

## Магнитное взаимодействие нанокластеров в бимодальном ферроколлоиде<sup>1</sup>

**А.А. Кузнецов**

*Венский университет, г. Вена, Австрия*

*E-mail: andrey.kuznetsov@univie.ac.at*

В работе рассматривается задача о взаимодействии пары суперпарамагнитных нанокластеров, взвешенных в нанодисперсном ферроколлоиде и помещенных в постоянное однородное магнитное поле. Основным инструментом исследования является многочастичное моделирование методом ланжевеновской динамики. При решении задачи напрямую учитываются диполь-дипольные и стерические взаимодействия между наночастицами и кластерами. Полная сила, действующая на кластеры, рассчитана для различных значений управляющих параметров – напряжённости внешнего поля и энергии диполь-дипольных взаимодействий. Показано, что в широких диапазонах этих значений между кластерами действует эффективное короткодействующее притяжение. Сила взаимодействия растёт с увеличением параметра диполь-дипольных взаимодействий. Установлено, что самоорганизация наночастиц в окрестности кластеров также усиливает их притяжение. При прочих равных условиях сила межкластерного притяжения в структурированном ферроколлоиде может быть в 1.5-2 раза выше, чем в однородном.

*Ключевые слова: ферроколлоид, магнитные наночастицы, магнитные взаимодействия*

### Введение

Ферроколлоиды или магнитные жидкости – это коллоидные растворы однодоменных наночастиц в немагнитной жидкости-носителе. Сочетание высокой магнитной восприимчивости со способностью сохранять текучесть в широком диапазоне внешних воздействий обуславливают активное применение этой искусственно синтезируемой субстанции в различных отраслях промышленности и медицине. На основе магнитной жидкости создаются сепараторы для обогащения руд цветных металлов, герметизаторы вращающихся валов, демпферные устройства, разнообразные чувствительные датчики, мощные электродинамические громкоговорители с магнитожидкостным охлаждением и магнитные смазочные материалы [1].

Известно, что некоторые промышленные образцы ферроколлоидов содержат не только однодоменные наночастицы, но и стабильные квазисферические нанокластеры, состоящие из нескольких десятков частиц [2]. Точный механизм формирования таких кластеров неизвестен, но предположительно они могут возникать из-за дефектов в защитных оболочках отдельных наночастиц. Присутствие нанокластеров потенциально может оказывать существенное влияние на магнитные, транспортные и реологические свойства ферроколлоидов [3,4]. Также в последние годы усилился интерес исследователей к искусственно синтезируемым магнитным нанокластерам благодаря возможности их использования в медицине [5]. К перспективным биомедицинским приложениям нанокластеров относятся магнитная сепарация и иммунохимический анализ [6–8], адресная доставка лекарств [9,10], магнитно-резонансная томография [11–13] и магнитная гипертермия [14–16].

Несмотря на возросший практический интерес к нанокластерам, работы по теоретическому изучению их свойств пока немногочисленны. В работе [17] нами была подробно рассмотрена задача о взаимодействии между парой суперпарамагнитных нанокластеров, взвешенных в немагнитной среде в присутствии однородного магнитного поля. Было показано, что поле всегда индуцирует межкластерное притяжение, которое возрастает при увеличении параметра диполь-дипольных взаимодействий. В этой работе мы попытаемся обобщить полученные ранее результаты на случай, когда нанокластеры взвешены в ферроколлоиде. Эта задача кажется нам особенно интересной в контексте работы [18]. Авторы [18] исследовали так называемую бимодальную

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-31-60036)

магнитореологическую суспензию – суспензию микронных металлических частиц в нанодисперсной магнитной жидкости. Им удалось экспериментально показать, что при включении магнитного поля эффективное взаимодействие между уединенной парой микрочастиц имеет характер отталкивания при их плотном контакте и характер притяжения при их достаточной удаленности. При этом, очевидно, существует зависящее от поля оптимальное межчастичное расстояние, при котором пара микрочастиц находится в равновесии. Кроме того, в этой равновесной конфигурации концентрация магнитных наночастиц в пространстве между намагниченными микрочастицами существенно выше, чем средняя концентрация наночастиц в несущей феррожидкости. Цель настоящей работы – понять, могут ли взвешенные в ферроколлоиде намагниченные нанокластеры испытывать при плотном контакте короткодействующее отталкивание подобно микрочастицам из работы [18]. Для решения этой проблемы будет использовано прямое численное моделирование методом ланжевеновской динамики.

### Детали численного моделирования

Моделируемая система представляет собой пару квазисферических магнитных нанокластеров диаметром  $D_c$  каждый. Каждый кластер состоит из  $N_c$  идентичных однодоменных наночастиц. Каждая наночастица в свою очередь моделируется как дипольная сфера с диаметром  $d$  и магнитным моментом  $\mu$ . Наночастицы размещены в объёме кластера случайным образом, их объёмная доля внутри кластера составляет  $\varphi_c = N_c d^3 / D_c^3$ . Положение частиц внутри кластера предполагается неизменным, однако их магнитные моменты могут свободно вращаться под действием внешних магнитных полей и/или в результате тепловых флуктуаций. Расстояние между центрами кластеров обозначим как  $l$ . В пространстве вокруг кластеров случайным образом распределены свободные наночастицы, имитирующие ферроколлоид. Свободные наночастицы имеют все те же параметры, что и наночастицы внутри кластеров. Единственное отличие – свободные частицы сохраняют как пространственные, так и вращательные степени свободы. Среднюю объёмную долю свободных наночастиц обозначим как  $\Phi$ . Между каждой парой наночастиц  $i$  и  $j$  в системе действует диполь-дипольное взаимодействие, соответствующий потенциал может быть записан как

$$u_{DD} = \mu_0 \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}_{ij}$  – вектор между центрами частиц,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума. Стерическое отталкивание частиц моделируется с помощью потенциала Вика-Чандлера-Андерсона (обрезанного и смещенного потенциала Леннарда-Джонса) [19]:

$$u_{WCA} = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} < 2^{1/6} d \\ 0, & r_{ij} \geq 2^{1/6} d \end{cases}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы для соответствующего потенциала Леннарда-Джонса. Вдоль линии, соединяющей центры кластеров, действует однородное магнитное поле напряженностью  $H$ . Взаимодействие  $i$ -го магнитного момента с полем описывается потенциалом

$$u_H = -\mu_0 \boldsymbol{\mu}_i \mathbf{H}. \quad (3)$$

Вся система термостатирована и поддерживается при постоянной температуре  $T$ .

Для расчёта равновесных свойств описанной системы использовался пакет молекулярно-динамического моделирования ESPResSo 4.1.4 [20]. Расчётная ячейка, в которой размещались кластеры и свободные наночастицы, представляла собой куб с длиной ребра  $L$ . На ячейку накладывались трёхмерные периодические граничные условия. Техника ланжевеновского термостата использовалась для поддержания постоянной температуры, а алгоритм Р<sup>3</sup>М использовался для корректного расчёта дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий [21]. Число свободных наночастиц в ячейке было равно  $N = 2000$ , а их средняя объёмная доля составляла  $\Phi = 0.002$ . Число частиц в кластерах было равно  $N_c = 250$ , их объёмная доля внутри кластера составляла  $\varphi_c = 0.3$ . Управляющими параметрами симуляции выступали три безразмерные величины. Во-

первых, параметр Ланжевена, равный отношению между характерной энергией наночастицы в поле и энергией теплового движения:

$$\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}. \quad (4)$$

Во-вторых, параметр диполь-дипольных взаимодействий:

$$\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu^2}{d^3 k_B T}. \quad (5)$$

В-третьих, относительное расстояние между центрами двух кластеров

$$\Lambda = \frac{l}{D_c}. \quad (6)$$

Основным результатом каждой симуляции было среднее значение силы, действующей на каждый из кластеров  $F$ . Стандартные инструменты ESPResSo использовались, чтобы определить полную силу действующую на каждую наночастицу внутри кластера, после чего эти силы суммировались. Предварительные расчёты показали, что сила, действующая на кластеры была направлена вдоль оси, соединяющей центры кластеров (эта ось совпадала с направлением действия внешнего поля). Действующие на кластеры силы были близки по модулю и противоположны по направлению. В дальнейшем будет приводиться значение силы, усредненное по двум кластерам. Положительное значение будет отвечать притяжению кластеров, а отрицательное – отталкиванию.

Для каждого набора параметров проводилось как минимум пять независимых симуляций, отличающихся начальными положениями частиц и начальной ориентацией их магнитных моментов. Данные моделирования, представленные на рисунках ниже символами, всегда соответствуют значениям силы, усредненным по всем независимым симуляциям (заливка демонстрирует соответствующие 95%-ные доверительные интервалы).

## Теория

В дополнение к численному моделированию для оценки силы взаимодействия между нанокластерами можно использовать следующую упрощенную теоретическую модель. Будем считать кластеры однородно намагниченными сферами с некоторым магнитным моментом  $\mathbf{M}$ , направленным вдоль внешнего поля. Поскольку вектор, соединяющий центры кластеров, по условию задачи также всегда направлен вдоль поля, то магнитная сила между кластерами может быть записана как [17]

$$F = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{6M^2}{l^4}. \quad (7)$$

Выражение можно переписать в виде

$$\frac{FD_c}{N_c k_B T} = \frac{3}{4} \chi_L^C \frac{\psi^2(\xi)}{\Lambda^4}. \quad (8)$$

где  $\chi_L^C = 8\lambda\phi_c$  – т.н. «ланжевенская восприимчивость» кластера,  $\psi(\xi)$  – функция, описывающая нормированную намагниченность кластера. В предельном случае полного отсутствия диполь-дипольных взаимодействий эту роль выполняет стандартная функция Ланжевена:  $\psi(\xi) = L(\xi) = \coth \xi - 1/\xi$ . Для более точного определения функции  $\psi(\xi)$  мы можем пренебречь магнитными свойствами среды, в которой взвешены кластеры, и их взаимным подмагничиванием, но учесть взаимодействия между частицами внутри самых кластеров. Сделаем это в рамках т.н. «модифицированной теории среднего поля» (МТСП) [23]:

$$\psi(\xi) = L\left(\xi_{\text{int}}^C + \chi_L^C L\left(\xi_{\text{int}}^C\right)\right), \quad \xi_{\text{int}}^C = \xi - \chi_L^C \psi(\xi). \quad (9)$$

Здесь  $\xi_{\text{int}}^C$  – параметр, среднее безразмерное поле внутри кластера (оно равно сумме внешнего и размагничивающего полей). Уравнение (9) дает точное описание начального участка кривой

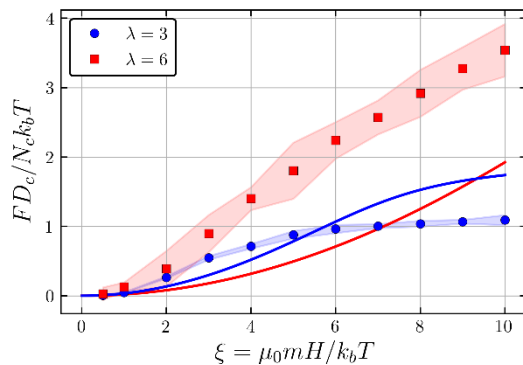
намагничивания уединенного нанокластера, но превышает величину магнитного момента при  $\xi > 2$ . Тем не менее даже в этой области оно демонстрирует большую точность, чем простая функция Ланжевена.

## Результаты

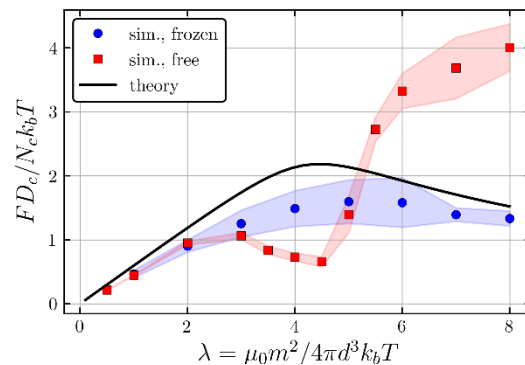
Сила, действующая на кластеры, была рассчитана в следующих диапазонах параметров:  $1 \leq \lambda \leq 8$ ,  $0 \leq \xi \leq 10$ ,  $1 \leq \Lambda \leq 2$ . Основным результатом симуляций в том, что всюду в указанных диапазонах между кластерами действует эффективное притяжение.

На рис. 1 продемонстрированы зависимости силы притяжения между кластерами от величины приложенного поля. Видно, что при умеренном значении параметра диполь-дипольного взаимодействия  $\lambda = 3$ , сила сначала нелинейно растет с полем, а после достигает плато. Этот эффект корректно воспроизводится уравнениями (8)-(9) и связан с насыщением нормированной намагниченности в достаточно сильных полях ( $\psi(\xi) \rightarrow 1$  при  $\xi \rightarrow \infty$ ). При  $\xi > 6$  теоретические значения силы превышают результаты моделирования, что, вероятно, связано с погрешностью самой МТСП в сильных полях. Ситуация существенно меняется при увеличении параметра взаимодействия. Известно, что увеличение энергии диполь-дипольных взаимодействий ведет к усилению размагничивающих полей внутри наноклаusters [23] и даже  $\xi \sim 10$  магнитное насыщение в них ещё не достигается. В результате во всем исследованном диапазоне полей сила межкластерного притяжения при  $\lambda = 6$  растёт. Ещё одно отличие от случая  $\lambda = 3$  в том, что теперь расчётные значения силы всюду лежат *выше* теоретических предсказаний.

Рисунок 2 показывает как межкластерное притяжение в сильном поле ( $\xi = 10$ ) зависит от параметра  $\lambda$ . Теоретическая кривая ведёт себя немонотонно. Это также объясняется усилением размагничивающих полей внутри клаusters вместе с  $\lambda$ . При достаточно малых  $\lambda$ ,  $\xi = 10$  – область насыщения,  $\psi(\xi = 10) \approx 1$ . Как видно из (8), сила в этом случае линейно растёт с  $\lambda$ . Однако при достаточно высоком  $\lambda$ ,  $\psi(\xi = 10)$  начинает нелинейно спадать, как и результирующая сила. Данные моделирования на рис. 2 приведены в двух вариантах. В дополнение к стандартной серии симуляции клаusters в суспензии свободных наночастиц нами была проведена дополнительная серия численных экспериментов по модифицированному протоколу – теперь наночастицы, окружающие кластеры, случайным образом распределялись в объёме ячейки, после чего их



**Рис. 1.** Зависимость силы, действующей на кластеры, от параметра Ланжевена. Символы – данные моделирования, сплошные линии – уравнения (8) и (9). Разные цвета отвечают разным значениям  $\lambda$ .  $\Lambda = 1.25$ .

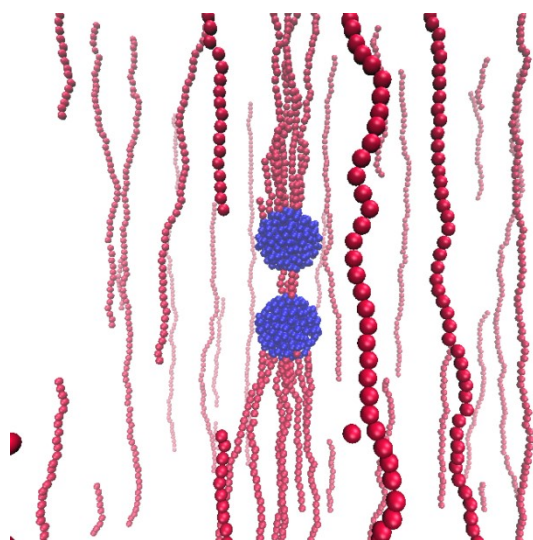


**Рис. 2.** Зависимость силы, действующей на кластеры, от параметра диполь-дипольного взаимодействия.  $\xi = 10$ ,  $\Lambda = 1.25$ . Символы – результаты моделирования, кривая – уравнения (8) и (9). Квадраты соответствуют стандартному протоколу моделирования, при котором наночастицы в жидкости сохраняют поступательные степени свободы. Круги соответствуют альтернативному протоколу, при котором наночастицы жидкости случайным образом распределены в расчётной ячейке и закреплены на своих местах

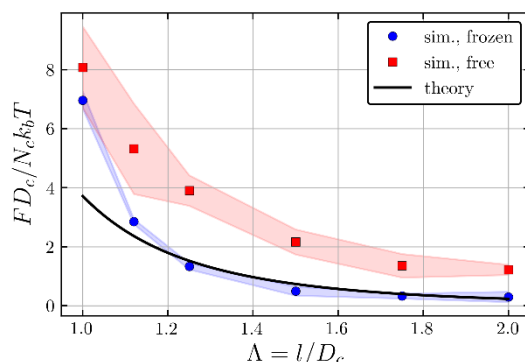
поступательные степени свободы «замораживались». Таким образом, возможное влияние процессов структурообразования и массопереноса было исключено. Мы видим, что в случае для суспензии свободных наночастиц совпадают с «замороженным» вариантом до  $\lambda = 3$ . При  $3 < \lambda < 5$  наблюдается небольшой спад, но уже при  $\lambda > 5$  имеет место аномальное усиление межкластерного притяжения, аналогичное тому, что мы наблюдали на рис. 1.

Известно, что при достаточно высоких значениях параметра диполь-дипольных взаимодействий ( $\lambda > 3$ ) однодоменные наночастицы объединяются в цепочки, выстроенные вдоль поля [22]. Простой визуальный анализ (см. рис. 3) указывает, что самоорганизация свободных наночастиц в цепи наблюдается и в нашей системе. Примечательно, что расположенная в центре расчётной ячейки пара нанокластеров выступает в роли агрегатора цепочек, которые «нарастают» на полюса кластеров сверху и снизу. Небольшие цепочки также формируются в зазоре между кластерами.

Наконец, на рис. 4 представлены зависимости силы от межкластерного расстояния. Как и на рис. 3, данные моделирования даны в двух вариантах – для свободной суспензии наночастиц и для «замороженного» ферроколлоида. При плотном контакте ( $\Lambda = 1$ ) притяжение максимально, а величина сила для обоих протоколов моделирования близка. Мы можем предположить, что в этом случае основную роль играет взаимное подмагничивание кластеров [17], а влияние окружающей среды второстепенно. По мере увеличения межкластерного расстояния разница становится более заметной. В случае «замороженной» системы данные моделирования весьма точно описываются теорией. В системе со свободными наночастицами сила притяжения при прочих равных условия может быть в 1.5-2 раза больше. Можно сделать вывод, что образование агрегатов в несущей жидкости ведет к усиленному притяжению кластеров.



**Рис. 3.** Мгновенный снимок моделируемой системы при  $\xi = 10$ ,  $\lambda = 8$  и  $\Lambda = 1.25$ . Магнитное поле направлено вертикально



**Рис. 4.** Зависимость силы, действующей на кластеры, от межкластерного расстояния.  $\xi = 10$ ,  $\lambda = 8$ . Все обозначения те же, что на рис. 2.

### Заключение

Задача об эффективной силе между парой магнитных нанокластеров, взвешенных в феррожидкости, была исследована численно с помощью метода молекулярной динамики. Полная сила, действующая на каждый кластер была рассчитана в широком диапазоне параметров. Основным качественным выводом, который может быть сделан на основе текущих результатов в том, что нанокластеры в феррожидкости активно притягиваются при наложении внешнего поля и стремятся к плотному контакту. Процессы агрегации наночастиц в окрестности кластеров приводят к усилению их эффективного притяжения при достаточно высокой энергии диполь-дипольных взаимодействий.

Наблюдаемые результаты не согласуются с экспериментально задокументированными свойствами бимодальных магнитореологических суспензий – суспензий магнитных микрочастиц в обычной нанодисперсной феррожидкости. При приложении поля в этих системах

наблюдается формирование так называемого «гало» – плотной оболочки наночастиц вблизи полюсов микрочастиц. Взаимодействие этих оболочек предположительно ведёт к отталкиванию микрочастиц при плотном контакте [18]. Причины расхождения пока не ясны. Согласно [18] важную роль в наблюдаемом отталкивании микрочастиц могло играть стерическое отталкивание наночастиц жидкости. Усиление роли стерического отталкивания в исследуемой нами системе можно ожидать при увеличении средней концентрации свободных наночастиц (пока мы рассматривали только случай разбавленного коллоида с  $\Phi = 0.002$ ).

Также стоит отметить, что моделируемые нами нанокластеры всё же не эквиваленты многодоменным микрочастицам из работы [18]. Во-первых, размеры микрочастиц обычно на несколько порядков выше размера наночастиц, а диаметр наших нанокластеров превышает диаметр наночастицы лишь на порядок. Во-вторых, магнитная проницаемость материала микрочастицы много выше проницаемости окружающей жидкой среды. Магнитные свойства нанокластеров, напротив, были очень близки к свойствам жидкости (они состояли из идентичных наночастиц). Логичным следующим шагом будет исследование системы, в которой частицы, из которых состоят нанокластеры, и свободные частицы будут обладать существенно различным по величине магнитным моментом.

### Литература

1. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 356 с.
2. *Buzmakov V. M., Pshenichnikov A. F.* On the structure of microaggregates in magnetite colloids // Journal of colloid and interface science. 1996. Vol. 182. N. 1. P. 63-70.
3. *Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F.* Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. Vol. 322. N. 17. P. 2575-2580.
4. *Borin, D., Zubarev, A., Chirikov, D., Müller, R., Odenbach, S.* Ferrofluid with clustered iron nanoparticles: Slow relaxation of rheological properties under joint action of shear flow and magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2011. Vol. 323. N. 10. P. 1273-1277.
5. *Dutz S.* Are magnetic multicore nanoparticles promising candidates for biomedical applications? // IEEE Transactions on Magnetics. 2016. Vol. 52. N. 9. P. 1-3.
6. *Ditsch A. et al.* Ion-exchange purification of proteins using magnetic nanoclusters // Biotechnology progress. 2006. Vol. 22. N. 4. P. 1153-1162.
7. *Ko J., Lim H. B.* Multicore magnetic nanoparticles (MMNPs) doped with Cs and FITC for the determination of biomarker in serum using ICP-MS // Analytical chemistry. 2014. Vol. 86. N 9. P. 4140-4144.
8. *Jeong A., Lim H. B.* Magnetophoretic separation ICP-MS immunoassay using Cs-doped multicore magnetic nanoparticles for the determination of salmonella typhimurium // Talanta. 2018. Vol. 178. P. 916-921.
9. *Bakandritsos A. et al.* Merging high doxorubicin loading with pronounced magnetic response and bio-repellent properties in hybrid drug nanocarriers // Small. 2012. Vol. 8. N. 15. P. 2381-2393.
10. *Lyer S. et al.* Nanomedical innovation: The SEON-concept for an improved cancer therapy with magnetic nanoparticles // Nanomedicine. 2015. Vol. 10. N. 21. P. 3287-3304.
11. *Lim E. K. et al.* Hyaluronan-modified magnetic nanoclusters for detection of CD44-overexpressing breast cancer by MR imaging // Biomaterials. 2011. Vol. 32. N. 31. P. 7941-7950.
12. *Pothayee N. et al.* Magnetic nanoclusters with hydrophilic spacing for dual drug delivery and sensitive magnetic resonance imaging // Journal of Materials Chemistry B. 2013. Vol. 1. N. 8. P. 1142-1149.
13. *Kim M. H. et al.* Magnetic Nanoclusters Engineered by Polymer-Controlled Self-Assembly for the Accurate Diagnosis of Atherosclerotic Plaques via Magnetic Resonance Imaging // Macromolecular bioscience. 2014. Vol. 14. N. 7. P. 943-952.
14. *Hemery G. et al.* Monocore vs. multicore magnetic iron oxide nanoparticles: Uptake by glioblastoma cells and efficiency for magnetic hyperthermia // Molecular Systems Design & Engineering. 2017. Vol. 2. N. 5. P. 629-639.

15. Sathya A. et al. One-step microwave-assisted synthesis of water-dispersible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoclusters for hyperthermia applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 439. P. 107-113.
16. Bender P. et al. Influence of clustering on the magnetic properties and hyperthermia performance of iron oxide nanoparticles // *Nanotechnology*. 2018. Vol. 29. No. 42, 425705.
17. Kuznetsov A. A. Zero-field and field-induced interactions between multicore magnetic nanoparticles // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. No. 5. P. 718.
18. López-López M. T., Zubarev A. Y., Bossis G. Repulsive force between two attractive dipoles, mediated by nanoparticles inside a ferrofluid // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6. N. 18. P. 4346-4349.
19. Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids // *The Journal of chemical physics*. 1971. Vol. 54. N. 12. P. 5237-5247.
20. Weik F. et al. ESPResSo 4.0 – an extensible software package for simulating soft matter systems // *The European Physical Journal Special Topics*. 2019. Vol. 227. N. 14. P. 1789-1816.
21. Cerda J. J. et al. P3M algorithm for dipolar interactions // *The Journal of chemical physics*. 2008. Vol. 129. N. 23, 234104.
22. Ivanov A. O., Wang Z., Holm C. Applying the chain formation model to magnetic properties of aggregated ferrofluids // *Physical Review E*. 2004. Vol. 69. N. 3, 031206.
23. Kuznetsov A. A. Equilibrium magnetization of a quasispherical cluster of single-domain particles // *Phys. Rev. B*. 2018. Vol. 98 (14). Art. no. 144418.

#### Сведения об авторах

Кузнецов Андрей Аркадьевич – кандидат физико-математических наук, постдок, Венский университет, г. Вена, Австрия.

## Magnetic interaction of nanoclusters in a bimodal ferrocolloid

**A.A. Kuznetsov**

*University of Vienna, Vienna, Austria*  
*E-mail: andrey.kuznetsov@univie.ac.at*

Abstract. Here, we discuss the problem of the interaction of a pair of superparamagnetic nanoclusters suspended in nanodispersed ferrocolloid and subjected to a uniform magnetic field. The main research instrument is the Langevin dynamics simulation method. When solving the problem, dipole-dipole and steric interactions between nanoparticles and clusters are directly taken into account. The netforce acting on the clusters is calculated for various values of the controlling parameters – the applied field intensity and the energy of dipole-dipole interparticle interactions. It is shown that in the wide ranges of these values there is an effective short-range attraction between clusters. The strength of the interaction is increasing with an increase in the dipolar coupling parameter. It has been established that the self-organization of nanoparticles in the vicinity of clusters also enhances their attraction. Other things being equal, the force of intercluster attraction in a structured ferrocolloid can be 1.5-2 times higher than in a homogeneous one.

Keywords: *ferrocolloid, magnetic nanoparticles, magnetic interactions*

#### References

1. Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
2. Buzmakov V. M., Pshenichnikov A. F. On the structure of microaggregates in magnetite colloids. *Journal of colloid and interface science*, 1996, vol. 182. no. 1. pp. 63-70.
3. Ivanov A. S., Pshenichnikov A. F. Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, vol. 322, no. 17. pp. 2575-2580.
4. Borin, D., Zubarev, A., Chirikov, D., Müller, R., Odenbach, S. Ferrofluid with clustered iron nanoparticles: Slow relaxation of rheological properties under joint action of shear flow and magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, vol. 323, no. 10, pp. 1273-1277.

5. Dutz S. Are magnetic multicore nanoparticles promising candidates for biomedical applications? *IEEE Transactions on Magnetism*, 2016, vol. 52, no. 9, pp. 1-3.
6. Ditsch A. et al. Ion-exchange purification of proteins using magnetic nanoclusters. *Biotechnology progress*, 2006, vol. 22, no. 4, pp. 1153-1162.
7. Ko J., Lim H. B. Multicore magnetic nanoparticles (MMNPs) doped with Cs and FITC for the determination of biomarker in serum using ICP-MS. *Analytical chemistry*, 2014, vol. 86, no. 9, pp. 4140-4144.
8. Jeong A., Lim H. B. Magnetophoretic separation ICP-MS immunoassay using Cs-doped multicore magnetic nanoparticles for the determination of salmonella typhimurium. *Talanta*, 2018, vol. 178, pp. 916-921.
9. Bakandritsos A. et al. Merging high doxorubicin loading with pronounced magnetic response and bio-repellent properties in hybrid drug nanocarriers. *Small*, 2012, vol. 8, no. 15, pp. 2381-2393.
10. Lyer S. et al. Nanomedical innovation: The SEON-concept for an improved cancer therapy with magnetic nanoparticles. *Nanomedicine*, 2015, vol. 10, no. 21, pp. 3287-3304.
11. Lim E. K. et al. Hyaluronan-modified magnetic nanoclusters for detection of CD44-overexpressing breast cancer by MR imaging. *Biomaterials*, 2011, vol. 32, no. 31, pp. 7941-7950.
12. Pothayee N. et al. Magnetic nanoclusters with hydrophilic spacing for dual drug delivery and sensitive magnetic resonance imaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, vol. 1, no. 8, pp. 1142-1149.
13. Kim M. H. et al. Magnetic Nanoclusters Engineered by Polymer-Controlled Self-Assembly for the Accurate Diagnosis of Atherosclerotic Plaques via Magnetic Resonance Imaging. *Macromolecular bioscience*, 2014, vol. 14, no. 7, pp. 943-952.
14. Hemery G. et al. Monocore vs. multicore magnetic iron oxide nanoparticles: Uptake by glioblastoma cells and efficiency for magnetic hyperthermia. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2017, vol. 2, no. 5, pp. 629-639.
15. Sathya A. et al. One-step microwave-assisted synthesis of water-dispersible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoclusters for hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 439, pp. 107-113.
16. Bender P. et al. Influence of clustering on the magnetic properties and hyperthermia performance of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology*, 2018, vol. 29, no. 42, 425705.
17. Kuznetsov A. A. Zero-field and field-induced interactions between multicore magnetic nanoparticles. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 5, 718.
18. López-López M. T., Zubarev A. Y., Bossis G. Repulsive force between two attractive dipoles, mediated by nanoparticles inside a ferrofluid. *Soft Matter*, 2010, vol. 6, no. 18, pp. 4346-4349.
19. Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of chemical physics*, 1971, vol. 54, no. 12, pp. 5237-5247.
20. Weik F. et al. ESPResSo 4.0 – an extensible software package for simulating soft matter systems. *The European Physical Journal Special Topics*, 2019, vol. 227, no. 14, pp. 1789-1816.
21. Cerda J. J. et al. P3M algorithm for dipolar interactions. *The Journal of chemical physics*, 2008, vol. 129, no. 23, 234104.
22. Ivanov A. O., Wang Z., Holm C. Applying the chain formation model to magnetic properties of aggregated ferrofluids. *Physical Review E*, 2004 vol. 69, no. 3, 031206.
23. Kuznetsov A. A. Equilibrium magnetization of a quasispherical cluster of single-domain particles // *Phys. Rev. B*. 2018. Vol. 98 (14). Art. no. 144418.

### Information about the authors

Kuznetsov Andrey Arkadievich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), postdoc, University of Vienna, Vienna, Austria.