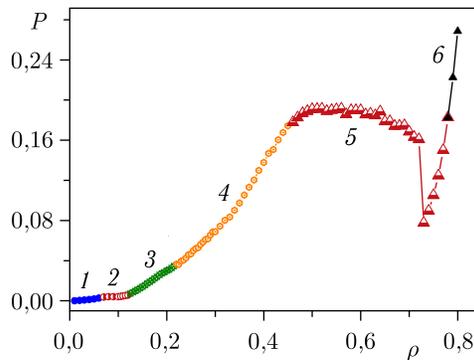


Рис. 2 (цветной в электронной версии). Изотерма  $T = 0,01$  при угле прецессии поля  $\theta = 50^\circ$  и  $r_{\text{cut}} = 8,0$ . 1 — изотропная жидкость; 2 — кроссовер жидкость – закрученные страйпы; 3 — закрученные страйпы; 4 — сетчатая фаза; 5 — двухфазная область сетчатая фаза – треугольный кристалл; 6 — треугольный кристалл высокой плотности

ала не повлияло на чисто отталкивательный характер взаимодействия и плавление согласно теории БКТХНЯ.

При средних углах прецессии магнитного поля  $\theta = 50^\circ$  эффективный потенциал в целом остается чисто отталкивательным, что приводит к исчезновению перехода газ–жидкость. Однако он характеризуется наличием нескольких масштабов длин. Учет дальнего действия трехчастичной части потенциала привел к кардинальному изменению фазовой диаграммы: вместо плавления треугольного кристалла низкой и высокой плотности, между которыми была обнаружена фаза с решеткой КагOME при  $r_{\text{cut}} = 3,0$  [4], образовалась непрерывная последовательность переходов между неупорядоченными фазами с различным локальным окружением. Упорядоченные или хаотические нитевидные структуры, подобно наблюдаемым в [1], стабильны при низкой

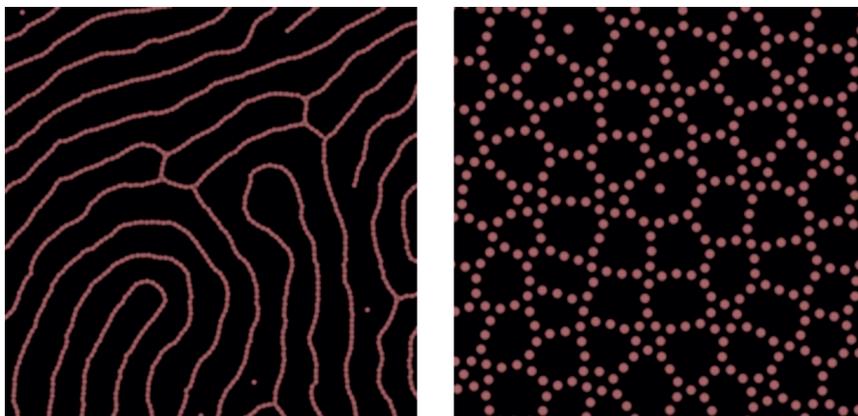


Рис. 3. Снимки системы в соответствии с обозначениями на рис. 2: слева — 3, справа — 4

плотности. С увеличением плотности нитевидные структуры образуют поперечные связи и формируется сетчатая структура, которая при сжатии переходит в треугольный кристалл высокой плотности (рис. 2). Снимки системы 3 и 4 (см. рис. 2) показаны на рис. 3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, фазовая диаграмма и сценарии двумерного плавления системы с трехчастичным эффективным потенциалом взаимодействия коллоидных частиц во внешнем вращающемся магнитном поле кардинально зависят не только от угла прецессии поля, но и от радиуса дальнего действия трехчастичной части потенциала. Учет дальнего действия трехчастичной части потенциала приводит к перераспределению соотношения между силами отталкивания и притяжения, что проявляется в подавлении перехода газ–жидкость с уменьшением угла прецессии магнитного поля и образовании стабильных нитевидных структур, из которых образуются неупорядоченные фазы с различным локальным окружением. Результаты этой работы раскрывают роль сильных многочастичных взаимодействий при самосборке коллоидных частиц во внешнем магнитном поле, их плавлении и в кинетике фазовых переходов.

**Благодарности.** Работа выполнена с использованием оборудования Межведомственного суперкомпьютерного центра и центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса», входящих в состав НИЦ «Курчатовский институт».

**Финансирование.** Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института физики высоких давлений РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Solis K. J., Martin J. M.* // *Soft Matter*. 2017. V. 13, No. 34. P. 5676–5683.
2. *Libet P. A., Shirokova A. A., Simkin I. V., Yakovlev E. V., Yurchenko S. O.* // *St. Petersburg Polytechn. Univ. J. Phys. Math.* 2023. V. 16, No. 1.1. P. 205–210.
3. *Yakovlev E. V., Kryuchkov N. P., Korsakova S. A., Dmitryuk N. A., Ovcharov P. V., Andronic M. M., Rodionov I. A., Sapelkin A. V., Yurchenko S. O.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 608. P. 564–574.
4. *Tsiok E. N., Bobkov S. A., Gaiduk E. A., Tareyeva E. E., Fomin Yu. D., Ryzhov V. N.* // *Phys. Wave Phenomena*. 2024. V. 32, No. 3. P. 171–177.
5. *Ryzhov V. N., Tareyeva E. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N.* // *Phys. Usp.* 2017. V. 60, No. 9. P. 857.
6. *Ryzhov V. N., Gaiduk E. A., Tareyeva E. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N.* // *JETP*. 2023. V. 137, No. 1. P. 125–150.
7. *Bernard E. P., Krauth W.* // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107, No. 15. P. 155704.
8. *Tsiok E. N., Fomin Yu. D., Gaiduk E. A., Tareyeva E. E., Ryzhov V. N., Libet P. A., Dmitryuk N. A., Kryuchkov N. P., Yurchenko S. O.* // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 156. P. 114703.
9. *Plimpton S.* // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117, No. 1. P. 1–19.
10. *Ryzhov V. N., Gaiduk E. A., Fomin Yu. D., Tsiok E. N.* // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2023. V. 20, No. 5. P. 1124–1127.

Получено 31 октября 2024 г.