

Механико-математический ф-т МГУ имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

БЛИНОВ Вениамин Николаевич

**Топология фазовых диаграмм ферромагнитных
коллоидов с дальнодействующими
взаимодействиями**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д. ф.-м. н.
Голо В.Л.

Москва – 2014

Содержание

Введение	3
Глава 1. Модели ферромагнитных жидкостей	15
1.1. Модели дипольных сфер	16
1.2. Характерные величины	19
1.3. Альтернативные модели	21
1.4. Метод исследования	22
Глава 2. Мезоскопический параметр порядка	27
2.1. Локальной порядок	29
2.2. Мезоскопический параметр порядка	33
2.3. Применение параметра порядка	35
2.4. Фазовый переход	36
Глава 3. Колончатая фаза в модели Штокмайера	39
3.1. Структура фазы	41
Глава 4. Фазовая диаграмма модели Штокмайера	46
4.1. Фазовая диаграмма на основе локального порядка	49
Заключение	55
Литература	57

Введение

Дальнодействующие силы являются важнейшим типом взаимодействия физики конденсированных сред. Во многочастичных задачах, связанных с молекулярными масштабами, они имеют электромагнитную природу, поскольку величина гравитационных сил взаимодействия частиц несущественна. Для системы N тел, попарно взаимодействующих с дальнодействующим потенциалом, можно в явном виде выписать уравнения движения (второй закон Ньютона) для любого N , однако получить решение такой системы оказывается сложно уже для $N \geq 3$. Такой подход к исследованию является микроскопическим в том смысле, что каждая частица учитывается явно. Макроскопическое рассмотрение многочастичных систем сводится к термодинамическому описанию, постулирующему существование некоторого набора макро-параметров (термодинамических переменных), достаточного для описания поведения системы. При этом число таких параметров значительно меньше размерности фазового пространства системы всех частиц – числа параметров при микроскопическом подходе. Термодинамические переменные представляют собой статистические средние микроскопических параметров системы, и точность термодинамического описания зависит от числа частиц: если частиц мало, флуктуации будут сильно искажать результаты, полученные в рамках термодинамического приближения.

Микро- и макроскопические подходы связаны посредством методов статистической физики. Термодинамическое поведение разреженных газов при высоких температурах может быть описано моделью идеального газа, поскольку энергия тепловых флуктуаций в этом случае оказывается больше энергии парных взаимодействий, и последними можно пренебречь. С понижением температуры и концентрации системы вид парного потенциала взаимодействия частиц начинает влиять на термодинамику системы, ввиду чего уравнение состояния начинает меняться, исходя из формы указанного потенциала. Эти изменения выражаются в виде

поправок к уравнению состояния, а именно, в виде вириального разложения величины $\frac{pV}{RT}$ по отрицательным степеням объема или давления, [1].

Вириальные коэффициенты разложения могут быть получены аналитически, например, путём вычисления т.н. групповых интегралов (интегралов по группам частиц). В случае, когда потенциал не зависит от взаимной ориентации частиц, эти интегралы имеют вид [1]:

$$b_l = \frac{1}{Vl!} \int U_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_l) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_l, \quad (1)$$

где V – объём резервуара, U_l – энергия взаимодействия l частиц системы, \mathbf{r}_i ($i = 1, 2, \dots, l$) – векторы координат частиц, а интегрирование ведётся по объёму резервуара для каждой частицы (объём всей области интегрирования V^l). В случае, когда имеют место только парные взаимодействия частиц, указанный потенциал $U_l = \sum_{0 \leq i < j \leq l} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, где U – парный потенциал.

Вычисление таких интегралов в случае короткодействующих изотропных сил значительно проще общего (в математическом смысле) случая ввиду двух обстоятельств:

1. наличие только короткодействующих сил позволяет рассматривать меньшую область интегрирования (эта область определяется носителем функции парного потенциала); для дальнодействующих сил интегрировать следует по всему объёму резервуара для каждой частицы.
2. в случае анизотропного парного потенциала необходимо учитывать ориентацию частиц, что аналитически соответствует добавлению вращательных степеней свобод для каждой частицы в выражение (1).

Вириальные коэффициенты n -го порядка (то есть, при $1/V^n$) выражаются

через групповые интегралы порядка до $n + 1$ включительно. Так, для получения первого вириального коэффициента необходимо знать b_2 , второго – b_3 и т.д.

После появления аналитической техники вычисления вириальных коэффициентов, исходя из парного потенциала частиц, начался поиск аналитических выражений потенциалов, которые позволили бы описать термодинамическое поведение реальных газа. Такой поиск был основан, в частности, на предположениях о типах взаимодействий между частицами. Открытие полярных молекул, [2], расширило возможности исследователей: для теоретического описания термодинамических свойств газов в выражения для парных потенциалов стали вводить анизотропные члены.

Один из первых подобных потенциалов был предложен Кеезомом, [3]. В рамках введённой им модели частица полярного газа (H_2O, SO_2) представляет собой твёрдый шар с точечным диполем в центре. Через несколько лет Штокмайер указал [4], что приложение этого потенциала к воде и аммиаку приводит к слишком большим значениям размеров частиц. Он предложил свой вариант межчастичного взаимодействия, для которого вычислил второй вириальный коэффициент. Полученные в рамках предложенной им модели оценки физических параметров полярных газов лучше согласовывались с имевшимися в то время экспериментальными данными.

Дальнейшее исследование потенциалов реальных газов привело к появлению новых потенциалов с несколькими параметрами, варьируя которые удалось получить более точные вириальные приближения, [1]. Модель Штокмайера, сочетающая в себе гибкость (три параметра) и относительную простоту, сохраняет актуальность и сегодня. Потенциал Леннарда-Джонса с хорошей точностью приближает парный потенциал неполярных молекул (Ван-дер-Ваальсовы силы и обменные взаимодействия) и может быть быстро вычислен. С другой стороны, дипольные

взаимодействия являются простейшей реализацией анизотропных электростатических сил, отражающей асимметрию расположения заряда на молекулах.

Связь между микро- и макроскопическим описанием газов выражается в том, что параметры парного потенциала явно входят в вириальные поправки к уравнению состояния. В случае жидкостей можно, вообще говоря, попытаться построить аналогичное описание и получить уравнение состояния. Этот подход, однако, крайне сложно реализовать на практике, поскольку в случае жидкости

1. плотность частиц заметно выше, и необходимо учитывать более высокие порядки в вириальном разложении;
2. сложность вычисления групповых интегралов растёт экспоненциально.

Так, чтобы вычислить интеграл b_4 для анизотропного дальнодействующего потенциала, следует произвести интегрирование по 15 степеням свобод (вообще, 20, но можно зафиксировать одну в начале координат). При этом если взять хотя бы 10 точек на степень свободы (такого числа, вообще говоря, недостаточно), для численного интегрирования понадобится $\sim 10^{15}$ операций. Если учесть, что современный процессор способен производить $\sim 10^9$ операций в секунду, то нижняя оценка такого вычисления составляет 10^6 секунд, или 11 дней, и это только для третьего вириального коэффициента. Аналогичные рассуждения показывают, что подобный расчёт четвёртого коэффициента займёт несколько лет. Вириальный подход, таким образом, оказывается неприменимым к жидкостям (даже в случае короткодействующих экранированных кулоновских сил).

Исследование мезоскопической структуры жидкого состояния до сих пор является интересной и трудной задачей. Обычно в жидкостях электростатические потенциалы можно считать короткодействующими ввиду наличия механизма экранировки, обусловленного наличием свободно перемещающихся зарядов

(ионов). Указанный механизм действует таким образом, что энергия эффективного взаимодействия удалённых зарядов имеет вид $U_c(r, q_1, q_2)e^{-r/\lambda_d}$, где первый множитель есть кулоновский потенциал, λ_d – дебаевская длина.

Одним из направлений теоретического исследования жидкостей является метод функционала плотности, позволяющий получить функцию радиального распределения [5, 6], исходя из парного потенциала частиц. Эта методика, однако, не является чисто аналитической: даже для жидкости Леннарда-Джонса возникает необходимость численного решения интегральных уравнений, [7]. Указанный формализм интересен в связи с возможностью экспериментального получения радиальных функций распределения в экспериментах по рассеянию на изотропных жидкостях.

Недостаток радиальных функций распределения состоит в трудности решения обратной задачи. Другими словами, на основе полученных функций распределения сложно делать выводы о характере структур на мезо-масштабах.

Предпринимались попытки приложения метода функционала плотности для изучения фазовой диаграммы дипольной жидкости (модель Штокмайера), [8, 9]. Полученные результаты, однако, спорны в ставнении с результатами численного моделирования.

Основным методом изучения мезоструктуры фаз указанных выше сред на сегодняшний день является численное моделирование. Можно выделить два основных класса алгоритмов моделирования

1. *Динамические* методы состоят в численном интегрировании уравнений динамики Ньютона;
2. Методы *Монте-Карло* предназначены для моделирования термодинамических процессов и вычисления средних величин по соответствующим ансамблям.

Выбор подходящего метода обусловлен тем, какие явления прежде всего интересуют исследователя.

суют исследователя. Главным преимуществом компьютерного моделирования является непосредственное получение конфигураций системы частиц, позволяющее выдвигать гипотезы о том, как устроены изучаемые объекты на мезомасштабах. Моделирование позволяет увидеть процессы самосборки и фазовых переходов.

С точки зрения анизотропных на мезомасштабах фаз интерес представляют *ферромагнитные жидкости* (ФМЖ), искусственные коллоидные системы, которые, благодаря своим необычным физическим свойствам, нашли множество технологических применений (см. статью [10] и ссылки в ней):

1. в уплотнительных устройствах манжетного типа [11];
2. в акустических динамиках (для подавления нежелательных шумов и вибраций);
3. в качестве фильтров различного типа;
4. в качестве способа доставки лекарственных препаратов [12];
5. в магнитных чернилах (способ защиты документов).

Ферромагнитные жидкости состоят из ферромагнитных частиц (обычно магнетит, кобальт или железо) размером порядка 10 нм, помещённых в органический растворитель или воду. В зависимости от способа получения и применяемых материалов свойства получаемых систем могут различаться. При этом размер частиц должен быть таким, что:

1. частицы представляют собой однодоменные магниты;
2. частицы подвержены броуновскому движению.

В такую систему добавляют вещества, препятствующие слипанию магнитных частиц (олеиновую или лимонную кислоту, гидроксид тетраметиламмония). Объёмная доля твёрдых частиц составляет порядка 5%, растворителя 85%, ПАВ поряд-

ка 10%. Таким образом, полученная система сочетает в себе свойства жидкости и ферромагнетика.

Ферромагнитные жидкости впервые получил *Stephen Pappell* в начале 1960х годов, [10, 13], с целью управления жидкостью в космосе. С тех пор было предпринято множество попыток теоретического описания их термодинамического поведения и устройства фаз. Значительный интерес представляет влияние внешнего поля на такие системы.

В качестве простейшей модели ферромагнитных жидкостей рассматривают модель Кеезома, изначально созданную для описания поведения полярных газов. Магнитные наночастицы представляются сферами с точечным диполем в центре, а наличием среды-растворителя пренебрегают. Важно отметить, что приложения модели Кеезома к ферромагнитным жидкостям и полярным молекулам идейно различаются. Основное различие заключается в роли, которая отводится дипольным взаимодействиям: в случае ферромагнитной жидкости их влияние значительно сильнее, что выражается в появлении цепочечной фазы, не свойственной полярным молекулам. Возникновение этой фазы было предсказано в 1970 году, вскоре после появления ферромагнитных жидкостей [14]. Позже они были неоднократно обнаружены в численном моделировании (см., например, [15]), а затем – в эксперименте, [16].

Важным свойством ферромагнитных жидкостей является отсутствие механизма экранировки магнитных взаимодействий между частицами (на масштабах порядка 10 нм). По этой причине магнитные диполь-дипольные взаимодействия следует рассматривать как дальнодействующие. Это обстоятельство усложняет исследование модели Кеезома.

К настоящему моменту накоплен большой опыт моделирования ферромагнитных жидкостей. В основном эти результаты касаются модели Кеезома и её модификаций.

Среди полученных ранее результатов отметим серию работ немецкой группы профессора *R.Hentschke*. Ему и его соавторам удалось получить информацию о фазах модели Штокмайера с явным учётом поляризации частиц в динамических расчётах [17–20]. Так, дипольный момент зависел от значения поля в окрестности частицы. Полученные в рамках такой модели результаты свидетельствуют о том, что явный учёт поляризации практически не меняет поведение модели. Результаты, полученные для подобных систем без учёта поляризации [8, 9, 15, 21–24] без учёта поляризации качественно согласуются с результатами немецкой группы. Имеются и аналитические работы, посвящённые структурам, и фазам моделей ферромагнитных жидкостей [8, 25].

Настоящая диссертация посвящена численному моделированию модели Штокмайера, описывающей ферромагнитную жидкость как ансамбль частиц с точечными диполями, методом Монте-Карло. Основным результатом является введение концепции локального ориентационного порядка, характеризующего мезоскопическую структуру систем дипольных сфер в широком диапазоне концентраций. Мы вводим величину, характеризующую степень такой упорядоченности, что позволяет следить за возникновением ближнего ориентационного порядка с понижением температуры.

Ценность указанной идеи состоит в том, что она позволяет объединить результаты предшествующих исследований в рамках одной идеи. Так, при малых концентрациях (объёмная доля частиц порядка ~ 0.001) имеет место полимеризационный переход от отдельных частиц (газ) к цепочечной жидкости. О наличии перехода свидетельствует локальный максимум на температурной зависимости теплоёмкости, а также поведение координационного числа [15, 24].

С другой стороны, при больших концентрациях (объёмная доля частиц близка к объёмно-центрированной тетрагональной упаковке) для модели Кеезома имеет ме-

сто переход из ориентационно-неупорядоченной фазы к т.н. *ферронематической* [21, 23, 26] с параметром порядка, аналогичным параметру де Жена [27] для нематических жидких кристаллов. Название ферронематик связано с тем, что, как и в нематике, молекулы ориентируются вдоль оси, однако ориентация отдельной молекулы определяется не геометрией самой частицы, как в «настоящем» нематике, а её дипольным моментом.

С точки зрения локального ориентационного порядка оба указанных перехода есть возникновение ближнего порядка, поэтому с точки зрения введённой нами идеи тождественны. Таким образом, при любой концентрации системы можно рассматривать наличие перехода от неупорядоченной на мезомасштабах системы к упорядоченной. Наличие такого перехода является топологическим свойством фазовой диаграммы рассматриваемых моделей в том смысле, что локально упорядоченные фазы на фазовой диаграмме должны быть отделены от неупорядоченных некоторой непрерывной поверхностью.

Параметр порядка де Жена характеризует степень дальнего ориентационного порядка. Для системы вытянутых молекул (нематических жидких кристаллов) его можно записать в виде

$$s = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle,$$

где Θ – угол, который длинная ось молекулы составляет с направлением директора нематика, а угловые скобки соответствуют осреднению по термодинамическому ансамблю, [28]. При идеальном нематическом порядке $s = 1$. Важнейшей идеей параметра порядка де Жена является тождественность направлений директора \vec{n} и $-\vec{n}$, соответствующая квадрупольной симметрии. В случае ферромагнитных жидкостей в основе ферронематической фазы лежит именно идея о дипольной со-ориентированности, которую отражает введённый нами параметр порядка.

Ввиду указанных причин выбор параметра порядка де Жена для описания структуры ферронематика некорректен с идейной точки зрения и обусловлен

предпочтениями авторов работы [26]. Кроме того, указанная фаза имеет кристаллический порядок [29].

Целью работы является исследование мезоскопической структуры моделей ферромагнитных жидкостей. Основным методом исследования является математическое моделирование: модифицированный алгоритм Монте-Карло. В качестве модели выбрана модель дипольных сфер.

Можно выделить два основных этапа работы. Первым этапом является написание программы моделирования статистического ансамбля Гиббса дипольных сферических частиц с поддержкой возможности проведения вычислений в параллельном режиме на многоядерных вычислительных комплексах. Вторым этапом является проведение вычислений и анализ полученных результатов.

Нас будут прежде всего интересовать следующие задачи:

- Провести исследование мезоскопической структуры фаз моделей дипольных сфер на основании данных моделирования;
- Классифицировать наблюдаемые в моделировании фазы модели Штокмайера;
- Установить топологические свойства фазовой диаграммы модели Штокмайера;

Научная новизна работы состоит в том, что в ней развит новый метод исследования моделей дипольных сфер, основанный на особенностях мезоскопической структуры низкотемпературных фаз моделей. Введённый автором параметр описывает степень упорядоченности дипольных моментов частиц на мезомасштабах. Для изучения моделей дипольных сфер данный подход ранее не применялся и представляет собой новый метод, который позволил получить ряд новых результатов.

Помимо идеи о наличии локального порядка автор использует написанную им программу моделирования, реализующую усовершенствованный методами replica exchange и отжига алгоритм Метрополиса. Параллельная реализация программы позволила использовать для вычисления мощную технику, и провести моделирования значительного числа частиц (5000 - 10000). Большинство численных результатов для моделей дипольных сфер основано на моделировании меньшего числа частиц (обычно порядка 256-512). Указанное сочетание современных алгоритмов и вычислительных средств также не применялось ранее для моделирования моделей ферромагнитных жидкостей.

Применённая методика моделирования позволила впервые построить фазовую диаграмму жидкости Штокмайера для некоторых значений физических параметров, а также изучить её топологические свойства в более общем случае.

Кроме того, в моделях дипольных сфер была впервые численно найдена колончатая фаза.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты представляют собой теоретическое описание фазовых свойств ферромагнитных жидкостей в экспериментально допустимых интервалах значений физических параметров. При сопоставлении с экспериментальными данными можно оценить значения характерных энергий диполь-дипольных и леннард-джонсовских взаимодействий, и, как следствие, получить более подробную информацию о фазовых свойствах экспериментально получаемых ферромагнитных коллоидных систем. Кроме того, была указана область значений физических параметров, в которой, согласно нашим оценкам, может наблюдаться колончатая фаза, о существовании которой ранее высказывались лишь гипотезы. Полученные результаты представляют интерес для планирования и анализа экспериментов с ферромагнитными жидкостями.

Личный вклад автора заключается в проектировании и написании про-

граммного обеспечения для проведения моделирования, проведении расчётов и анализе полученных результатов. Идея о параметре локального ориентационного порядка также принадлежит автору. Постановка задачи исследования мезоскопической структуры модели Штокмайера была выполнена совместно с научным руководителем.

Структура диссертации имеет следующую форму. В первой главе изложена модель Штокмайера, которая использовалась нами как приближение ферромагнитной жидкости, приведены используемые нами методы исследования и протокол моделирования. Вторая глава посвящена локальному ориентационному порядку и его роли в дипольных моделях. В третьей главе рассмотрен результат нашего моделирования – колончатая фаза, полученная в рамках рассматриваемой модели. В заключительной четвёртой главе собрана информация о фазовой диаграмме модели Штокмайера.

Глава 1

Модели ферромагнитных жидкостей

Данный раздел посвящён рассмотрению моделей и методов, применяемых для изучения ферромагнитных жидкостей. Он завершается описанием численной схемы, которая применялась в исследовании.

Использование численных методов является сегодня неотъемлемым средством исследования физических систем. Они применяются в случае, когда аналитическое решение задачи затруднено или невозможно ввиду сложности анализа получаемых формул. Для простых моделей использование численных методов позволяет получить информацию, которую крайне затруднительно получить аналитически.

С этой точки зрения применение численных методов для задач физики конденсированного состояния способствует как получению новых результатов, так и пониманию уже изученных процессов. Расчёты динамической эволюции позволяют провести анализ конформационной динамики макромолекул, определить третичную структуру белков по заданной первичной, и решить множество других задач, связанных с единичными макромолекулами. Среди других популярных задач, решаемых численно, можно выделить моделирование вязкой жидкости и других многочастичных систем путём численного решения уравнений Ньютона для большого числа ($\sim 10^6$) частиц, [30, 31].

Моделирование жидких кристаллов и ансамблей частиц сложной формы позволяет связать мезоскопическое устройство таких систем с их свойствами на макромасштабах [32, 33]. С этой целью мы проводим моделирование дипольных жидкостей (моделей Кеезома и Штокмайера).

Успешное применение численных методов требует хорошего понимания как технической стороны проблемы, так и физической сущности рассматриваемой за-

дачи. При этом специфика численного анализа требует тщательной верификации получаемых результатов. Для этого существует ряд хорошо разработанных методик, активно применяющихся в различных направлениях моделирования. Следует учитывать влияние параметров моделирования: выбранный алгоритм, параметры модели, способ учёта граничных условий, способы вычисления макроскопических параметров, – всё это влияет на конечный результат.

Значительная часть моделируемых сегодня задач требует использования мощной компьютерной техники. Этим объясняется востребованность суперкомпьютеров и развитие альтернативных средств для проведения трудоёмких вычислений (графических процессоров и «облачных» сервисов).

1.1. Модели дипольных сфер

Микроскопическая модель ферромагнитных коллоидов строится исходя из следующих основных её свойств:

1. система состоит из большого числа взаимодействующих между собой частиц;
2. каждая частица имеет магнитный дипольный момент;
3. размеры частиц имеют один порядок.

С другой стороны, поскольку исследование модели во всей её сложности не представляется возможным, делаются следующие предположения:

1. внутренняя энергия системы есть сумма парных взаимодействий частиц;
2. магнитный момент каждой частицы представляется как точечный диполь в её центре;
3. все частицы одинаковы и имеют сферическую форму;

4. влиянием среды (растворителя) можно пренебречь.

Исходя из указанных предположений, ферромагнитная жидкость рассматривается как *ансамбль дипольных сфер* (*ДС*), идентичных сферических частиц, в центре каждой из которых находится точечный дипольный момент (магнитный или электрический). Согласно такому представлению, полная внутренняя энергия системы U_{int} выписывается явно в виде

$$U_{int} = \sum_{i < j} (U_{sr}^{i,j} + U_{dd}^{i,j}),$$

где $U_{sr}^{i,j}$ – некоторый короткодействующий потенциал (от *short range*) взаимодействия частиц с номерами i и j , а U_{dd} – энергия диполь-дипольного взаимодействия, имеющая обычный вид

$$U_{dd}^{i,j} = \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))(\mathbf{m}_j \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^5}.$$

Здесь и далее \mathbf{r}_i – координатный вектор центра i -й частицы, а \mathbf{m}_i – её дипольный момент. Возможное расположение двух частиц модели представлено на рисунке 1.1.

Выбор короткодействующего потенциала специчен для различных образцов ферромагнитных жидкостей. В рамках моделей дипольных сфер обычно рассматривают простейшие варианты потенциалов. В зависимости от типа этого потенциала различают три основных модели дипольных сфер:

1. модель *твёрдых дипольных сфер* (*ТДС*, или модель *Кеезома*) использует короткодействующий потенциал твёрдых сфер

$$U_{hs}^{i,j} = \begin{cases} 0, & \text{если } r_{ij} \geq d, \\ \infty, & \text{если } r_{ij} < d. \end{cases}$$

где d – размер (диаметр) частицы, а $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Этот вариант модели является простейшим и часто встречается в моделировании.

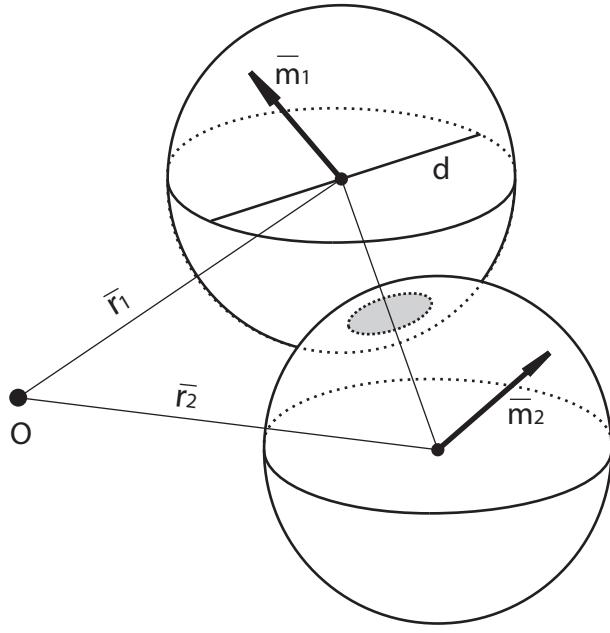


Рис. 1.1. Две частицы модели дипольных сфер. Сферическая форма описывается изотропным потенциалом U_{dd} , возрастающим на малых расстояниях.

2. Модель *мягких дипольных сфер* (*МДС*) использует потенциал вида

$$U_{ss}^{i,j} = 4\epsilon \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^{12}.$$

Иногда вместо 12-й степени используется экспонента.

3. Модель Штокмайера имеет в роли короткодействующего взаимодействия потенциал Леннарда-Джонса

$$U_{lj}^{i,j} = 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

Если не оговорено обратное, мы будем всегда считать, что в модели Штокмайера преобладают дипольные силы.

Модели дипольных сфер содержат только парные взаимодействия и игнорируют влияние растворителя. Указанные модели позволяют получить качественное описание поведения интересующих нас систем ферромагнитных жидкостей.

1.2. Характерные величины

В данной работе используются следующие обозначения. Под **концентрацией** мы подразумеваем объёмную долю ρ частиц в системе

$$\rho = \frac{\pi d^3 N}{6V},$$

где d – размер частицы (диаметр), N – их число в одной ячейке, а V – объём ячейки. Помимо объёмной доли в литературе часто используется приведённая концентрация

$$\rho^* = \frac{d^3 N}{V}.$$

Отметим, что $\rho^* \approx 2\rho$, а $\rho^* = 1$ соответствует плотной кубической упаковке частиц (случай $\rho^* > 1$ также возможен, поскольку есть и более плотные упаковки).

Модель Штокмайера имеет два **характерных энергетических масштаба**:

1. Величину диполь-дипольной энергии двух частиц, можно оценить выражением

$$U_{dip} \sim \frac{m^2}{d^3}.$$

2. Характерная энергия потенциала Леннарда-Джонса выражается параметром

$$U_{lj} \sim \epsilon.$$

Это обстоятельство позволяет предположить, что поведение модели в отсутствие прочих факторов (внешних полей и т.п.) будет определяться отношением этих масштабов к энергии тепловых флюктуаций

$$U_{temp} \sim k_B T.$$

Вслед за авторами работы [24] будем измерять энергию в единицах, равных характерной величине потенциала Леннарда-Джонса U_{lj} . Для этого рассмотрим

т.н. **приведённый дипольный момент**

$$m^* = \frac{m}{\sqrt{d^3 \epsilon}}, \quad (1.1)$$

Введение такой перенормировки соответствует делению всех энергетических величин на одно и то же число, что равносильно измерению энергии дипольных взаимодействий в единицах, задаваемых потенциалом Леннарда-Джонса. Единственным определяющим параметром модели теперь является приведённый дипольный момент m^* .

Аналогичным образом нормируется и температурная шкала

$$kT^* = \frac{kT}{\epsilon}.$$

В наших вычислениях предполагается, что дипольные силы являются преобладающими, то есть, что $m^* \sim 2 - 5$.

Отметим, что сопоставление модельных величин с реальными существенно зависит от рассматриваемых систем. В то время как в моделировании значения дипольного момента $\mathbf{m} \sim 1$, оценка соответствующей величины магнитного дипольного момента частицы ферромагнитной жидкости может быть получена по формуле

$$\mathbf{m}_r = \frac{\sqrt{\mu_0 \pi} M d^3}{12},$$

где d – размер частицы (диаметр для сферических частиц), M – намагниченность материала. Для реальной системы (см. [34], (стр.46)) $d = 8.1$ нм, $M = 4.46 \cdot 10^5$ А·м⁻¹, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ кг·м·А⁻²с⁻². Оценка величины дипольного момента зависит от материала и размера частиц, а потому варьируется для разных реализаций ферромагнитных жидкостей. Соответствующие оценки для других систем (например, полярных газов) имеют совсем другие порядки величин.

1.3. Альтернативные модели

С целью получения качественного описания ферромагнитных жидкостей мы рассматриваем модель, основанную на четырёх предположениях (см. раздел 1.1). Согласно третьему из них, все частицы имеют форму одинаковых сфер. Большинство рассматриваемых в эксперименте ферромагнитных жидкостей полидисперсны, их частицы имеют отличную от сферической форму и отличаются по размерам. По этой причине в теоретических работах рассматриваются модели, учитывающие полидисперсность. Можно выделить случаи, когда распределение параметров частиц дискретно (например, бидисперсная ферромагнитная жидкость, [35]), или непрерывно (например, нормальное распределение [36]).

С одной стороны, подобные модели представляют собой следующий шаг в моделировании полидисперсных ферромагнитных жидкостей. С другой стороны, имеется ряд актуальных экспериментальных работ, посвящённых получению и изучению систем монодисперсных частиц. В работе [37] обсуждается процесс получения системы монодисперсных частиц железа (~ 20 нм). Можно ожидать, что модель дипольных сфер будет лучше описывать ферромагнитные жидкости из таких частиц (по сравнению с полидисперсными).

Рассмотрение одинаковых частиц интересно также с точки зрения возможных приложений к самосборке коллоидных кристаллов, аналогичных получаемых для немагнитных частиц, [38], а также других структур нано- и микрометровых масштабов. Важность подобных структур состоит в возможность управления их образованием путём изменения внешних полей, [39].

Существуют работы, рассматривающие ферромагнитных жидкостей из частиц не сферической формы (эллипсоиды, конусы, гантельки и др.), а также содержащие примеси (например, смеси магнитных частиц с твёрдыми шарами, [40]). Исследования подобных систем интересны с точки зрения последствий, к которым может приводить модификация обычных ферромагнитных жидкостей.

Помимо учёта возможных микроскопических особенностей ферромагнитных жидкостей, были предприняты попытки более точного описания взаимодействий в рамках приближения дипольных сфер. В работах [17–20] явно учитывается магнитная восприимчивость частиц системы: значение дипольного каждого из них изменялось в зависимости от локальной величины поля. Такой вариант модели не выявил значительных качественных изменений по сравнению с обыкновенной моделью Штокмайера, а количественные отличия выражаются в более высокой температуре перехода газ–жидкость.

Крайне интересен вопрос о роли растворителя и о том, каким образом его можно учесть в моделировании. В некоторых частных случаях оказывается, что нейтральные частицы взаимодействуют с потенциалом, вид которого напоминает потенциал Леннарда-Джонса, [41]. В общем случае данная проблема остаётся открытой.

В заключение отметим, что диапазон применимости моделей дипольных сфер не ограничивается описанием ферромагнитных жидкостей. Практически любая многочастичная система, в которой преобладают диполь-дипольные взаимодействия, может быть грубо рассмотрена как множество дипольных сферических частиц. К таким системам можно отнести магнитные коллоиды, ферромагнитные и ферроэлектрические жидкости, совокупность макромолекул со значительным дипольным моментом. Изучение таких систем крайне полезно и даст дополнительное понимание того, что происходит в ряде задач физики конденсированного состояния.

1.4. Метод исследования

В данной работе проводится численное моделирование NVT -ансамбля методом Монте-Карло (алгоритм Метрополиса). Данный алгоритм основан на построении случайного блуждания (*марковской цепи*) в конфигурационном простран-

стве состояний всех частиц. Важнейшим свойством этого блуждания является то, что вероятность встретить состояние с энергией E пропорциональна $e^{-\beta E}$. В результате, в пределе бесконечного числа сделанных шагов будет иметь место утверждение: *среднее арифметическое некоторой величины A на состояниях построенного блуждания равно термодинамическому среднему величины A для моделируемой системы*. Указанное обстоятельство составляет основную идею метода Метрополиса. Более подробную информацию о методе Монте-Карло можно найти в [30, 31, 42–44].

На сегодняшний день имеется большое число разновидностей схемы Метрополиса, имеется возможность имитации большого числа различных ансамблей (NPT, NVT, большого канонического). Различия могут выражаться в способе построения случайного блуждания: выбора возможных вариантов перехода на шаге и вероятности его принятия. Кроме того, существуют модификации алгоритма, позволяющие улучшить сходимость метода, то есть, получить результаты за меньшее время моделирования.

Метод Монте-Карло предназначен для поиска интеграла некоторой функции по конфигурационному пространству системы в тех случаях, когда явное интегрирование произвести невозможно (например, из-за большой размерности пространства). В применении к термодинамическим системам подынтегральная функция содержит множитель $e^{-\beta E}$, который быстро убывает с возрастанием энергии E .

В этой связи главное предположение метода Монте-Карло состоит в том, что построенная траектория побывает в окрестности большинства локальных минимумов энергии, по своему значению близких к глобальному. Именно такие окрестности вносят наибольший вклад в значение интеграла, поскольку в таких областях значение весовой функции-экспоненты максимально.

Однако если блуждание попадёт в достаточно глубокий минимум, его траектория может очень долго оставаться в окрестности этого минимума. Этот факт

составляет крайне острую проблему любого Монте-Карло моделирования, и необходимо принимать меры, чтобы не попасть в эту ловушку. Методы, предназначенные для решения этой проблемы называют *методами, ускоряющими сходимость* метода Монте-Карло. Простейшим методом этого типа является удлинение построенной марковской цепи. Такой подход значительными образом увеличивает время моделирования, а потому подходит лишь для простых систем. Отметим, что метод Монте-Карло является стохастическим, и его правильность может быть строго доказана лишь в пределе большого числа точек (большой длины построенной цепи, долгого блуждания).

В нашем моделировании для ускорения сходимости используется метод *replica exchange* (см., например, [31, 42]). При этом происходит построение четырёх блужданий при различных температурах, причём эти температуры могут меняться с некоторой вероятностью. Проведённое нами моделирование выявило улучшение сходимости по сравнению с построением только одной цепи, которое выражается в необходимости построения случайной последовательности почти втрое меньшей длины. Данный метод используется преимущественно при моделировании на многоядерных системах.

Как показывает моделирование, выбор начального состояния влияет на построение случайного блуждания и сходимость метода. В связи с этим мы используем следующее улучшение: поскольку нам необходимо проводить моделирование системы в широком диапазоне температур, мы не начинаем каждый раз со случайной конфигурации частиц, выбираем в качестве начального состояние, на котором остановилось моделирование для предыдущей температуры (более высокой). Такая реализация интересна имеет два преимущества.

Во-первых нет необходимости численной релаксации системы при моделировании низкотемпературных фаз. Так, если начинать низкотемпературное моделирование со случайного разброса частиц, с большой вероятностью соответствующего

газовой фазе, первые несколько шагов будут давать значения параметров, свойственным высоким температурам. Ввиду конечности числа шагов цепи, эти начальные значения могут искажить результаты.

Во-вторых, подобный метод используется для стохастического поиска глобального минимума функции многих переменных [45], а потому способствует правильному поведению системы при очень малых температурах. В литературе такой метод называют *отжигом*.

В моделировании мы используем метод replica exchange Монте-Карло с отжигом. Все результаты получены для 6000 дипольных частиц в диапазоне температур от газовой фазы (фиксировалась пробным моделированием) до нуля. Длина последовательности блуждания составляла 10^8 шагов на температуру. Количество температур зависело от значения концентрации, и обычно составляло около 200 (от 2 до 0 в единицах kT^*). Такие показатели стали возможными лишь благодаря использованию передовых средств для проведения вычислений (суперкомпьютер «Ломоносов» ВЦ МГУ).

Мы используем кубическую элементарную ячейку и периодические граничные условия. При этом, диполь-дипольные взаимодействия учитываются следующим образом. Вклад от взаимодействия двух частиц учитывается через вклад взаимодействия двух их ближайших образов, а взаимодействия остальных образов игнорируется. Такой тип учёта дальнодействия выбран исходя из двух соображений. Во-первых, скорость вычисления энергии в этом случае выше, чем у других методов, а, во-вторых, такой метод в меньшей степени навязывает искусственную периодичность, возникающую в результате использования периодических граничных условий.

Среди прочих методов учёта дальнодействующих взаимодействий обычно выделяют суммы Эвальда и методы среднего поля. Все три указанных метода дают

похожие результаты, если применять их с достаточной точностью, [24, 31, 46]. Поскольку нас интересуют качественные эффекты, возникающие в исследуемой системе при концентрациях $\rho < 0.3$, соответствующим жидким фазам, метод учёта может быть выбран, исходя из удобства вычислений.

Глава 2

Мезоскопический параметр порядка

В основе современной теории фазовых переходов лежит классическая классификации Эренфеста 1933 года, [47, 48]. Она основана на поведении частных производных функции термодинамического потенциала в точках фазового перехода. Для этого, выбираются независимые термодинамические переменные (A, B) и соответствующий термодинамический потенциал $\Phi(A, B)$. В зависимости от поведения частных производных все переходы делят на два типа.

Первый тип содержит переходы, при которых первые производные от Φ в точке перехода имеют разрыв. При этом точки фазового перехода образуют кривую в плоскости (A, B) . Сам термодинамический потенциал вблизи точки перехода непрерывен. Переходы первого типа сопровождаются выделением или поглощением теплоты.

Второй тип переходов характеризуется непрерывностью первых и разрывом во вторых частных производных термодинамического потенциала. Аналогичным образом могут быть определены переходы более высоких порядков, однако такие переходы не были обнаружены экспериментально, а потому не рассматриваются. К переходам второго рода относят непрерывные переходы, примерами которых могут служить переходы между кристаллами с различными группами симметрий и другие структурные переходы, характеризующиеся сменой группы симметрий. Свойства таких переходов описывают с помощью критических индексов [49].

Для количественной характеристики изменения структуры вещества при прохождении через точку фазового перехода вводится величина η , которая принимает значения, отличные от нуля в одной фазе и равна нулю в другой. Такую величину называют параметром порядка [48], её введение является главной идеей теории фазовых переходов Ландау второго рода. Физическая природа параметра порядка

может быть совершенно разной для различных систем.

Следует отметить, что теория фазовых переходов носит термодинамический характер и основывается на макроскопическом описании, хотя параметр порядка часто можно связать со структурой вещества на молекулярных масштабах.

Теория Эренфеста предполагает точечный характер фазового перехода ввиду наличия разрыва производных. Экспериментальные и теоретические работы показали, что такое представление является идеализированным, и иногда вообще трудно сказать, к какому типу относится переход. В частности, фазовые переходы могут иметь размытый характер, [50].

С такой ситуацией мы сталкиваемся в случае исследования моделей дипольных сфер. При малых концентрациях ($\rho \sim 0.001$) имеет место один переход от газа частиц к цепочечной фазе, [15, 24, 51]. Цепочечная фаза состоит из замкнутых и незамкнутых цепочек из частиц (рис. 2), и переход к ней называют *полимеризационным*. С понижением температуры возрастает длина цепочек, что сглаживает поведение физических характеристик в окрестности критической точки и обуславливает размытие перехода. Цепочечная фаза при нуле градусов и цепочечная фаза около точки перехода будут иметь различную длину цепочек, а потому и их макроскопические свойства будут, вообще говоря, различны. График теплоёмкости в точке перехода имеет локальный максимум, который становится менее выраженным с понижением концентрации и значения дипольного момента частиц.

Проведённое нами моделирование указывает на аналогичный характер перехода наблюдается и при больших концентрациях. В этом случае анализ конфигураций частиц позволяет сказать, что увеличение дипольного момента уменьшает размытие перехода (то есть, температурный интервал перехода). Кроме того, как и в случае цепочечной фазы, с уменьшением температуры упорядоченной фазы возрастает характерный масштаб мезоскопического порядка («вихрей»), что также

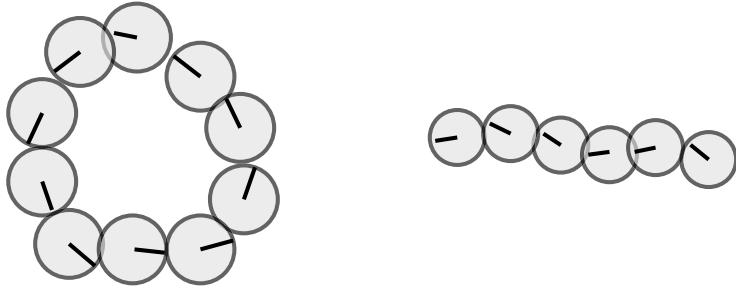


Рис. 2.1. Кольцо и цепочка, основные элементы, составляющие цепочечную фазу в моделях дипольных сфер при объёмной доле частиц $\rho \sim 0.001$.

является причиной размытия перехода.

При высоких концентрациях ($\rho \sim 0.6$) возможно образование ферронематической фазы, [26]. Она характеризуется дальним дипольным ориентационным порядком, характерным для нематических жидкких кристаллов. Более того, авторы работ, изучающих эту фазу, используют параметр порядка де Жена, [27, 52], для её описания в моделировании.

Данная глава посвящена рассмотрению ближнего ориентационного порядка в моделях дипольных сфер. Вводится численная характеристика этого порядка, которая позволяет объединить в себе указанные выше переходы, обусловленные дипольными взаимодействиями.

Указанное свойство локальной упорядоченности естественным образом следует из характера диполь-дипольных взаимодействий.

2.1. Локальной порядок

Результаты проведённого нами моделирования моделей дипольных сфер свидетельствуют о наличии ближнего ориентационного порядка в низкотемпературных фазах в широком диапазоне концентраций. Диполи соседних частиц оказываются со-направлены, а глобальный порядок практически не наблюдается: направления диполей частиц, находящихся на достаточно больших расстояниях (порядка

10 размеров частиц, в зависимости от величины температуры, концентрации ρ и приведённого дипольного момента m^*) практически независимы.

Сложная топология фаз на мезоскопических масштабах объясняется наличием дипольных взаимодействий.

В случае $\rho \sim 0.001$ низкотемпературная фаза моделей дипольных сфер имеет структуру, состоящую из цепочек и колец, напоминающих бусы. Этот результат был проверен в моделировании множество раз (см., например, [15, 24]), и подобные фазы наблюдались в эксперименте с ферромагнитными жидкостями, [16]. Ближний ориентационный порядок ориентации диполей в таких фазах очевиден.

Увеличение концентрации в случае модели Кеезома (Штокмайера с большим значением m^* , точная граница приведена, например, в [24]) приводит к образованию сложных сетевых структур (*network phase*, [24]), возникающих в результате слияния цепочек в более сложные объекты. Возможная конфигурация диполей в такой фазе показана на рисунке 2.1.

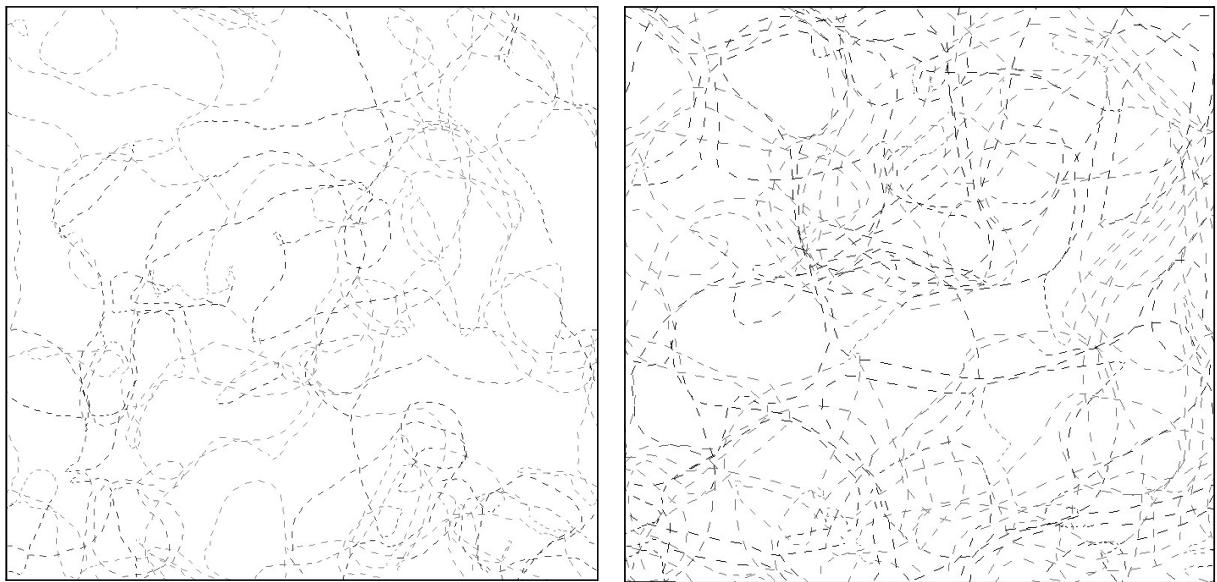


Рис. 2.2. Конфигурация диполей в сетевой фазе модели Кеезома. Изображена плоская проекция диполей на плоскость. Длина чёрточки, обозначающей диполь соответствует радиусу частицы. Объёмная доля частиц $\rho \sim 0.01$ (слева) и $\rho \sim 0.05$ (справа)

При увеличении концентрации конфигурации локальный порядок становится

более выраженным. Проведённые нами вычисления показывают, что в случае модели Кеезома происходит дальнейшее объединение цепочек с образованием плоских и объёмных структур. Получающиеся фазы похожи на сети при более низких концентрациях, однако состоят теперь не из одиночных цепочек, и из «стеблей» и «листов», образованных 5-6 цепочками, соединёнными в трёхмерные или двумерные кластеры соответственно. Структура этих фаз рассмотрена более подробно в работе [63]. Следует отметить, что цепочки могут склеиваться двумя способами: так, что направления диполей в них одинаковы, или эти направления противоположны. Примеры таких склеек наблюдаются в моделировании и показаны на рисунке 2.1. С энергетической точки зрения склейки с со-направленными дипольными моментами цепочек более предпочтительны.

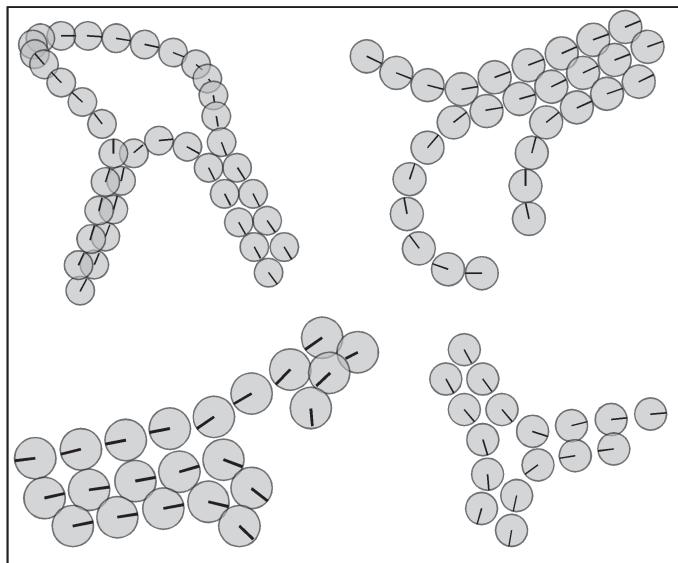


Рис. 2.3. Фрагменты фаз модели Кеезома, демонстрирующие различные варианты склейки цепочек.

В случае модели Штокмайера (m^* от 2 до 5) проявляется притягивающий эффект потенциала Леннарда-Джонса, ввиду чего энергетически выгоднее оказывается образование глобул, что свойственно для обычной жидкости Леннарда-Джонса. А отличие от последней, этот переход происходит при более высоких

температурах за счёт эффективного притяжения диполей. При охлаждении модели Штокмайера можно наблюдать два перехода, первый из газа к глобулам без ориентационного порядка диполей (обычная жидкость), второй – от обычной к упорядоченной жидкости, которую также называют *ферромагнитной* или *ферроэлектрической*, [17, 18, 24]. Подробнее этот вопрос обсуждается в четвёртой главе.

В случае небольших концентраций низкотемпературная фаза имеет вид капель торической формы, в которых диполи образуют замкнутый вихрь. Вихревая структура сохраняется и при более высоких концентрациях, однако фазы в этом случае становятся более сложными. Проведённые нами вычисления в диапазоне $0.1 < \rho < 0.5$ показывают наличие локального ориентационного порядка в низкотемпературных фазах модели Штокмайера.

При значениях концентрации, близких к кубической упаковке, были получены т.н. ферро-нематические фазы, характеризующиеся ориентацией всех дипольных моментов вдоль одной оси, [23, 26]. Авторы указанных работ описывают переход в эту фазу параметром порядка, предложенным де Женом [27, 52] для нематических жидких кристаллов.

Помимо результатов моделирования, имеется экспериментальное подтверждение наличия локального ориентационного порядка в ферромагнитных жидкостях. Сведения о микроскопической структуре фаз дипольных сфер предоставляют эксперименты по криогенной электронной микроскопии для магнитных коллоидов. Суть эксперимента заключается в том, что магнитная жидкость замораживается при определённых условиях (они могут варьироваться), после чего плоские сечения наблюдаются в электронный микроскоп. Данная методика позволяет непосредственно увидеть двумерные и сечения трёхмерных фаз коллоидов ферромагнитных частиц. Так, в работах [16, 53, 54] было отмечено существование цепочек в ферромагнитных жидкостях при малых концентрациях коллоидных частиц. Наличие цепочек сопоставляют с результатами, которые получаются в отсутствии

внешнего поля в численном эксперименте. Интересно, что моделирование практически всегда выявляет наличие замкнутых структур (кольц), в то время как в эксперименте это, в основном, линейные образования. Кроме того, частицы склонны к образованию кластерных структур, что говорит о наличии притягивающего потенциала. Это довод в пользу того, что моделирование ферромагнитных жидкостей следует скорее производить с помощью модели Штокмайера, поскольку при соответствующих концентрациях образования кластеров в случае мягких и твёрдых дипольных частиц не наблюдаются.

Рассмотренные нами низкотемпературные фазы моделей дипольных сфер обладают ближним ориентационным порядком, характеризующимся со-направленностью дипольных моментов близких частиц. В литературе по этому вопросу не приводится примеров фаз, которые бы не обладали указанным свойством. По этой причине можно высказать гипотезу о том, что это свойство характеризует все низкотемпературные фазы моделей дипольных сфер. С другой стороны, дальний порядок, вообще говоря, наблюдается не во всех фазах. Более того, методы работ, демонстрирующих наличие ферронематических фаз (с дальним порядком), вызывают вопросы, поскольку содержат малое число частиц и небольшую ячейку моделирования.

2.2. Мезоскопический параметр порядка

В данном разделе под фазами моделей дипольных сфер будут подразумеваться низкотемпературные фазы, если это не оговорено отдельно.

Влияние диполь-дипольных взаимодействий приводит к тому, что две находящиеся рядом частицы будут ориентированы друг за другом, то есть, их диполи будут сонаправлены. Отсюда возникает гипотеза о том, что в произвольной фазе жидкости Штокмайера при достаточно низкой температуре диполи находящихся

на близком расстоянии частиц должны быть сонаправлены.

Количественной характеристикой подобной сонаправленности является величина

$$L(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{N} \sum_{0 \leq j \leq N} \frac{d^2}{|\mathbf{m}_i||\mathbf{m}_j|} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2}.$$

Проводя термодинамическое усреднение указанной величины, получаем *параметр локального ориентационного порядка*

$$G = < \sum_{i=0}^N L(\mathbf{r}_i) >, \quad (2.1)$$

Данный параметр введён таким образом, что любая пара частиц с сонаправленными диполями, увеличивает его, причём это увеличение тем больше, чем ближе находятся частицы. С противоположно направленными диполями всё наоборот: они уменьшают L (соответственно, и G), причём имеется обратная зависимость этого уменьшения от расстояния между частицами. В результате, введённый параметр G описывает локальную ориентационную упорядоченность, то есть, измеряет степень сонаправленности стоящих рядом частиц. Важное для нас следствие состоит в том, что G принимает нулевое значение в ориентационно-неупорядоченной фазе и значение, существенно отличное от нуля в фазе с локальным ориентационным порядком. В частности, для хорошо изученного случая малых концентраций приведённая величина имеет нулевое значение для газовой фазы и значение, существенно отличное от нулевого (положительное) для жидкости из цепочек. Такое поведение позволяет использовать этот параметр как индикатор фазового перехода *неупорядоченная жидкость \rightarrow локально упорядоченная жидкость* при малых концентрациях. Важным является тот факт, что локальный порядок может присутствовать как в системах с дальним порядком, так и без него. Как показывают наши вычисления для модели Штокмайера при $m^* = 3.5$ и $\rho \sim 0.25$, частицы демонстрируют близкий порядок на масштабах порядка 5 диаметров частиц, однако на расстояниях порядка 20 размеров частиц радиусов этот

порядок отсутствует. Другими словами, есть некоторый характерный масштаб ξ , на котором имеет место ориентационный порядок и вне которого он нарушается. На рисунке 2.4 приведён пример поведения параметра локального порядка в частном случае, исходя из которого можно сделать вывод о наличии некоторой значительной перестройки частиц. Поведение параметра G согласуется с поведением теплоёмкости на этом промежутке, [15].

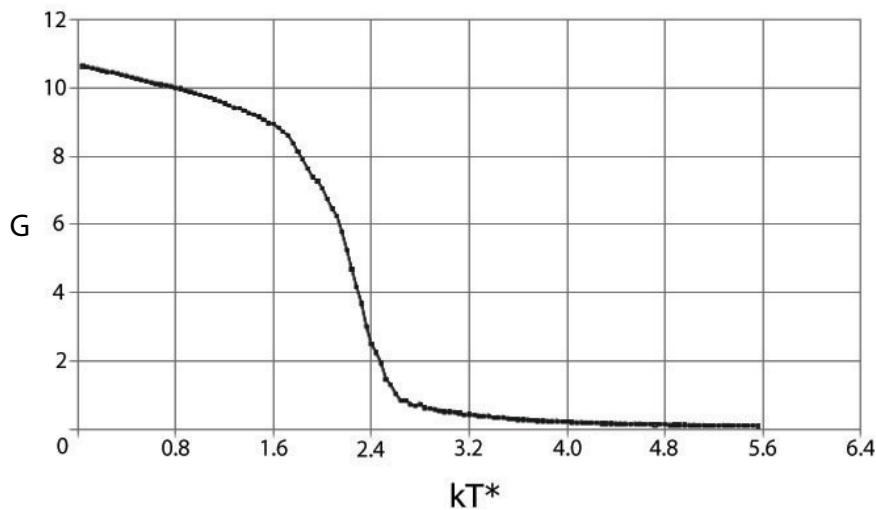


Рис. 2.4. Температурная зависимость параметра локального ориентационного порядка для жидкости Штокмайера. Объёмная доля частиц $\rho = 0.08$, число частиц $N=6000$, $m^* = 3.5$.

2.3. Применение параметра порядка

Особенностью введённого мезоскопического параметра порядка является его применимость при всех значениях концентрации. Его использование в моделировании позволило нам получить описание переходов в моделях дипольных сфер в упомянутых выше случаях малых и умеренных концентраций. Указанная идея позволяет взглянуть на исследование моделей дипольных сфер с позиции мезоскопического порядка и рассмотреть фазы и фазовые превращения с новой точки зрения.

На рисунке 2.5 изображено поведение внутренней энергии при тех же условиях моделирования, что и на рисунке 2.4. Анализ последнего графика позволяет сказать, что на температурном промежутке от 1.6 до 4 имеет место некоторый процесс, в то время как изменение параметра G сосредоточено в более узкой области, а потому позволяет сделать некоторые дополнительные выводы о микроскопическом перестроении системы в этой области.

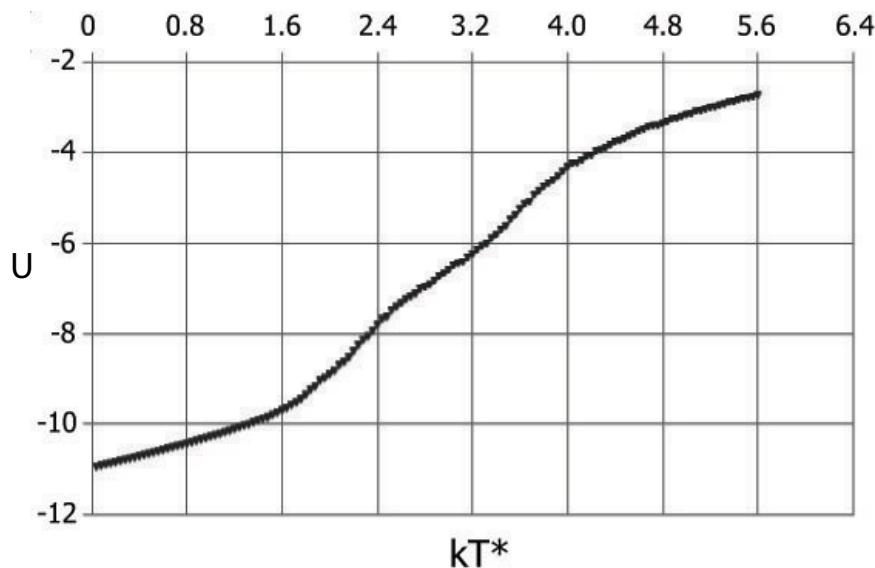


Рис. 2.5. Температурная зависимость внутренней энергии для жидкости Штокмайера. Плотность $\rho = 0.08$, число частиц $N=5000$, $m^* = 3.5$.

Применение локального ориентационного порядка оказалось весьма продуктивным и позволило описать переход к локально ориентированным фазам. В частности, с его помощью была построена фазовая диаграмма модели Штокмайера (см. главу 4).

2.4. Фазовый переход

Крайне интересным представляется вопрос о характере фазовых переходов в моделях дипольных сфер. Результаты нашего моделирования свидетельствуют о размытом характере переходов к локально упорядоченным фазам. Мы объясняем

этот факт следующим образом.

Рассматривая цепочечную фазу мы отмечали, что уменьшение температуры ведёт к увеличению средней длины цепочки. В результате внутренняя энергия системы начинает возрастать. Рассматривая аналогию с переходом, например, жидкость → твёрдое тело, внутренняя энергия в кристаллическом состоянии не меняется столь же плавно, а температура влияет, скорее, на величину флуктуаций (колебаний в окрестности узлов, термодинамику дефектов). В этом отношении, цепочечная фаза есть не одна фаза, а целое семейство плавно переходящих друг в друга. Различные фазы семейства определяются параметром средней длины цепочки. С точки зрения ближнего порядка фазы в этом семействе характеризуются различными значениями радиуса корреляции ξ , масштаба, на котором ориентации диполей скоррелированы (то есть, статистически зависимы). Зависимость средней длины цепочек от температуры может быть приближена линейной функцией в области перехода, наклон которой стремится к бесконечности в пределе бесконечного дипольного момента, [15]. Зависимость ξ от температуры и концентрации в этом случае может быть выражена через аналогичную зависимость средней длины цепочек с учётом поправок на возможные деформации цепочек.

В случае более высоких концентраций можно сформулировать похожий механизм, объясняющий размытие фазового перехода. Так, в модели Кеезома частицы образуют плотные структуры, получающиеся склеиванием дипольных частиц (механизм приведён на рис. 2.1). Понижение температуры уменьшает флуктуации дипольных моментов, увеличивая тем самым суммарный дипольный момент частиц в окрестности каждой частицы. Это приводит к возрастанию линейной жёсткости структур, в результате чего возрастает и длина корреляции дипольных моментов ξ . Аналогичные соображения применимы и для других моделей дипольных сфер.

Изучение зависимости длины корреляции от температуры численными мето-

дами для концентраций $\rho = 0.1$ и выше требует рассмотрения большой ячейки моделирования. Так, например, чтобы установить наличие корреляции на масштабах ξ порядка 40 (единица измерения - размер частицы), необходимо рассматривать ячейку моделирования размерами в 2-3 раза большую, чем 2ξ , чтобы исключить влияние периодических граничных условий. Для кубической решётки это будет означать длину ребра 200, объём $8 \cdot 10^6$. Для объёмной доли $\rho = 0.1$ это даёт более $1.5 \cdot 10^6$ частиц. Сегодня такое количество моделировать крайне затруднительно.

Таким образом, низкотемпературные фазы в модели Штокмайера можно назвать «мягкими» к воздействию температуры в том смысле, что они способны свободно менять свою мезоскопическую структуру (длину корреляции ξ) в некотором диапазоне температур. Этот эффект обусловлен наличием магнитных дипольных взаимодействий и он, по-видимому, ослабевает в случае высоких концентраций, когда система вырождается в решётчатую модель. С этой точки зрения крайне интересной представляется задача о зависимости длины корреляции от температуры при различных концентрациях.

В заключение отметим, что в описанном подходе первична именно идея о мезоскопическом упорядочении частиц в системе. Данная идея может применяться и к другим системам (например, способным к самосборке). В этом смысле, аналитическое выражение параметра локального порядка может варьироваться в зависимости от типа мезоскопического порядка. Для рассматриваемых нами моделей дипольных сфер можно рассматривать и другие выражения. Так, вместо квадрата расстояния в знаменатель выражения для L можно поставить другую степень, экспоненту или иную возрастающую с расстоянием функцию. Получаемые при этом результаты для разных выражений будут различны и могут иметь свои недостатки и преимущества. Наш выбор обусловлен сходством с функцией радиального распределения в том смысле, происходит нормировка скалярного произведения на объём соответствующего шарового слоя.

Глава 3

Колончатая фаза в модели Штокмайера

В рамках исследуемой модели нами была впервые получена фаза с доменной структурой, симметрия которой подобна жидкокристаллической. Ранние исследования моделей дипольных сфер указывают на разнообразие фаз системы для различных значений параметров. Так, для системы твёрдых дипольных сфер это можно увидеть, анализируя фазовую диаграмму из обзора [24]. На рисунке 3.1 приведена её схема.

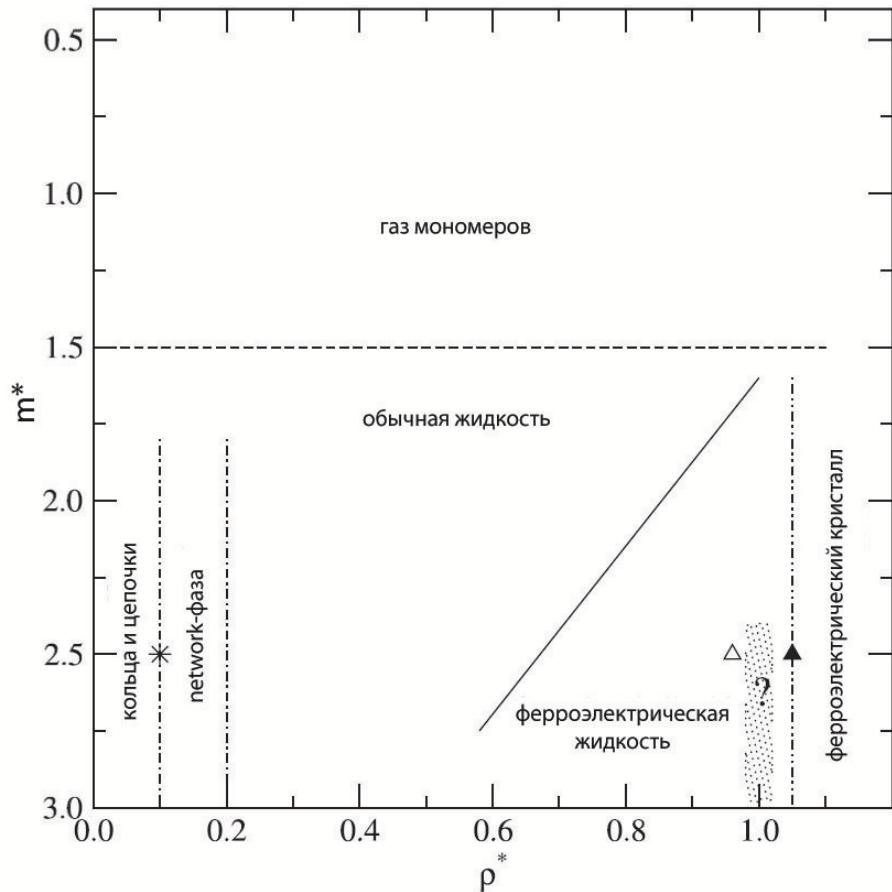


Рис. 3.1. Схема фазовой диаграммы твёрдых дипольных сфер [24]. Изображено сечение при температуре $T^* = \frac{1}{m^{*2}}$, m^* – приведённый дипольный момент.

Основные фазы, наблюдаемые в модели твёрдых сфер классифицируются следующим образом. При высоких температурах ($m^* \leq 1.5$) система состоит из

мономеров (отдельных частиц). Понижение температуры при малых концентрациях ($\rho < 0.01$) приводит к соединению частиц с образованием колец и цепочек. При увеличении плотности размер образований увеличивается, кольца и цепочки соединяются, образуя *сетевую фазу* (*network-фаза*) со сложной топологией. Примеры такой фазы изображёны на рисунке 2.1. Устройство фаз, вероятно, носит фрактальный характер, однако пока этого установить не удаётся. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к утолщению цепей, составляющих сеть. Это происходит путём слияния цепочек (рис. 2.1). Таким образом происходит образование фазы с ферроэлектрическим (ферромагнитным) упорядочением. Следует отметить, что описание структуры ферромагнитной жидкости основано на результатах численного моделирования [17, 18, 23, 24]. Структура, обозначенная на схеме как *обычная жидкость* образуется при концентрациях порядка $\rho^* \sim 0.5$. При этом плотность оказывается достаточной для образования кластеров (поскольку дипольные взаимодействия продолжают эффективно играть роль притягивающего потенциала), однако ближний дипольный ориентационный порядок не наблюдается.

Когда концентрация достигает значений, близких к плотной упаковке ($\rho \sim 0.6$ или $\rho^* \sim 1.2$), дипольные частицы образуют ферроэлектрический кристалл, [26]. Обратим особое внимание на область, обозначенную заштрихованным точками прямоугольником. Авторы высказывают предположение, что эта область может содержать фазу, напоминающую по своей симметрии жидкий кристалл. В нашем исследовании нам впервые удалось найти фазу с таким типом симметрии, её описанию посвящена данная глава. Сразу оговоримся, что эта фаза не является жидкокристаллической в привычном понимании, поскольку частицы наших моделей имеют не только выделенную ось, но и направление. В этом отношении для того, чтобы воспринимать фазу в качестве жидкого кристалла необходимо «стреметь стрелки» диполей, оставив только ось. Наблюданная фаза сочетает в себе

доменную структуру магнетика с жидкокристаллической симметрией расположения частиц.

3.1. Структура фазы

В проведённом нами моделировании моделей дипольных сфер было обнаружено существование колончатой фазы, имеющей структуру параллельных цилиндрических доменов. В каждом из доменов диполи всех частиц сонаправлены и параллельны образующей цилиндра, рис. 3.2. Центры частиц образуют объёмно-центрированную ромбическую решётку в случае модели Штокмайера и объёмно-центрированную тетрагональную в случае модели Кеезома. Направления намагниченности соседних цилиндров противоположны: наличие двух доменов с сонаправленными диполями на малом расстоянии привело бы к большому значению внутренней энергии.

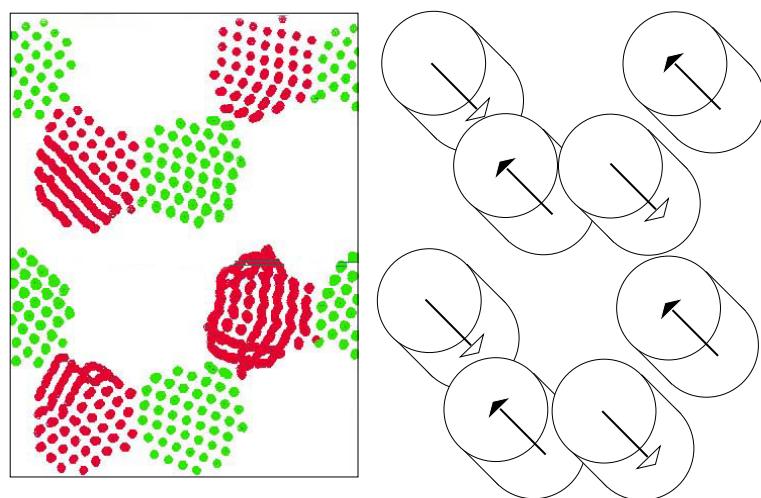


Рис. 3.2. Конфигурация частиц колончатой фазы, полученная в моделировании. Фаза представляет собой структуру из параллельных колонок, оси которых перпендикулярны плоскости рисунка. Диполи каждой колонки ориентированы вдоль осей, в светлых - в одну сторону, в тёмных - в противоположную. Справа приведена схема фазы.

Обратим внимание на относительное расположение доменов. В вычислениях

(рис. 3.2) расположение доменов может напоминать структуру сот. Наблюдались и иные конфигурации, когда домены высекали на нормальной плоскости квадратную или прямоугольную решётку. Условие антипараллельности диполей соседних доменов накладывает условия на расположение доменов.

Рассматриваемая фаза близка к доменной структуре, характерной для ферромагнетика. С другой стороны, группа симметрий полученной фазы соответствует жидкому кристаллу.

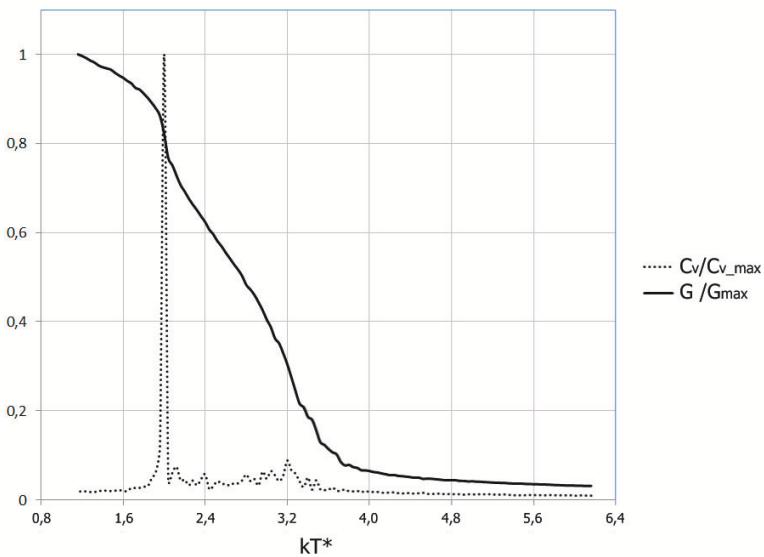


Рис. 3.3. Температурная зависимость нормированного параметра локального ориентационного порядка и теплоёмкости. Приведённый диполь $m^* = 3.5$, концентрация $\rho = 0.3$. В точке kT^* происходит переход в колончатую фазу.

При понижении температуры переход от газовой фазы к колончатой происходит в два этапа. Сначала происходит образование глобул с ближним ориентационным порядком. После этого порядок постепенно возрастает и происходит перестроение кластеров, пока, наконец, не происходит скачок к колончатой фазе. До её образования направления дипольных моментов образуют вихревые структуры. Поведение теплоёмкости и параметра локального ориентационного порядка этого процесса показаны на рисунке рис.3.3. Поведение локального параметра порядка позволяет обнаружить и описать механизм происходящих в модели перестроений.

Данное утверждение иллюстрирует рис.3.3.

Температура перехода в указанном случае равна $\sim 0.2kT^*$. При этом, энергия диполь-дипольного взаимодействия оценивается величиной

$$U_{dd} \sim \mathbf{m}^{*2} = 12.25$$

Согласно нашим вычислениям, отношение этой энергии к тепловой энергии перехода составляет 6.125, то есть температура перехода может быть оценена через энергию диполь-дипольного взаимодействия как

$$T_{tr} = \frac{U_{dd}}{6.125k_B}.$$

Рассмотрим аналогичные экспериментальные величины для магнитных жидкостей. Опираясь на систему магнетитовых частиц, приведённую в [34] (стр.46), оценка физического значения магнитного дипольного момента \mathbf{m}_r одной частицы может быть получена по формуле

$$\mathbf{m}_r = \frac{\sqrt{\mu_0\pi}\mathbf{M}d^3}{12},$$

где d – размер частицы (диаметр для сферических частиц), \mathbf{M} – намагниченность. Для указанной системы $d = 8.1$ нм, $M = 4.46 \cdot 10^5$ А·м⁻¹, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ кг·м·A⁻²с⁻², что даёт оценку диполь-дипольной энергии

$$\frac{\mathbf{m}_r^2}{d^3} = \frac{\mu_0\pi\mathbf{M}^2d^3}{144} = 2.9 \cdot 10^{-21} J,$$

откуда температура перехода оценивается как

$$T_{tr} \approx 34K.$$

Эта оценка, однако, может быть увеличена до более разумной величины, если учесть следующие обстоятельства. Недавние экспериментальные работы [53, 54] рассматривают магнетитовые магнитные жидкости из более крупных частиц (до

$24nm$), что, согласно указанным выше формулам, приведёт к увеличению значения диполь-дипольной энергии в 27 раз. Кроме того, магнитный момент частицы может быть увеличен путём использования частиц из кобальта или железа [55] вместо магнетита (намагниченность железа в 3.8 раз больше, чем у магнетита, [16]). Согласно указанным оценкам, для магнетитовых частиц того же размера можно ожидать температуру перехода

$$T_{tr} \approx 490K.$$

Согласно этой оценке, наличие колончатой фазы можно ожидать при нормальных условиях. Область параметров, в которой мы наблюдали данную фазу, приведена на фазовой диаграмме в четвёртой главе.

Колончатая фаза не наблюдалась в экспериментальных исследованиях ферромагнитных жидкостей. Можно выделить следующие причины:

1. значение приведённого диполя может оказаться недостаточно большим. Согласно нашим оценкам, в настоящее время может быть получена ферромагнитная жидкость, в которой может наблюдаться колончатая фаза;
2. экспериментальные работы, которые нам удалось найти, используют ферро-жидкости с объёмной долей частиц, значительно меньшей порогового значения $\rho = 0.3$, наблюданного в моделировании.
3. полидисперсность коллоидных частиц может препятствовать возникновению доменов. Различия в размерах частиц могут влиять на образуемые структуры. Например, значительное искажение симметрии объёмно-центрированной ромбической решётки ввиду полидисперсности может привести к значительной деформации доменов. Как было отмечено в первой главе,

этую проблему можно решить, например, использованием монодисперсных частиц железа ([37]).

Экспериментально переход в эту фазу может проявиться в изменении оптических, реологических и других свойств системы.

Глава 4

Фазовая диаграмма модели Штокмайера

Данная глава обобщает результаты предыдущих глав и содержит описание фазовой диаграммы модели Штокмайера для объёмной доли частиц $\rho = 0.3$.

Изучению фазовой диаграммы модели Штокмайера посвящено значительное число работ. Существенно, что модель Штокмайера сочетает в себе свойства Леннард-Джонсовской жидкости с дальнодействующими анизотропными силами. Исследование фазовых свойств такой системы в случае высоких температур и низких концентраций. В этом случае частица образуют газовую фазу и применимо термодинамическое описание в рамках вириального уравнения состояния. Следует отметить, что поправки, вносимые дипольными взаимодействиями, эффективно соответствуют притяжению.

Задача исследования фазовых свойств системы в окрестности перехода в жидкое состояние и при более низких температурах оказалась значительно более сложной. Попытки описания фазовой диаграммы модели Штокмайера предпринимались как при помощи аналитического аппарата, так и с помощью численных методов. К первым можно отнести работы [8, 9, 56], где авторы применяют аппарат классического функционала плотности для исследованию кривых существования фаз. При этом, однако, делалось предположение о существовании только трёх фаз: ферронематической [26], цепочечной [15], и газовой. Информация о структуре этих фаз была получена ранее в численном моделировании. Полученные фазовые диаграммы предполагают малое значение дипольных моментов частиц и напоминают фазовую диаграмму жидкости частиц Леннард-Джонса. При этом, наличие прочих фаз, которых, как показывает проведённое нами моделирование, достаточно много, игнорируется.

Ввиду сложностей, которые встречает аналитический подход к описанию фа-

зовых диаграмм моделей дипольных сфер, исследование модели Штокмайера производится в основном при помощи численных методов. Здесь следует обратить внимание на обзор [24], в котором собраны результаты значительного числа работ этой тематике. Как было отмечено во введении, большая часть результатов получена в численном моделировании 256 частиц и с тех пор не была подтверждена другими вычислениями. В этом отношении следует быть особенно аккуратным при рассмотрении значений критических температур и концентраций, при которых возникает та или иная фаза.

В настоящей диссертации, однако, мы не касаемся количественных характеристик фазовой диаграммы системы, поскольку проводим её качественное описание с точки зрения локального ориентационного порядка. Нас, скорее, интересуют *топологические* свойства возможных диаграмм: какие фазы встречаются в таких моделях и по какому принципу они расположены друг относительно друга в переменных $kT-m^*$. Мы используем полученные численные значения только для проверки значений критических температур в модели Штокмайера для нулевых диполей. В этом случае полученные нами результаты согласуются с результатами работ [57–59].

Прежде чем перейти к описанию фазовой диаграммы, подчеркнём отличие моделей твёрдых дипольных сфер и Штокмайера. Основное различие проявляется в отсутствии перехода газ → жидкость в случае модели Кеезома, [60]. В этом отношении, при понижении температуры в модели твёрдых дипольных сфер наблюдается только один переход, и фазовая диаграмма имеет более простую структуру, чем в случае модели Штокмайера, где имеет место переход газ → жидкость.

Приведём качественное описание структуры фазовой диаграммы модели Штокмайера при различных значениях концентрации и температуры.. При малых значениях концентрации $\rho \sim 0.001$ есть две фазы и *полимеризационный* переход между ними: газ и цепочечная жидкость. С увеличением концентрации до $\rho \sim 0.05$

цепочки начинают соединяться, и микроскопическая структура усложняется. Так, в случае больших значений дипольного момента $m^* > 10$ образуется сетевая фаза. Отметим, что аналогичное поведение наблюдается в случае твёрдых дипольных сфер при значительно меньших значениях дипольного момента, [24]. Если влияние дипольных сил менее значительно, а потенциал Леннарда-Джонса играет более заметную роль, то вместо сетей формируются глобулы ($m^* \sim 1.5$). В последнем случае дальнейшее увеличение концентрации до значений $\rho \sim 0.1$ приводит к склеиванию глобул в единое образование с достаточно сложной топологией.

При высоких концентрациях выделяют переход в ферронематическое состояние, [26], когда ориентации диполей оказываются коллинеарны. Авторы работ [61, 62] провели вычисление энергий идеальных кристаллов различных конфигураций, составленных из дипольных частиц. Их расчёты подтверждают гипотезу о том, что кристаллическая структура существенным образом зависит от параметров системы. Авторы работы [29] построили фазовую диаграмму типов кристаллических решёток в случае твёрдых и мягких дипольных сфер. В зависимости от параметров системы, были получены четыре основных типа решёток: ГЦК (гранецентрированная кубическая), ГПУ (гексагональная плотноупакованная), ОЦТ (объёмно-центрированная тетрагональная) и ОЦР (объёмно-центрированная ромбическая). Согласно приведённым ими данным, в интересующей области параметров для твёрдых дипольных сфер наблюдается ОЦТ-решётка, что подтверждают наши расчёты для модели Кеезома. Аналитический подсчёт [61, 62] показал, что для модели Штокмайера при $m^* \leq 2$ идеальная ОЦТ-структура менее стабильна, чем ГЦК.

4.1. Фазовая диаграмма на основе локального порядка

Основной результат данного раздела представлен на рисунке 4.1. На нём изображена полученная нами фазовая диаграмма модели Штокмайера при концентрации $\rho = 0.3$ в зависимости от температуры и значения дипольного момента. Исходя из данной диаграммы, можно выделить четыре основных фазы. При высокой температуре система образует однородную фазу, которую мы отождествляем с газом отдельных частиц. Она образуется в случае преобладания температурных флуктуаций над внутренними силами системы. В этом случае основной отрицательный вклад в свободную энергию системы обеспечивается энтропийной составляющей.

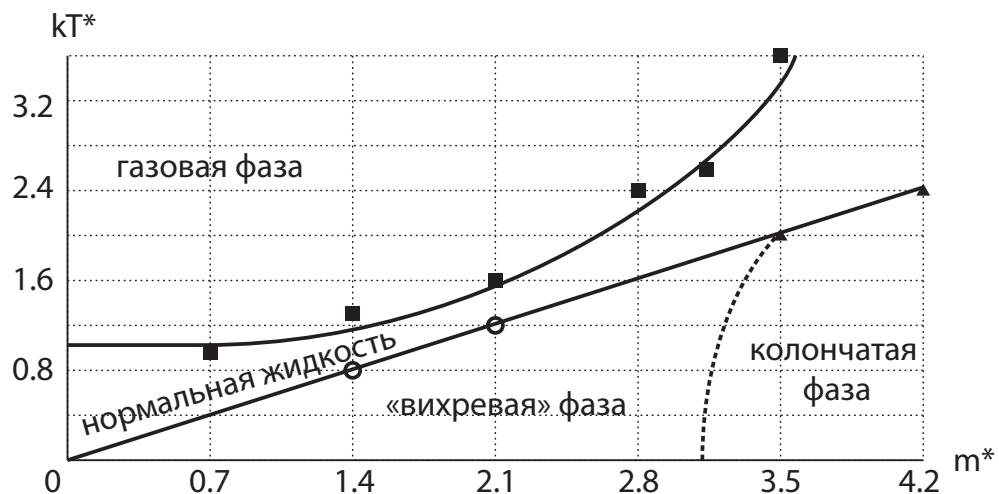


Рис. 4.1. Фазовая диаграмма жидкости Штокмайера, построенная на основе параметра локального ориентационного порядка. Объёмная доля частиц $\rho = 0.3$.

Уменьшение температуры приводит к сближению частиц и образованию кластеров. Эта фаза характеризуется сочетанием областей с высокой и низкой плотностью, однако дипольный порядок в плотных областях слабый или отсутствует. Такую фазу мы называем нормальной жидкостью. Наличие потенциала Леннарда-Джонса приводит к тому, что при сближении частиц уменьшается значение

внутренней энергии. Это приводит к большей вращательной свободе диполей при заданной температуре. Другими словами, вклад во внутреннюю энергию вносит преимущественно потенциал Леннарда-Джонса, а роль диполей состоит в уменьшении значения свободной энергии за счёт энтропии вращательных степеней свободы. Примеры конфигураций диполей в такой фазе показаны на рисунках 4.2, 4.3, 4.4.

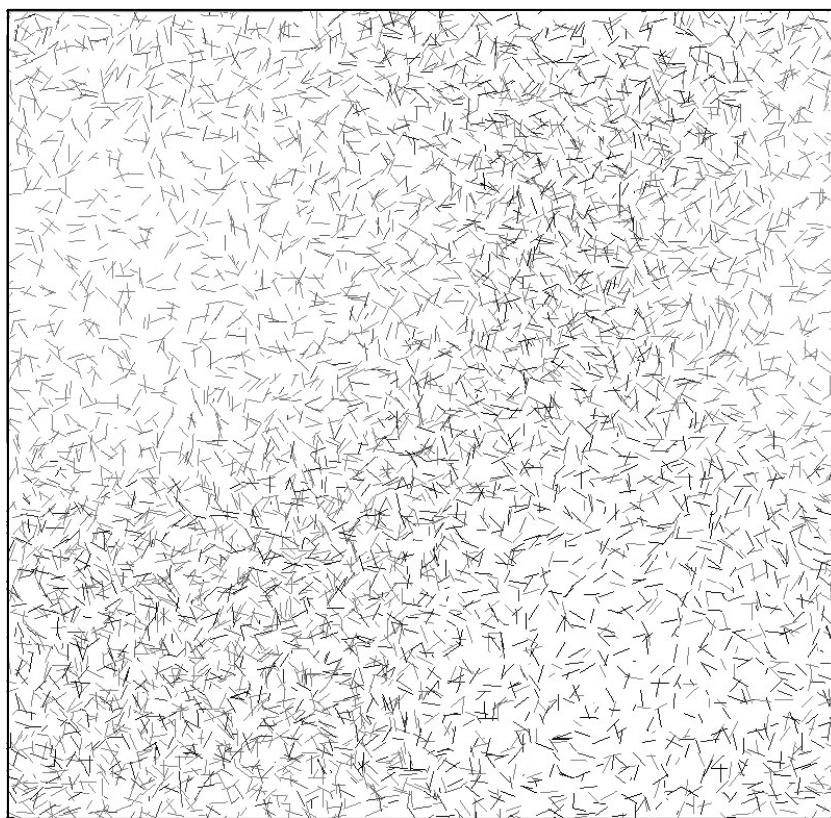


Рис. 4.2. Конфигурация фазы, соответствующая нормальному жидкости. Штрихами показаны направления дипольных моментов частиц. Длина штриха равна радиусу частицы; тёмные штрихи находятся ближе к плоскости рисунка, более светлые – дальше. $m^* = 1.4$, $kT^* = 0.9$, $\rho = 0.3$. Частицы образуют плотную фазу, однако направления диполей не упорядочены.

Понижение температуры до величин порядка энергии диполь-дипольных взаимодействий приводит к возникновению локально упорядоченных структур. Так, при небольших значениях приведённого дипольного момента образуется *вихре-*

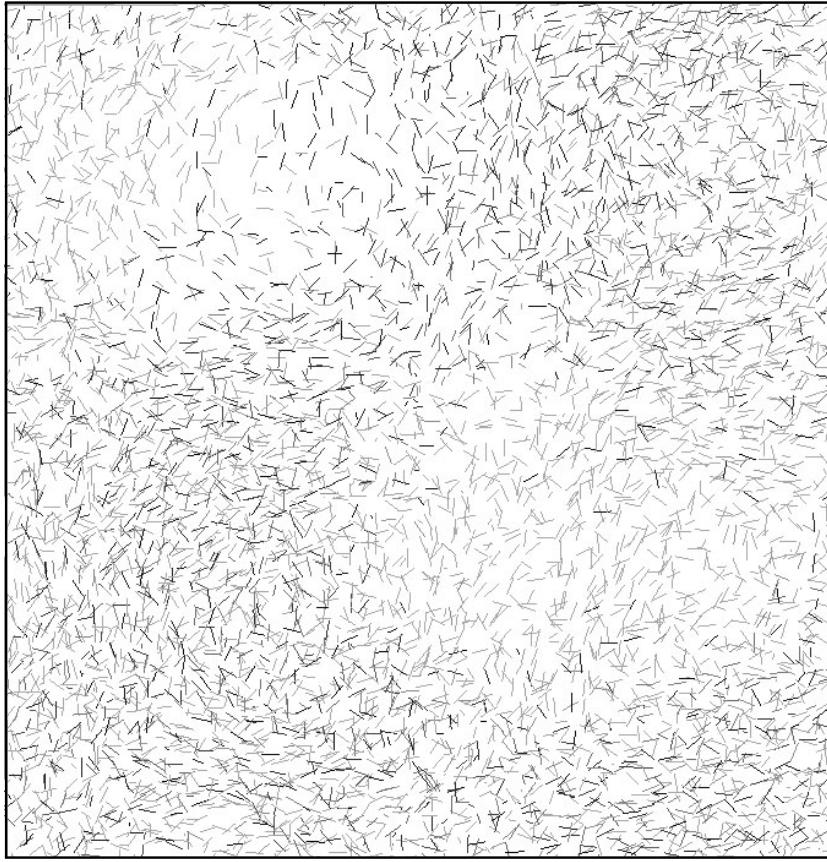


Рис. 4.3. Конфигурация фазы, соответствующая нормальной жидкости. Штрихами показаны направления дипольных моментов частиц. Длина штриха равна радиусу частицы; тёмные штрихи находятся ближе к плоскости рисунка, более светлые – дальше. $m^* = 2.8$, $kT^* = 2$, $\rho = 0.3$. Частицы образуют плотную фазу, однако направления диполей не упорядочены.

вая фаза, а начиная со значения $m^* \sim 3$, образуется колончатая фаза. Вихревой мы называем фазу с близким ориентационным порядком, причём дальнего порядка не наблюдается (ни ориентационного, ни трансляционного). Характерный масштаб порядка зависит от значения приведённого дипольного момента частиц. Как показал анализ мгновенных конфигураций, полученных в моделировании, для таких фаз характерно наличие вихревых конфигураций диполей, в то время как положение центров частиц аналогично их конфигурации в жидкой фазе при более высокой температуре. Примеры положения частиц в такой фазе приведены на рисунках 4.5, 4.6.

На колончатой фазе, которая образуется при больших значениях приведённо-

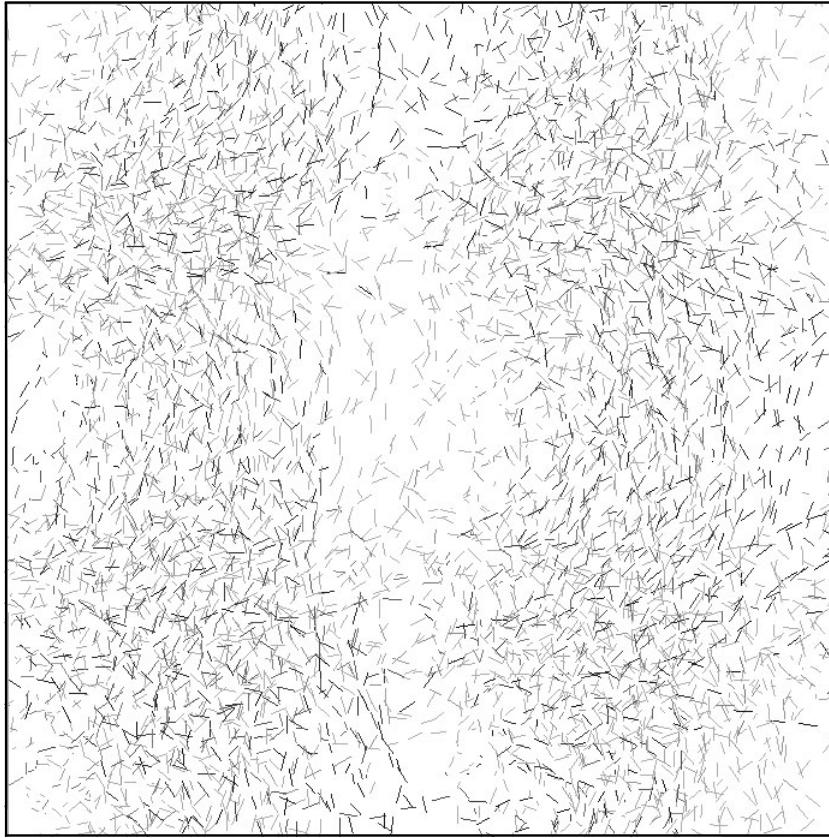


Рис. 4.4. Конфигурация фазы, соответствующая нормальной жидкости. Штрихами показаны направления дипольных моментов частиц. Длина штриха равна радиусу частицы; тёмные штрихи находятся ближе к плоскости рисунка, более светлые – дальше. $m^* = 4.2$, $kT^* = 3.8$, $\rho = 0.3$. Частицы образуют плотную фазу, однако направления диполей не упорядочены.

го дипольного момента, мы остановились подробно в третьей главе. На приведённой фазовой диаграмме указаны границы, в которых нам удалось установить наличие колончатой фазы. Дальнейшее увеличение дипольного момента приводит к разрушению колончатой структуры, о чём свидетельствуют результаты проведённого нами моделирования, однако этот вопрос требует дальнейшего исследования.

В случае, когда диполь отсутствует, мы имеем Леннард-Джонсовскую жидкость с характерным фазовым переходом из газа в жидкость. Этот переход изучен, и наши результаты в этом случае согласуются с полученными ранее для этого типа жидкостей (см., например, [57]). Увеличение дипольного момента приводит к тому, что при охлаждении частицы сначала упаковываются в кластеры

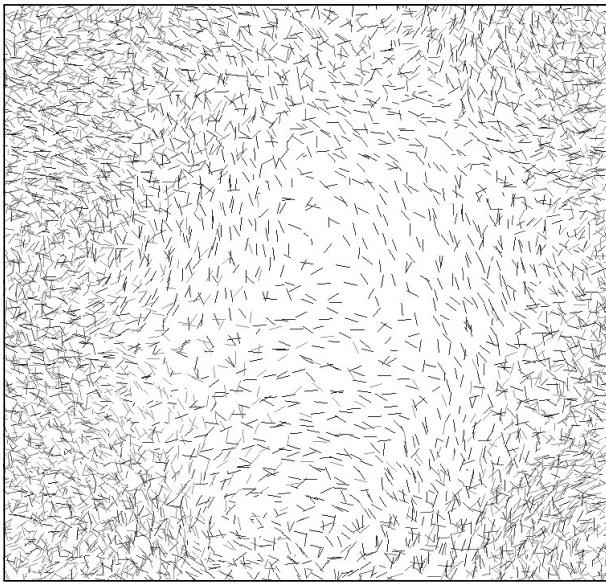


Рис. 4.5. Конфигурация вихревой фазы модели Штокмайера. Штрихами показаны направления дипольных моментов частиц. Длина штриха равна радиусу частицы; тёмные штрихи находятся ближе к плоскости рисунка, более светлые – дальше. $m^* = 1.4$, $kT^* = 0.36$, $\rho = 0.3$. Частицы образуют плотную фазу с близким ориентационным порядком диполей.

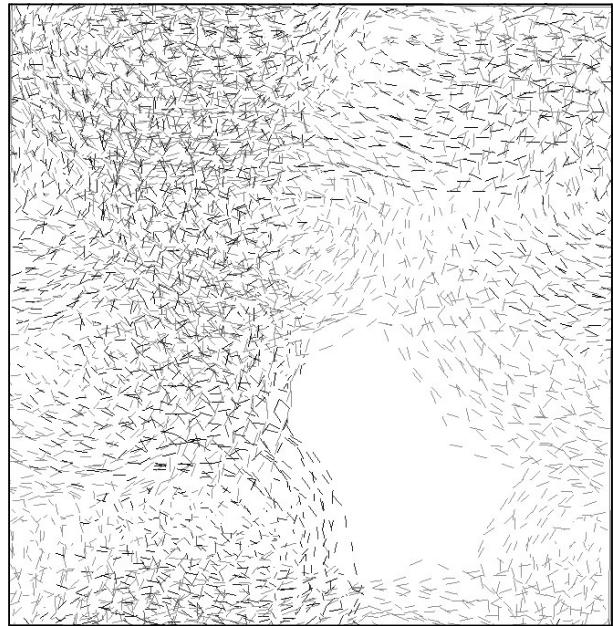


Рис. 4.6. Конфигурация вихревой фазы модели Штокмайера. Штрихами показаны направления дипольных моментов частиц. Длина штриха равна радиусу частицы; тёмные штрихи находятся ближе к плоскости рисунка, более светлые – дальше. $m^* = 2.8$, $kT^* = 0.8$, $\rho = 0.3$. Частицы образуют плотную фазу с близким ориентационным порядком диполей.

(о чём свидетельствует изменение характера уменьшения внутренней энергии), а затем происходит переориентация диполей внутри кластеров с образованием фазы с локальным ориентационным порядком диполей частиц (этот переход виден по поведению параметра локального ориентационного порядка). При этом локальный порядок сперва выражается в наличии вихрей. По достижении определённого значения диполя вместо вихрей образуются цилиндрические колонки, в которых диполи сонаправлены.

Подводя итог, можно заключить, что применение введённого нами параметра локального ориентационного порядка в случае модели Штокмайера позволило продвинуться в её изучении в область умеренных концентраций. В частности, мы получили кривую перехода из локально неупорядоченных фаз к фазам с ближним порядком.

Заключение

В данной работе проведён численный анализ модели Штокмайера с точки зрения локального ориентационного порядка. Указанный подход оказался весьма эффективным и ранее не применялся в изучении моделей дипольных сфер.

Перечислим основные результаты работы.

1. Исследовано термодинамическое поведение моделей твёрдых дипольных сфер и модели Штокмайера в зависимости от температуры, концентрации и величины дипольного момента отдельной частицы. Существенно, что исследование было проведено с точки зрения *локального ориентационного порядка*. Была введена величина, характеризующая локальную ориентацию диполей частиц. Другими словами, введён численный параметр, характеризующий то, насколько сильно сонаправлены близкие частицы в объёме системы.
2. Нам удалось провести рассмотрение свойств системы дипольных сфер при различных концентрациях. Введённый параметр локального порядка оказался одинаково эффективным средством описания фазового поведения рассмотренных систем в широком диапазоне концентраций.
3. В моделях дипольных сфер была впервые численно найдена колончатая фаза, гипотеза о существовании которой высказывалась ранее в работах [8, 24]. Найденную фазу можно сопоставить с жидким кристаллом, а переход в неё описывается введённым нами параметром локального ориентационного порядка. Экспериментальное существования такой фазы может соответствовать жидкокристаллическому состоянию, обусловленному только лишь ди-

поль-дипольными взаимодействиями.

Полученные в диссертации данные могут оказаться полезными для экспериментального обнаружения описанной колончатой фазы.

4. На основании введённого параметра порядка была построена фазовая диаграмма модели Штокмайера при фиксированном значении концентрации ($\rho = 0.3$). Следует отметить, что область применения моделей дипольных сфер не ограничивается ферромагнитными жидкостями. В этом отношении полученные результаты могут найти применение в описании других физических систем.

Литература

- [1] *Дж.Гиришфельдер, Ч.Кертисс, Р.Берд.* Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд. иностранной литературы, 1961.
- [2] *P.Debye.* Polar molecules. — N.Y.: Dover, 1945.
- [3] *W.H.Keesom* // *Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl.* — 1912. — Vol. 24B. — P. 32.
- [4] *W.H.Stockmayer.* Second virial coefficients of polar gases // *J. Chem. Phys.* — 1941. — Vol. 9. — P. 398.
- [5] *R.Evans.* The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids // *Adv. Phys.* — 1979. — Vol. 28. — Pp. 143–200.
- [6] *Y.Singh.* Density-functional theory of freezing and properties of the ordered phase // *Physics Reports.* — 1991. — Vol. 207(6). — Pp. 351–444.
- [7] *C.Ebner, W.F.Saam, D.Stroud.* Density-functional theory of simple classical fluids. i. surfaces // *Phys. Rev. A.* — 1976. — Vol. 14(6). — Pp. 2264–2273.
- [8] *P.Frodl, S.Dietrich.* Bulk and interfacial properties of polar and molecular fluids // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 45. — P. 7330.
- [9] *B.Groh, S.Dietrich.* Ferroelectric phase in stockmayer fluids // *Phys. Rev. E.* — 1994. — Vol. 50. — P. 3814.
- [10] Preparation and properties of an aqueous ferrofluid / P.Berger, N.B.Adelman, K.J.Beckman et al. // *J. Chem. Ed.* — 1999. — Vol. 76(7). — Pp. 943–948.
- [11] *B.Berkovski, V.Bashkovoy.* Magnetic Fluids and Applications Handbook. — Begel House, New York, 1996.

- [12] *A.S.Lubbe, C.Alexiou, C.Bergemann.* Clinical applications of magnetic drug targeting // *J. Surg. Res.* — 2001. — Vol. 95(2). — Pp. 200–206.
- [13] *E.L.Resler, R.E.Rosensweig.* Magnetocaloric power // *AIAA J.* — 1964. — Vol. 2(8). — P. 1418.
- [14] *P.G.deGennes, P.A.Pincus.* Pair correlations in a ferromagnetic colloid // *Phys. Kondens. Mater.* — 1970. — Vol. 11. — P. 189.
- [15] *K.Van Workum, J.F.Douglas.* Equilibrium polymerization in the stockmayer fluid as a model of supermolecular self-organization // *Phys. Rev. E*. — 2005. — Vol. 71. — P. 031502.
- [16] *K.Butter et al.* Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy // *J.Phys.: Condens.Matter.* — 2003. — Vol. 15. — P. S1451.
- [17] *J.Bartke, R.Hentschke.* Dielectric properties and the ferroelectric transition of the stockmayer-fluid via computer simulation // *Mol. Phys.* — 2006. — Vol. 104. — Pp. 3057–3068.
- [18] *R.Hentschke, J.Bartke, F.Pesth.* Equilibrium polymerization and gas-liquid critical behavior in the stockmayer fluid // *Phys. Rev. E*. — 2007. — Vol. 67. — P. 011506.
- [19] *J.Bartke, R.Hentschke.* Phase behavior of the stockmayer fluid via molecular dynamics simulation // *Phys. Rev. E*. — 2007. — Vol. 75. — P. 061503.
- [20] *R.Jia, H.Braun, R.Hentschke.* Gas-liquid coexistence in a system of dipolar soft spheres // *Phys. Rev. E*. — 2010. — Vol. 82. — P. 062501.
- [21] *D.Levesque, J.-J.Weis.* Orientational and structural order in strongly interacting dipolar hard spheres // *Phys. Rev. E*. — 1994. — Vol. 49. — P. 5131.

- [22] *P.J.Camp, J.C.Shelley, G.N.Patey*. Isotropic fluid phases of dipolar hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84. — P. 115.
- [23] *D.Wei, G.N.Patey*. Ferroelectric liquid-crystal and solid phases formed by strongly interacting dipolar soft spheres // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46. — P. 7783.
- [24] *J.-J.Weis, D.Levesque*. Simple dipolar fluids as generic models for soft matter // *Adv. Polym. Sci.* — 2005. — Vol. 185. — Pp. 163–225.
- [25] *А.Ю.Зубарев, Л.Ю.Искакова*. К теории фазовых переходов в магнитных жидкостях // *ЖЭТФ*. — 2007. — Т. 132(5). — С. 1160–1177.
- [26] *J.-J.Weis, D.Levesque*. Ferroelectric phases of dipolar hard spheres // *Phys. Rev. E.* — 1993. — Vol. 48. — P. 3728.
- [27] *П.Де Жен*. Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977.
- [28] *C.Чандрасекар*. Жидкие кристаллы. — М.: Мир, 1980.
- [29] *A.Hynninen, M.Dijkstra*. Phase diagram of dipolar hard and soft spheres: Manipulation of colloidal crystal structures by an external field // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94. — P. 138303.
- [30] *M.P.Allen, D.J.Tildesley*. Computer simulation of liquids. — Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [31] *D.Frenkel, B.Smit*. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. — Academic press, 2002.
- [32] *G.Ganzenmüller, P.J.Camp*. Vapor-liquid coexistence in fluids of charged hard dumbbells // *J. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 126. — P. 191104.

- [33] Liquid-vapor coexistence in fluids of dipolar hard dumbbells and spherocylinders / J.C.Shelley, G.N.Patey, D.Levesque, J.J.Weis // *Phys. Rev. E*. — 1999. — Vol. 59(3B). — Pp. 3065–3070.
- [34] Р.Розенцвейг. Феррогидродинамика. — М.: Мир, 1989.
- [35] Микроструктура бидисперсной феррожидкости в тонком слое / Е.С.Минина, А.Б.Муратова, Дж.Серда, С.С.Канторович // *ЖЭТФ*. — 2013. — Т. 143(3). — С. 486–506.
- [36] B.J.Costa Cabral. Structure of polydisperse dipolar hard-sphere fluids // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 112. — P. 4351.
- [37] D.Farrell, S.A.Majetich, J.P.Wilcoxon. Preparation and characterization of monodisperse fe nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. — 2003. — Vol. 107. — P. 11022.
- [38] Magnetic field guided colloidal assembly / A.Nych, U.Ognysta, M.Skarabot et al. // *Nature Communications*. — 2013. — Vol. 4. — P. 1489.
- [39] M.Wang, L.He, Y.Yin. Magnetic field guided colloidal assembly // *Materials Today*. — 2013. — Vol. 16(4). — Pp. 110–116.
- [40] X.S.Chen, M.Kasch, F.Forstmann. Demixing phase transition in a mixture of hard-sphere dipoles and neutral hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Vol. 67. — P. 2674.
- [41] S.C.Glotzer, M.J.Solomon, N.A.Kotov. Self-assembly: from nanoscale to microscale colloids // *AIChE Journal*. — 2004. — Vol. 50(12). — Pp. 2978–2985.
- [42] В.Н.Блинов, А.А.Севенюк. Программирование задач физики конденсированного состояния с использованием mpi // *Наноструктуры. Математическая физика и моделирование*. — 2012. — Т. 7(1). — С. 5–102.

- [43] *C.G. Gray, K.E. Gubbins.* Theory of molecular fluids. — Oxford University Press, New York, 1984. — Vol. 1.
- [44] *R.W. Hockney, J.W. Eastwood.* Computer simulation using particles. — IOP Publishing Ltd, Bristol, 1989.
- [45] *D. Vanderbilt, S.G. Louie.* A monte carlo simulated annealing approach to optimization over continuous variables // *J. Comp. Phys.* — 1984. — Vol. 56. — Pp. 259–271.
- [46] *I.G. Tironi, R.Sperb et al.* A generalized reaction field method for molecular dynamics simulations // *J. Chem. Phys.* — 1995. — Vol. 102. — P. 5451.
- [47] *P. Ehrenfest* // *Commun. Leiden Univ.* — 1933. — Vol. 20(b75). — P. 628.
- [48] *Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц.* Теоретическая физика. — М.: Наука, 1976. — Т. V. Статистическая физика, часть I.
- [49] *III. Ma.* Современная теория критических явлений. — М.: Мир, 1980.
- [50] *Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич.* Физика размытых фазовых переходов. — Издательство Ростовского университета, 1983. — С. 320.
- [51] *J. Delhommelle, J. Petracic, D.J. Evans.* Reexamination of string phase and shear thickening in simple fluids // *Phys. Rev. E.* — 2003. — Vol. 68. — P. 031201.
- [52] *С.А. Пикин.* Структурные превращения в жидкких кристаллах. — М.: Наука, 1981.
- [53] *M. Klokkenburg.* In situ imaging of field-induced hexagonal columns in magnetite ferrofluids // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 185702.
- [54] *M. Klokkenburg.* Quantitative real-space analysis of self-assembled structures of magnetic dipolar colloids // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96. — P. 037203.

- [55] Visualisation of particle association in magnetic fluids in zero-field / L.N.Donselaar, P.M.Frederik, P.Bomans et al. // *J. Magnsm. Magntc. Materials.* — 1999. — Vol. 201. — Pp. 58–61.
- [56] *B. Groh, S. Dietrich*. Structural and thermal properties of orientationally ordered dipolar fluids // *Phys. Rev. E*. — 1996. — Vol. 53. — P. 2509.
- [57] *M.A. Barosso, A.L. Ferreira*. Solid-fluid coexistence of the lennard-jones system from absolute free energy calculations // *J. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 116. — Pp. 7145–7150.
- [58] *B. Smit, D. Frenkel*. Vapor–liquid equilibria of the twodimensional lennardjones fluid(s) // *J. Chem. Phys.* — 1991. — Vol. 94. — Pp. 5663–5668.
- [59] *B. Smit*. Phase diagrams of lennard-jones fluids // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 96. — P. 8639.
- [60] *J.-M. Caillol*. Search of the gas-liquid transition of dipolar hard spheres // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98. — Pp. 9835–9849.
- [61] *B. Groh, S. Dietrich*. Crystal structures and freezing of dipolar fluids // *Phys. Rev. E*. — 2001. — Vol. 63. — P. 021203.
- [62] *B. Groh, S. Dietrich*. Density-functional theory for the freezing of stockmayer fluids // *Phys. Rev. E*. — 1996. — Vol. 54. — P. 1687.

Публикации по теме диссертации

- [63] *В.Н. Блинов, В.Н. Буравцев, Т.И. Макарова, А.И. Полетаев* Самоорганизация системы дипольных частиц в модели Кеезома // *ВМУ Серия 3. Физика.*

- [64] *Блинов В.Н.* Колончатая фаза в модели Штокмаера // *ЖЭТФ.* – 2013. – Т144 (2) – С. 397.
- [65] *В.Н. Блинов, В.Л. Голо* Локальный ориентационный порядок в модели Штокмаера *Письма в ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 96(7) – С. 523-527.