

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В СИСТЕМАХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ

В.Н. Блинов

Московский институт электроники и математики при НИУ ВШЭ, Москва

blinov.veniamin@gmail.com

Поступила 15.07.2013

Наличие локального ориентационного порядка в дипольных системах позволяет ввести количественную характеристику упорядочения и воспользоваться ей для построения фазовой диаграммы и исследования свойств различных фаз, получаемых в рамках модели. Подобные соображения могут помочь сделать следующий шаг в исследовании ферромагнитных коллоидов, предсказав наличие новых фаз и областей параметров, в которых они могли бы наблюдаться.

УДК 538.9, 519.245, 004.942

Системы с магнитными силами представляют значительный интерес ввиду разнообразия свойств, которыми они могут обладать. Несмотря на сравнительно малую энергию магнитных сил, в ряде случаев их влияние может оказаться решающим. Так, в случае ферромагнетизма магнитные взаимодействия усилены электростатикой через механизм обменных взаимодействий, что приводит к тому, что эффекты наблюдаются при комнатных температурах, когда тепловые флуктуации на порядки больше магнитной энергии. Обратим внимание на то обстоятельство, что теоретический анализ систем с магнитным взаимодействием имеет свои особенности. Поскольку современная теория не предусматривает наличие дираковских монополей, элементарными источниками

магнетизма являются дипольные моменты, возникающие в средах. Это позволяет рассматривать магнитные системы как совокупность дипольных моментов с некоторыми поправками. В зависимости от характерных размеров частей исследуемой системы дипольные моменты могут обозначать атомы, молекулы или домены ферромагнетика. В первом случае совокупность диполей может моделировать газ молекул с ненулевым спином, в последнем – ферромагнетик или ферромагнитный коллоид.

Теоретический анализ физических систем зачастую основан на анализе симметрии системы. Теорема Нётер позволяет получить интеграл движения механической системы из непрерывной группы симметрий, действующей на фазовом пространстве [1]. Современная теория твёрдых тел основана на анализе дискретных групп, обуславливающих трансляционный порядок кристаллических решёток. Подобным образом, некоторые магнитные и электрические свойства тел объясняются ориентационным порядком элементарных носителей магнетизма и электричества. Так, например, объясняются свойства сегнетоэлектриков и ферромагнетиков [2].

Разрушение идеальной симметрии меняет поведение системы, причём изменения тем сильнее, чем значительней степень отклонения от совершенной структуры. Наличие дефектов в кристалле влияет на их кинетические свойства (распространение фононов, теплопроводность). В случае если содержание дефектов мало, теоретическое описание может быть построено в рамках теории возмущений. Однако с увеличением степени неупорядоченности теоретический анализ становится всё сложнее, и получить даже качественные результаты становится крайне трудно. В качестве примера приведём неупорядоченные одномерные кристаллы – гармонические цепочки, – в узлах которых находятся атомы двух сортов, имеющие различные массы. В случае, когда все атомы одного типа, не сложно получить точный вид спектра и нормальных мод. Расположение атомов двух типов через один усложняет систему и приводит к возникновению оптической ветви в спектре. Наконец, в случае полного беспорядка расположения атомов вид спектра определяется неоднозначно, однако можно сделать ряд качественных выводов, например, об отсутствии диффузии (локализация Лифшица). Таким образом, наличие частичного порядка накладывает отпечаток на свойства системы (даже если этот порядок достаточно далёк от порядка идеальной структуры) и может оказаться ключом к исследованию свойств системы.

С подобным частичным порядком мы сталкиваемся в дипольных системах. В тех случаях, когда энергия магнитных взаимодействий больше прочих энергетических масштабов системы или сравнима с ними, имеет место ближний (локальный) ориентационный порядок. Аналитическое описание таких систем возможно лишь если принять некоторые упрощения. Простейшим приближением является идеальный газ диполей, подчиняющихся статистике Больцмана. Следующим шагом является попытка учесть взаимодействие диполей посредством введения среднего поля. Однако это приближение неверно аппроксимирует ансамбль магнитных частиц, поскольку не учитывает явно различие во влиянии соседних частиц и расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Последнее смещает статистические веса и приводит к иному выражению для свободной энергии. Попытка учесть указанные различия предпринята в модели Изинга, в которой обычно предполагается взаимодействие лишь ближайших соседей. Модель Изинга является некоторым рубежом: она достаточно хорошо изучена аналитически в одномерном случае, однако в двух- и трёхмерном случае исследование возможно лишь если принять некоторые упрощения [3]. Если же рассматривать более сложные модели, аналитические методы могут оказаться неприменимы, ввиду чего возникает необходимость использование численных методов.

Настоящая статья посвящена исследованию т.н. моделей дипольных сфер, представляющих собой ансамбль сферических частиц, в центре каждой из которых нахо-

дится точечный дипольный момент. Частицы могут свободно вращаться и перемещаться в пространстве. Поведение такой системы крайне сложно и интересно: в зависимости от значений параметров (размер частиц, величина дипольного момента) она может описывать широкий класс систем. Наиболее явно под такое описание подходит парамагнитный газ частиц с ненулевым спином. Другая интересная система – ферромагнитные коллоиды, искусственные системы, которые появились в середине XX века. Они представляют собой совокупность частиц ферромагнетика размером порядка 10нм, покрытых поверхностно-активным веществом. Малый размер частиц обеспечивает два свойства системы: броуновское движение частиц (тепловое движение частиц раствора) и их самопроизвольная намагниченность. Эти обстоятельства обуславливают применимость статистического подхода к указанной. Следует отметить, что в последнем случае не столь важны квантовые эффекты в сравнении со случаем газа. В этом отношении можно ожидать, что эффекты, полученные в модели дипольных сфер, будут наблюдаться именно в системах, где частице модели соответствует реальная частица размерами значительно больше атомных.

Помимо указанных систем, модели дипольных сфер рассматриваются как простейшие модели со свойством самосборки, а также могут служить для описания магнитных примесей в нейтральной среде. Наконец, поскольку уравнения электростатики для электрических и магнитных диполей имеют одинаковый вид, модель дипольных сфер одинаково хорошо подходит для описания электрических явлений. Исторически такие модели появились именно при изучении газов полярных молекул [4].

Настоящая работа посвящена исследованию системы дипольных сфер – т.н. модели Штокмаера, – посредством численных методов. Для определённости мы будем ориентироваться на ферромагнитные жидкости в качестве целевой реальной системы.

Ферромагнитные жидкости

Интерес к ферромагнитным жидкостям не случаен, поскольку они обладают рядом замечательных физических свойств. Несмотря на то, что изучать их начали полвека назад, они уже успели найти ряд важных технических применений. Ферромагнитные жидкости сочетают в себе свойства жидкости и ферромагнетика. Вне магнитного поля данная система ведёт себя как колloidная жидкость, однако внешнее поле радикальным образом меняет её свойства, значительно увеличивая вязкость и превращая её практически в твёрдое тело, [5]. На этом принципе основано применение ферромагнитных жидкостей в уплотняющих устройствах.

Эскиз микроскопической структуры ферромагнитной жидкости изображён на рисунке 1. Каждая частица состоит из ферромагнитного ядра размером порядка 10 нм (эксперименты проводились с магнетитом, железом, кобальтом, никелем и их сплавами), покрытого оболочкой – слоем вещества, препятствующим слипанию частиц. Такие образования плавают в воде, керосине или другом органическом растворителе, причём на частицы приходится 5%-10% объёма системы.

На физические свойства такой системы, очевидно, будет влиять материал каждой из образующей её частей.

Одним из методов экспериментального изучения коллоидных систем является криогенная электронная микроскопия. Образец замораживают, после чего его срезы можно наблюдать в микроскоп, фиксируя расположение индивидуальных частиц. Как показывают подобные эксперименты, ферромагнитные частицы объединяются в кластеры различных форм и размеров. Параметры последних зависят как от свойств самих частиц, так и от условий заморозки (внешнего поля, концентрации). В случае, когда частицы обладают слабым магнитным моментом кластеры имеют форму, близкую к сфе-

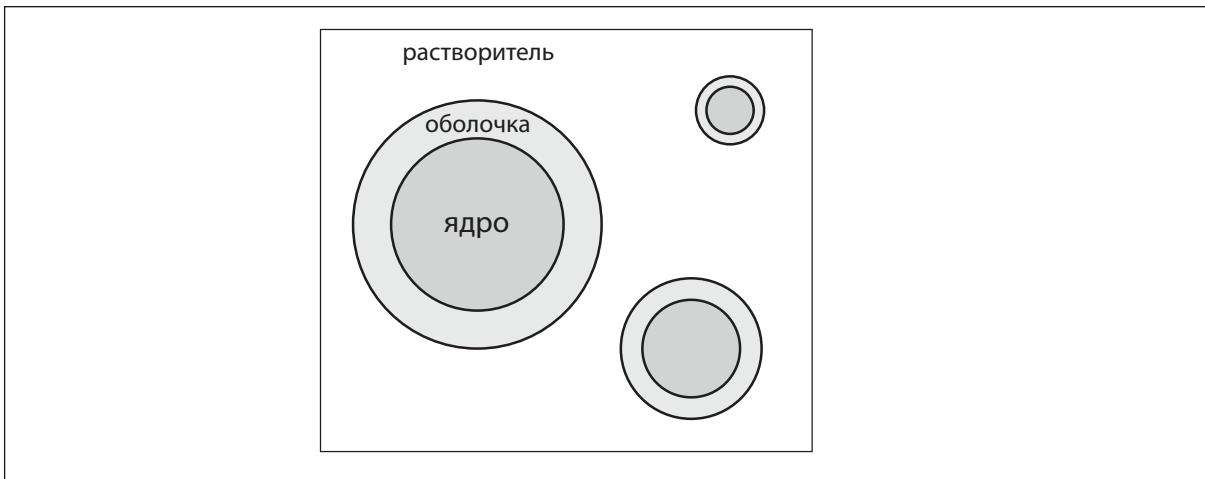


Рис. 1. Эскиз ферромагнитной жидкости – коллоидной системы, частицы которой состоят из ферромагнитного ядра, покрытого оболочкой, препятствующей слипанию частиц

рической. С ростом магнитной силы кластеры становятся более линейными и имеют сложную форму.

Внешнее поле приводит к появлению оси, вдоль которой выстраиваются дипольные моменты частиц. Так, в сильном внешнем поле образуются колонки – линейные кластеры частиц, ось которых направлена вдоль поля. При этом вся система состоит из таких образований. Такая конструкция напоминает жидкий кристалл, но роль линейных молекул здесь играют кластеры частиц.

Экспериментальные данные свидетельствуют о крайне интересном поведении ферромагнитных жидкостей на микроскопических масштабах. Их дальнейшее исследование интересно по крайней мере с двух точек зрения. Во-первых, поведение таких систем в сложных полях может дать толчок новым технологическим применением таких систем. С другой стороны, интересны и технологии изготовления качественных моно-дисперсных коллоидов, которые затем могут быть использованы как инструмент изучения магнитных полей в жидкостях.

Модели дипольных сфер

Как было упомянуто выше, нас интересуют ферромагнитные жидкости. Микроскопическую модель указанных систем будем строить, исходя из следующих основных их свойств:

- (1) это система большого числа частиц, взаимодействующих между собой;
- (2) каждая частица имеет магнитный дипольный момент;
- (3) размеры частиц имеют примерно один порядок.

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

- (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.

Учитывая эти предположения, может быть сформулирована основная модель, рассматриваемая в контексте ферромагнитных жидкостей, модель дипольных сфер, представляющая собой ансамбль большого (более 100) числа идентичных сферических ча-

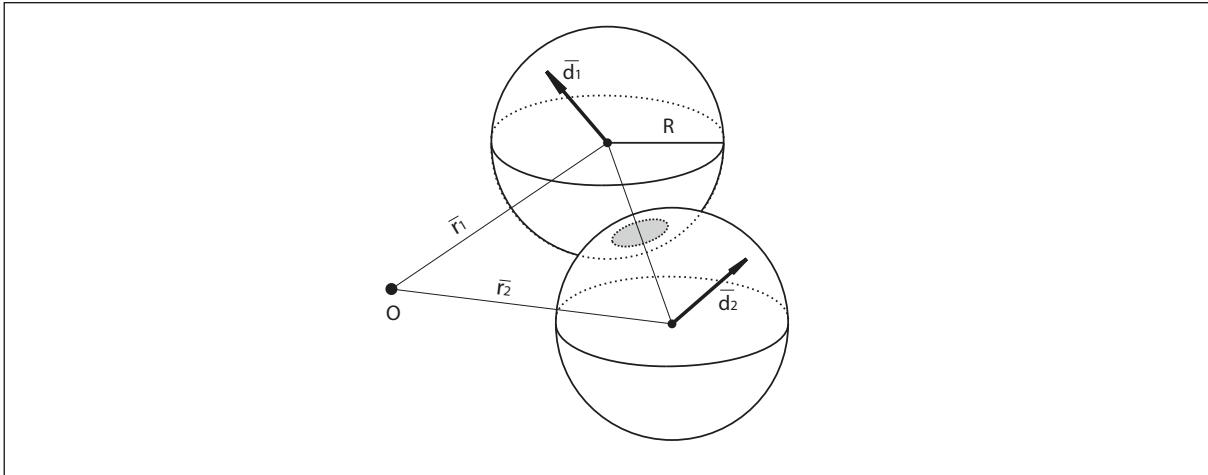


Рис. 2. Две частицы модели дипольных сфер. Сферическая форма описывается изотропным потенциалом, возрастающим на малых расстояниях

стиц, в центре каждой из которых находится точечный дипольный момент (магнитный или электрический). Согласно такому представлению, полная внутренняя энергия системы U_{int} записывается явно в виде

$$U_{int} = \sum_{i < j} [U_{ij}^{sr} + U_{ij}^{dd}]$$

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

$$U_{ij}^{dd} = \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^5}$$

Здесь и далее \mathbf{r}_i – радиус центра i -й частицы, а \mathbf{d}_i – её дипольный момент, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Возможное расположение двух частиц модели представлено на рисунке 2.

Вопрос о том, в каком виде выбирать короткодействующий потенциал достаточно сложен, а потому обычно рассматриваются лишь несколько достаточно простых вариантов потенциалов. Так, в зависимости от типа короткодействующего потенциала различают три основных типа моделей дипольных сфер: модель *твёрдых дипольных сфер* (ТДС или модель Кеезома) подразумевает короткодействующий потенциал твёрдых сфер

$$U_{ij}^{hs} = \begin{cases} 0, & \text{если } \mathbf{r}_{ij} > 2R \\ \infty, & \text{если } \mathbf{r}_{ij} \leq 2R \end{cases}$$

где R – радиус частицы.

В модели *мягких дипольных сфер* (МДС) используется потенциал вида

$$U_{ij}^{ss} = 4\epsilon \left[\frac{2R}{\mathbf{r}_{ij}} \right]^{12}$$

Иногда вместо 12-й степени используется экспонента. Третья модель носит название *модели Штокмаера* и имеет в роли короткодействующего взаимодействия потенциал Леннарда-Джонса

$$U_{ij}^{lj} = 4\epsilon \left[\left(\frac{2R}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{2R}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^6 \right]$$

Если не оговорено обратное, мы будем всегда считать, что в модели Штокмаера преобладают дипольные силы. Обратим внимание, что данные модели рассматривают только парные взаимодействия, то есть, в энергии нет членов, которые зависели бы от переменных, относящихся к трём частицам сразу (и при этом не распадались бы на парные члены). Указанные модели являются сугубо качественными и представляют интерес лишь с точки зрения возможных качественных эффектов. В указанном виде они не будут отражать количественные свойства реальных систем с точностью большей, чем по порядку величин (кроме, быть может, простейших систем типа полярных газов).

В качестве единиц измерения основных физических величин мы будем использовать следующие. Концентрация будет измеряться в объёмной доле

$$\rho = \frac{4\pi NR^3}{3V}$$

где N – число частиц в одной ячейке, а V – её объём ячейки.

Далее, модель Штокмаера имеет два характерных энергетических масштаба.

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

$$U_{dd} \sim \frac{\mathbf{d}^2}{8R^3}$$

2) Характерная энергия потенциала Леннарда-Джонса выражается параметром

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

Это обстоятельство позволяет предположить, что поведение модели в основном будет определяться отношением этих масштабов к энергии тепловых флуктуаций

$$U_T \sim k_b T$$

При рассмотрении модели Штокмаера мы (вслед за авторами работы [6] будем измерять энергию в единицах, равных характерной величине потенциала Леннарда-Джонса. Для этого рассмотрим т.н. приведённый дипольный момент

$$\mathbf{m}^* = \frac{\mathbf{d}}{\sqrt{8\epsilon R^3}}$$

Введение такой перенормировки соответствует делению всех энергетических величин на одно и то же число. Его смысл заключается в измерении дипольного момента в единицах, задаваемых энергией Леннарда-Джонса, а также в избавлении от размера частиц. Другими словами, остаётся лишь один определяющий параметр модели. Аналогичным образом нормируется и температурная шкала $kT^* = \frac{kT}{\epsilon}$.

Как было отмечено выше, мы будем предполагать, что дипольные силы являются преобладающими в модели Штокмаера, то есть, что $m^* \sim 2-5$.

Отметим, что сопоставление модельных величин и реальных существенно зависят от моделируемой системы. Так, если говорить о ферромагнитных коллоидах, в [5] (стр.46), приведена система, для которой оценка значения магнитного дипольного момента d одной частицы может быть получена по формуле

$$d = \frac{2MR^3 \sqrt{\mu_0 \pi}}{3}$$

где M – намагниченность. Для указанной системы $R = 4.05 \text{ nm}$, $M = 4.46 * 10^5 \text{ A} * \text{m}^{-1}$, $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} \text{ kg} * \text{m} * \text{A}^{-2} * \text{sec}^{-2}$. Естественно, что подразумевая применение этой модели, например, для газа полярных молекул, все физические величины (размер частицы, дипольный момент и т.д.) будут отличаться на порядки.

Как было указано выше, модели дипольных сфер содержат три существенных предположения, которые, вообще говоря, не выполняются в реальных ферромагнитных

жидкостях. Так, согласно третьему предположению все частицы имеют форму одинаковых сфер. Реальные коллоиды содержат частицы разных размеров (полидисперсность), и форма их отличается от сферической.

В этом отношении стоит отметить, что сегодня существуют модели, учитывающие и полидисперсию: в них как размер частиц, так и их дипольный момент может быть неодинаков для всех частиц. Это приближение – следующий шаг в моделировании ферромагнитных жидкостей. Такие системы достаточно активно изучаются в литературе, [7], однако в данной работе они нас интересовать не будут.

Существует и движение в обратном направлении, а именно, изготовление достаточно хороших монодисперсных частиц железа [8]. Приготовление коллоидов из таких частиц позволит приблизить изучаемые нами модели к реальному прототипу.

Рассматриваются и другие интересные вариации моделей дипольных сфер: частицы различных форм (эллипсоиды, конусы и др.), а также смеси дипольных частиц с прочими, например, с твёрдыми шарами, [9].

Интерес к указанным моделям не случаен, ведь исследование многочастичных задач с анизотропным дальнодействующим потенциалом является крайне сложной с аналитической точки зрения задачей, и только моделирование сегодня позволяет собрать о них какую-то информацию.

Приведённые обстоятельства указывают на чрезвычайную гибкость модели дипольных сфер. Зачастую достаточно простые модели находят приложения к большому числу физических объектов. Самым ярким примером здесь может служить модель Изинга, которая нашла огромное число приложений к реальным системам.

Указанные выше модели дипольных сфер имеют весьма широкий диапазон применимости. Так, 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 (например, ДНК), колонии бактерий, обладающих магнитным моментом. С этой точки зрения нет никаких сомнений в том, что изучение таких систем крайне полезно и даст дополнительное понимание того, что происходит в ряде задач физики конденсированного состояния.

Метод исследования

Модель дипольных сфер является крайне сложным объектом для аналитического исследования. По этой причине основным методом исследования, используемым в данной работе, является численное моделирование термодинамического NVT-ансамбля методом Монте-Карло (алгоритм Метрополиса). Суть метода состоит в построении случайного марковского блуждания в конфигурационном пространстве состояний всех частиц, согласованного (в некотором смысле) с распределением Гиббса. При этом получается последовательность состояний системы, причём вероятность встретить в ней состояние с энергией E_0 пропорциональна $e^{-\beta E_0}$. В результате, в пределе бесконечного числа сделанных шагов будет иметь место утверждение: *среднее арифметическое некоторой величины A по всем состояниям построенного блуждания равно термодинамическому среднему величины A для моделируемой системы*. Указанное обстоятельство является основой метода Метрополиса. Более подробную информацию о методе Монте-Карло можно найти в [6, 10-12].

Главное предположение метода Монте-Карло состоит в том, что построенная траектория побывает в окрестности большинства локальных минимумов свободной энергии, по своему значению близких к глобальному. В этом отношении, попав в достаточно глубокий минимум, траектория блуждания может не выбраться из него, что приве-

дёт к неправильному результату. Этот факт составляет крайне острую проблему любого Монте-Карло-моделирования.

Существует ряд методов, позволяющих сократить риск получения неправильного результата. С этой целью мы используем метод *replica exchange* (см., например, [10, 11]), заключающийся в том, что одновременно происходит моделирование не одной системы, а сразу нескольких при различных температурах. Как показывают вычисления, данный метод позволяет существенно улучшить сходимость метода Монте-Карло (то есть, среднего арифметического любой величины).

Другое улучшение, используемое нами, состоит в постепенном понижении температуры. Подобный метод используется для поиска глобального минимума функции многих переменных, а потому способствует правильному поведению системы при очень малых температурах (без учёта квантовых эффектов).

Существенной проблемой моделирования систем с дальнодействующими силами является избавление от граничных эффектов. Можно выделить два существенно разных метода моделирования. Первый из них – это рассмотрение системы достаточно большого числа частиц. В этом случае будут иметь место граничные эффекты, которые будут сказываться на поведении нескольких пограничных слоёв частиц. Такой метод используется достаточно редко, в основном, когда имеется интерес к рассмотрению пограничных эффектов. В случае же, когда интересно поведение системы в объёме (bulk), такой метод достаточно неэффективен, поскольку граничные эффекты составляют большую часть расчёта.

Для обхода этой проблемы используются периодические граничные условия, в которых моделируемая область компактифицируется в тор или проективное пространство, после чего решается уравнение Пуассона на этом пространстве. Обычно моделирование происходит на торе, что можно представить себе следующим образом. Трёхмерное евклидово пространство заполняется триклинической решёткой (обычно кубической), после чего происходит моделирование поведения частиц в одной элементарной ячейке. Предполагается, что остальные ячейки идентичны моделируемой. При этом, масштабы наблюдаемых эффектов должны быть существенно меньше размеров элементарной ячейки, иначе периодичность системы будет влиять на поведение системы в целом. Проблема состоит в том, что в случае дальнодействующих неэкранированных сил эффекты могут наблюдаться *на любых масштабах*. Другими словами, для любой наперёд заданной ячейки будет существовать некоторый эффект, масштаб которого больше размера ячейки. С этой точки зрения следует всегда аккуратно относиться к интерпретации получаемых в моделировании результатов.

Что касается нашего моделирования, оно было проведено в предположении взаимодействия лишь ближайших соседей, то есть, среди всех периодических образов выбираются ближайшие, а остальные считаются не взаимодействующими. Это делается ввиду того, что мы хотим по возможности избежать эффектов искусственной периодичности системы.

Локальный ориентационный порядок

В качестве результата моделирования термодинамического ансамбля мы получаем два типа данных. Во-первых, это поведение термодинамических величин: теплоёмкости, внутренней энергии. Имеется возможность вычислить термодинамическое среднее любой заданной величины. Вторым результатом является совокупность конфигураций, получаемых при низких температурах. Алгоритм вычисления замораживает систему, и полученные конфигурации частиц представляют локальные минимумы внутренней энергии, что соответствует случаю низких температур. По этой причине, совокупность конфигураций, полученных в результате вычислений при низких температурах, может помочь в определении общих закономерностей поведения системы.

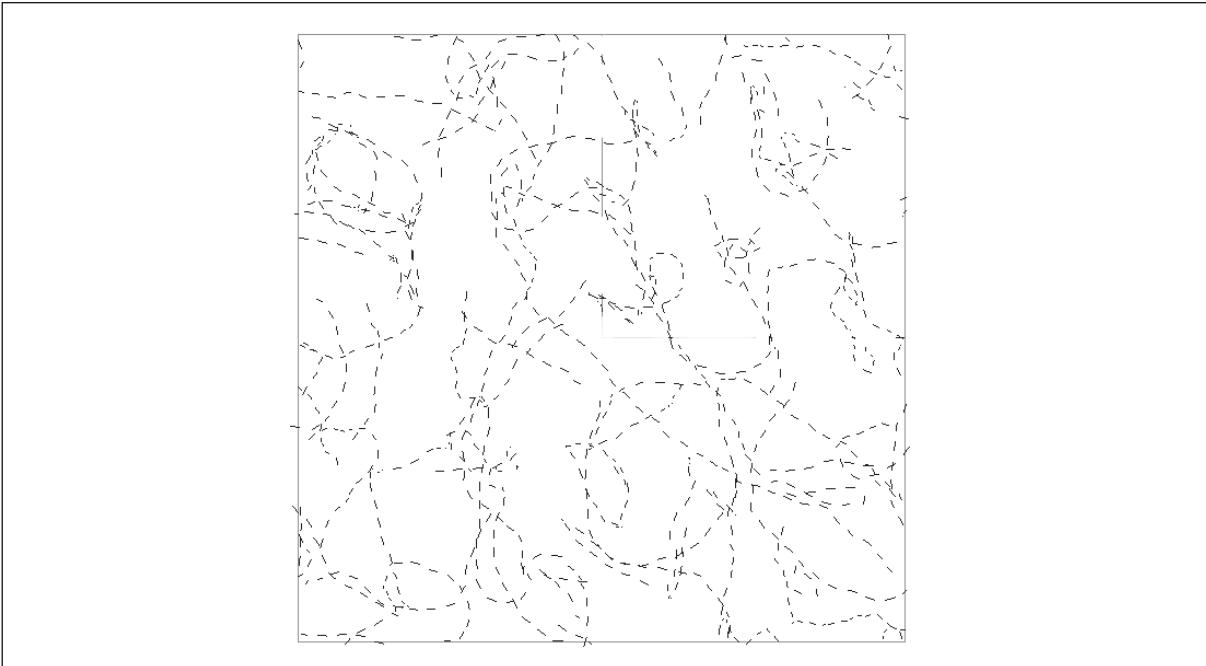


Рис. 3. Конфигурация диполей в цепочечной фазе. Изображена плоская проекция диполей на плоскость. Длина чёрточки, обозначающей диполь, соответствует радиусу частицы. Объёмная доля частиц $\rho \sim 0,003$.

В частности, анализ мгновенных низкотемпературных конфигураций системы показал наличие локального (ближнего) ориентационного порядка фаз. Это означает, что частицы в окрестности произвольной точки фазы со-ориентированы: направления их диполей согласованы. Данное определение, впрочем, не следует воспринимать буквально, в том смысле, что могут наблюдаться и области без частиц, и области где описанный порядок нарушается. В большей части объёма, однако, локальный ориентационный порядок присутствует. При этом глобальный порядок практически не наблюдается: направления диполей на достаточно больших расстояниях (порядка 10 размеров частиц, в зависимости от величины приведённого дипольного момента m^*) существенно менее коррелируют. Указанное обстоятельство позволило сформулировать гипотезу, которая впоследствии дала начало методу, на котором основан наш дальнейший анализ.

Отмеченная нами закономерность не случайна: потенциалы диполь-дипольный сил анизотропен и имеет локальный минимум при конфигурации, когда диполи расположены «друг за другом» вдоль одной прямой. По этой причине гипотеза о том, что подобный эффект вызовет подобное упорядочение и в объёме системы, звучит вполне логично. Именно такое поведение при малых концентрациях предсказали первые численные эксперименты. Первые работы по моделированию твёрдых дипольных частиц при малых концентрациях $\rho \sim 0,001$ выявили простую температурную зависимость: имеется один переход, по-видимому, первого рода, из высокотемпературной газовой фазы в fazу, состоящую из цепочек и колец, напоминающих бусы (см., например, [13]). Возможная конфигурация диполей в такой фазе показана на рисунке 3.

Локально приведённая конфигурация состоит из структур, которые приведены на рисунке 4.

Приведённый результат был воспроизведён позже множество раз и не вызывает подозрений. Аналогичные результаты были получены и для моделей мягких сфер и модели Штокмаера.

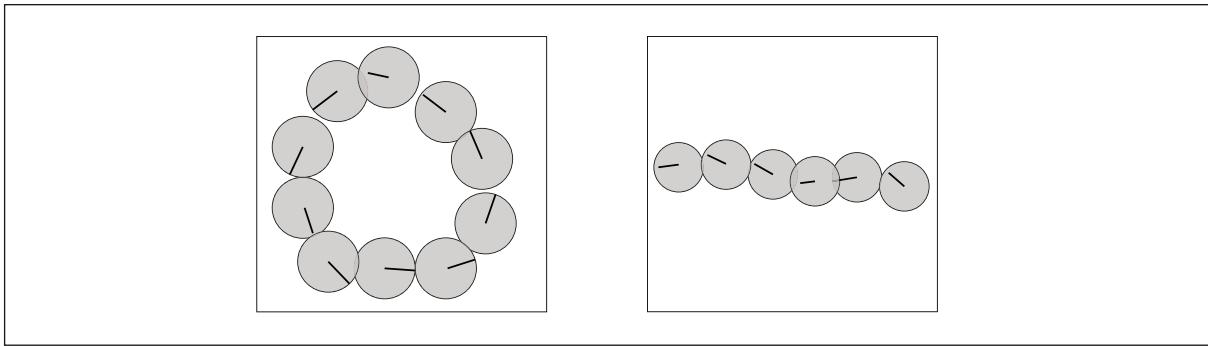


Рис. 4. Расположение частиц в цепочке и кольце: двух типичных конфигураций в низкотемпературных фазах при низких концентрациях

Однако при увеличении концентрации конфигурация системы твёрдых дипольных сфер ниже температуры перехода становилась существенно сложнее. В литературе фазы при умеренных концентрациях (вероятно, ввиду сложности изучения) упоминаются как *network phases* [6]. Для изучения этой области мы провели моделирование ансамблей твёрдых дипольных сфер и Штокмаера. В первом случае цепочки малых концентраций начинали объединяться, образуя достаточно сложную фазу, напоминающую паттину, [14]. Нам, однако, более интересна локальная структура таких фаз. Так, если постепенно увеличивать концентрацию при малых температурах, приведённые выше цепочки и кольца начинают сближаться, что приводит к их слиянию. Цепочки при этом склеиваются так, что направления диполей в обеих оказываются сонаправлены, или же эти направления могут оказаться противоположными. В последнем случае склеенные цепочки образуют слой (возможно, узкий, лишь из двух цепочек) таким образом, что центры частиц образуют квадратную решётку. При сонаправленных диполях имеет место гексагональная решётка. Интересен также и тот факт, что эти два способа склейки могут сосуществовать, образуя достаточно сложные конфигурации частиц. Нетрудно показать, что энергетически более выгодно сонаправленное расположение диполей. На рисунке 5 приведены конфигурации частиц, иллюстрирующие указанные выше типы слияния исходных элементарных структур.

В случае модели Штокмаера (при не очень большом приведённом диполе $m^* \sim 2 - 5$) влияние потенциала Леннарда-Джонса проявляется в том, что энергетически выгоднее оказывается образование глобул, размер которых увеличивается с ростом концентрации. Глобулы имеют эллипсоидальную форму, а диполи в них образуют вихрь, минимизируя суммарную намагниченность.

С увеличением концентрации низкотемпературная фаза моделей приобретает всё более сложную топологию, и вместе с тем усложняется и исследование её микроскопического устройства. По этой причине диапазон концентраций $0,1 < \rho < 0,5$ обычно описывают как ферримагнитная/ферроэлектрическая жидкость, не углубляясь в значение этого термина, [6, 15].

При значениях концентрациях, близких к кубической упаковке, были получены т.н. ферро-нематические фазы, характеризующиеся ориентацией всех дипольных моментов вдоль одной оси [16, 17]. Переход в эту фазу описывается параметром порядка де Жена [18, 19], применяемом для перехода в нематическую жидкокристаллическую фазу. Отметим, однако, что употребляемое авторами название не совсем точно: нематический порядок подразумевает наличие трансляционной инвариантности, которая нарушается в случае моделей дипольных сфер.

Таким образом, хорошо изучены лишь два предельных случая, когда концентрация крайне мала и образуется цепочечная жидкость, и когда концентрация очень велика. В

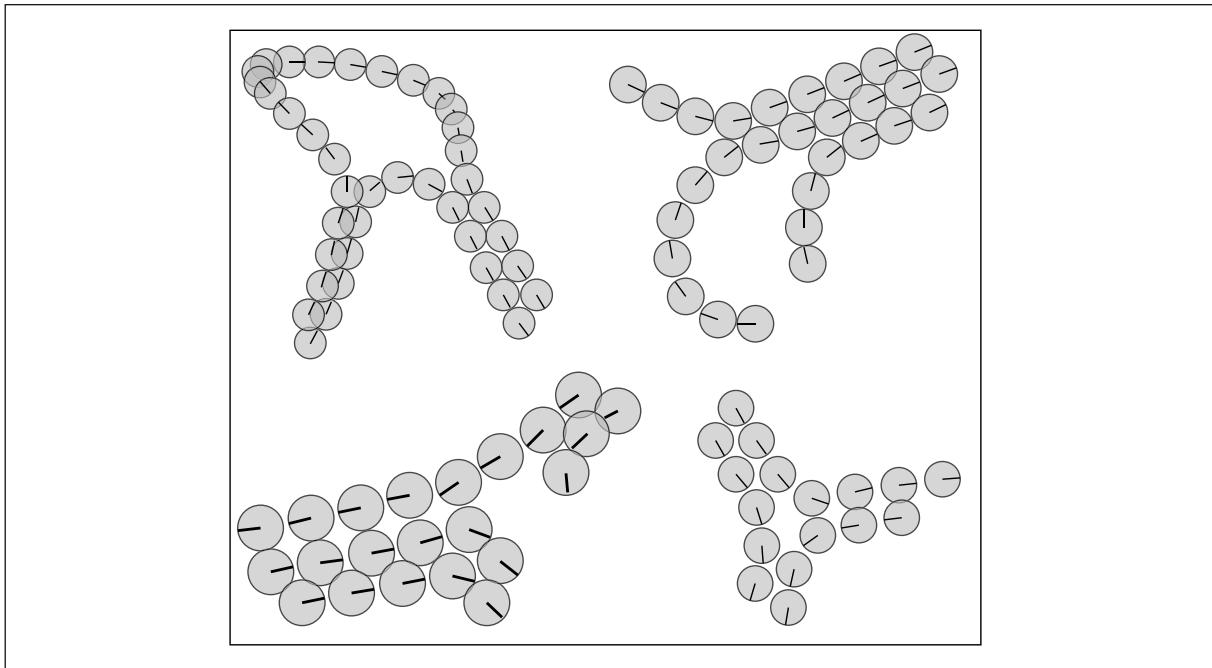


Рис. 5. Конфигурации частиц твёрдых дипольных сфер, получаемые в результате слияния цепочек и колец. Локальная структура зависит от направления диполей в соседних цепочках

последнем случае ввиду затруднённого перемещения частиц получается почти дискретная модель: дипольная решётка с фиксированными центрами. В этом случае имеет место фаза, состоящая из ферронематических слоёв с антипараллельными диполями в соседних слоях. В первом случае переход фиксируется с помощью поведения теплоёмкости, во втором – с помощью параметра порядка де Жена.

Складывается следующая картина: есть два крайних случая больших и малых концентраций, рассматриваемых независимо и по-разному, а между ними находится плохо изученная область $0,1 < \rho < 0,5$. Эти три отрезка значений концентраций никак не связаны между собой и их анализ происходит независимо.

Приведём экспериментальные данные, непосредственно связанные с наблюдаемым нами эффектом локальной упорядоченности. Остановимся на ряде экспериментов по криогенной электронной микроскопии магнитных коллоидов. Как было отмечено выше, эксперимент заключается в том, что магнитная жидкость замораживается при определённых условиях (концентрация, давление, внешнее поле), после чего плоские сечения наблюдаются в электронный микроскоп. Данная методика позволяет непосредственно увидеть двумерные и сечения трёхмерных фаз коллоидов ферромагнитных частиц.

В работах [20-22] было отмечено существование цепочек в ферромагнитных жидкостях, напоминающих те, что получаются в численном эксперименте в отсутствии внешнего поля. Из рассмотрения иллюстраций работы становится ясно, что частицы склонны к образованию кластерных структур, напоминающих нечто среднее между результатами моделирования твёрдых дипольных сфер и модели Штокмаера. Это довод в пользу того, что моделирование магнитных коллоидов следует скорее производить с помощью модели Штокмаера, нежели применять модели мягких или твёрдых дипольных сфер. Интересно, что моделирование практически всегда выявляет наличие замкнутых структур (колец), в то время как в эксперименте это, в основном, линейные образования.

Параметр порядка

Наблюдаемый в моделировании локальный ориентационный порядок представляет значительный интерес, поскольку проявляется на всём диапазоне концентраций системы. По этой причине, можно попытаться ввести воспользоваться наличием такой локальной симметрии для получения фазового описания системы. Итак, диполи близких частиц низкотемпературных фаз моделей дипольных сфер имеют близкие направления, т.е. почти сонаправлены.

Для количественного описания сформулированного свойства введём следующую величину

$$L(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{N} \sum_{0 \leq j \leq N} \frac{a^2}{|\mathbf{d}_i \parallel \mathbf{d}_j|} \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j}{r_{ij}^2}$$

Однако удобнее работать с другой величиной G , которую определим соотношением

$$G = \langle \sum_{i=0}^N L(\mathbf{r}_i) \rangle$$

которую далее будем называть параметром *локального ориентационного порядка*. В последней формуле угловые скобки традиционно обозначают термодинамическое осреднение. Данный параметр введён таким образом, что любая пара частиц, чьи диполи сонаправлены, увеличивает его, причём это увеличение тем больше, чем ближе находятся частицы. С противоположной 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, как и предполагалось, локальную ориентационную упорядоченность, то есть, измеряет степень сонаправленности близких частиц фазы. 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 -> локально упорядоченная жидкость* при малых концентрациях. Важным является тот факт, что локальной порядок может присутствовать как в системах с дальним порядком, так и без него. Как показывают наши вычисления, при выбранных параметрах системы ($m^*=3,5$) при низкой температуре и умеренных концентрациях $\rho \sim 0,25$ на масштабах порядка 5 диаметров частиц диполи ориентационно упорядочены (смотрят примерно в одну сторону). Однако уже на расстояниях порядка 20 размеров частиц радиусов этот порядок, вообще говоря, отсутствует (исходя из анализа мгновенных конфигураций системы и поведения корреляционной функции). Другими словами, есть некоторый характерный масштаб S , на котором имеет место ориентационный порядок, и вне которого он нарушается.

На рисунке 6 приведён пример поведения параметра локального порядка в частном случае, исходя из которого можно сделать вывод о наличии некоторой значительной перестройки частиц. Аргументом в пользу фазового перехода является увеличение флуктуаций внутренней энергии на этом промежутке, которое, как было отмечено выше, наблюдалось ранее [13].

Как показывают результаты проведённого нами моделирования, построенный параметр действительно указывает на изменение локального дипольного порядка, происходящее с понижением температуры. Такое поведение наблюдается в широком диапазоне концентраций. Это обстоятельство позволяет говорить о том, что проводимый нами анализ весьма продуктивен. Несмотря на его простоту, ранее не было предприня-

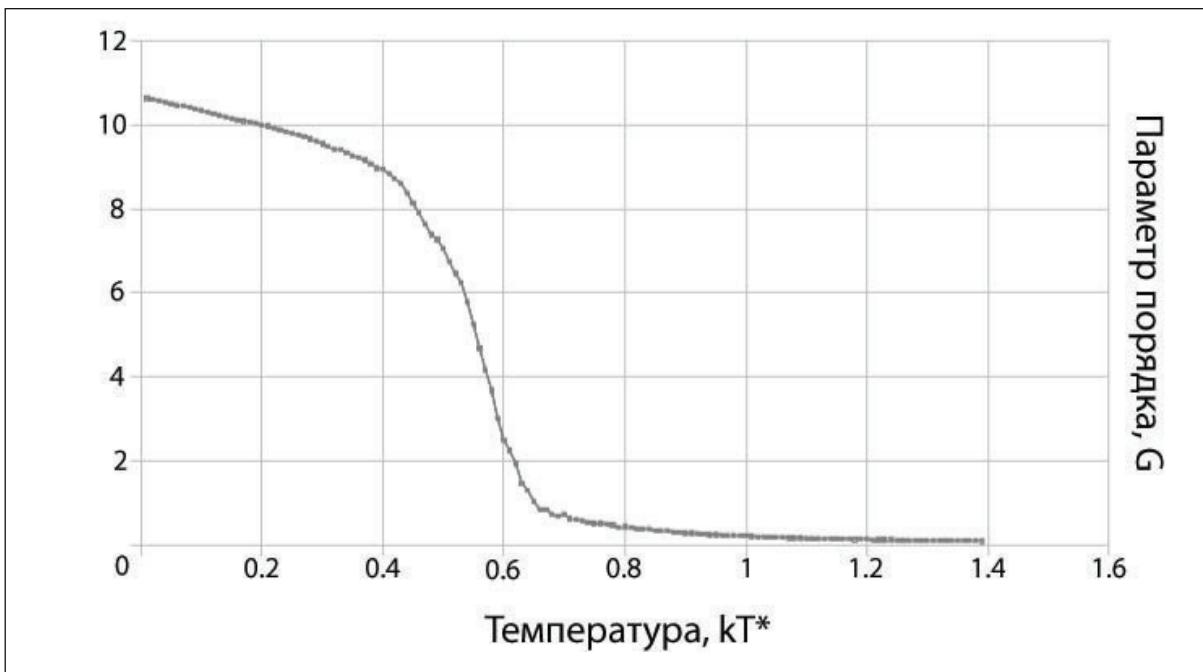


Рис. 6. Температурная зависимость параметра локального ориентационного порядка для жидкости Штокмаера. Плотность $\rho \sim 0,08$ число частиц $N = 5000$, $m^* = 3,5$

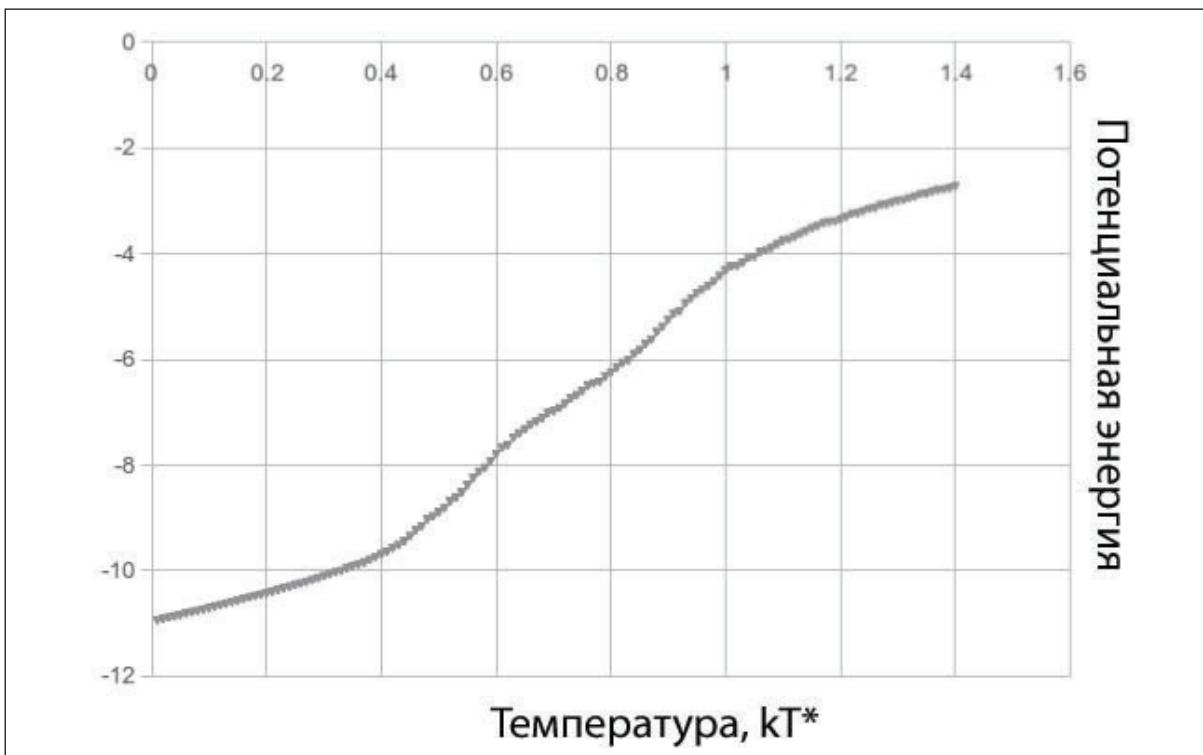


Рис. 7. Температурная зависимость внутренней энергии для жидкости Штокмаера. Плотность $\rho \sim 0,08$ число частиц $N = 5000$, $m^* = 3,5$

то попытку взглянуть на локальный порядок под таким углом. На рисунке 7 приведена зависимость внутренней энергии системы от температуры. Сравнение графиков на рисунках 6 и 7 показывает, что параметр порядка более чётко демонстрирует появление локального порядка в системе, в то время как график энергии существенно меняется на большем промежутке температур, а характер этих изменений менее резкий.

Таким образом, параметр локального порядка акцентирует внимание на малой области температур, а его поведение похоже на поведение параметров порядка в случае фазовых переходов.

Как будет показано позже, этот подход оказался весьма продуктивным и позволяет описать переход к локально ориентированным фазам. Кроме этого, с его помощью строим фазовую диаграмму модели Штокмаера в некоторой области температур.

Вопрос о наличии и характере фазового перехода в модельных системах не всегда тривиален. В качестве примера можно привести переход с увеличением концентрации в упакованную структуру для системы твёрдых сфер. Так, авторы работы [23,24] считают, что этот переход происходит через промежуточную, *гексатическую*, фазу. В качестве другого примера следует привести фазовые переходы в жидкких кристаллах, которые часто проявляются очень слабо по сравнению с классическими фазовыми переходами газ \rightarrow жидкость или жидкость \rightarrow твёрдое тело [19].

По-видимому, не является исключением и модели дипольных сфер. Как видно, например, из уже приведённых выше графиков 6 и 7, область перехода является достаточно широкой по температуре, и следует проявлять аккуратность в интерпретации полученных результатов.

Отметим, что параметр порядка, чувствительный к локальной ориентации, может иметь и другую форму. Так, вместо квадрата расстояния в знаменатель выражения для L можно поставить другую степень, экспоненту или иную функцию. Наш выбор связан, прежде всего, с удобством вычисления, поскольку все переменные величины, которые здесь используются, оказываются уже посчитанными при вычислении потенциальной энергии. Кроме того, подобный параметр может быть легко сконструирован и для систем частиц, которым энергетически выгодно располагаться под некоторым углом друг по отношению другу (например, собираются в некоторую сложную структуру). В этом случае в числителе параметра порядка можно будет поставить некоторым образом модифицирование скалярное произведение так, чтобы оно соответствовало симметрии структур, получаемых в результате самосборки.

Другим важным аспектом введённого параметра порядка является то свойство, что его значение есть интеграл от корреляционной функции. Это обстоятельство ценно как для экспериментатора, так и для теоретика. Так, экспериментально сложно увидеть расположение частиц в ферромагнитных жидкостях, поскольку последние не прозрачны. Однако можно измерить корреляционную функцию и функцию радиального распределения, которые потом без труда соотнести со значением локального ориентационного порядка. Теоретическое исследование, в свою очередь, получит выгоду с точки зрения исследования модели методом классического функционала плотности, (см., например, [25]), поскольку информация о поведении локального ориентационного порядка проливает свет и на некоторые свойства исходной корреляционной функции, на которой и строится DFT-анализ. Отметим, что уже был предпринят ряд попыток применить метод функционала плотности к жидкости Штокмаера [26-27], однако полученные результаты крайне плохо согласуются с результатами численного моделирования.

Колончатая фаза

В рамках указанной модели нам удалось получить фазу, которую не наблюдали ни в эксперименте, ни в моделировании. Указанная фаза по своей структуре и симметриям напоминает жидкий кристалл, что само по себе является крайне интересным обстоятельством. Вопрос о том, могут ли одни диполь-дипольные взаимодействия без дополнительных сил порождать жидкий кристалл активно обсуждается в литературе. Были сформулированы некоторые гипотезы о том, как может выглядеть жидкокристалличес-

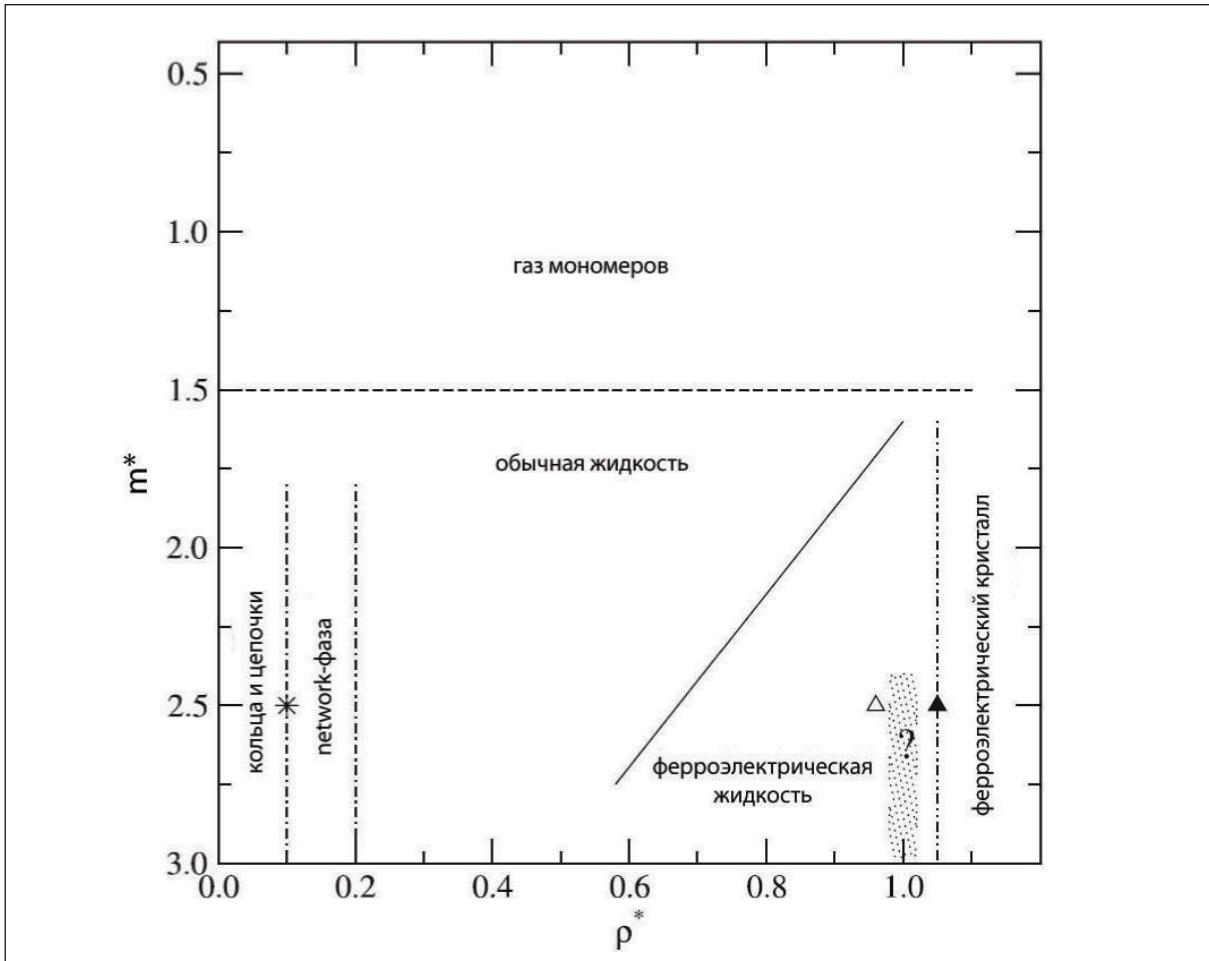


Рис. 8. Схема фазовой диаграммы твёрдых дипольных сфер. Изображено сечение при температуре $T^*=1/m^*2$, где m^* — приведённый дипольный момент.

ская фаза в моделях дипольных сфер, однако ни в эксперименте, ни в моделировании данные гипотезы не были подтверждены.

В рамках нашей модели и методов симуляции термодинамического ансамбля моделей дипольных сфер нам удалось выявить наличие фазы являющейся аналогом жидкого кристалла. Следует оговориться: обычно в жидком кристалле форма молекул имеет сильно выраженную ось, которая отсутствует в сферическом случае. Выделенная ось всё же имеется, но обусловлена направлением дипольного момента. Ввиду своего строения полученную фазу мы будем далее называть колончатой. Остановимся подробнее на вопросах, касающихся данной фазы.

В обзоре [6] приводится эскиз фазовой диаграммы модели твёрдых дипольных сфер, изображённый на рисунке 8 ниже. В ней перечислены основные фазы, наблюдаемые в модели твёрдых сфер. При высоких температурах ($m^* < 1,5$) система состоит преимущественно из мономеров (отдельных частиц). В соответствии с приведёнными выше данными, при меньших температурах и низких концентрациях частицы образуют кольца и цепочки. При увеличении плотности размер образований увеличивается, кольца расплетаются в цепочки и образуется сложная *сетевая фаза* (*network-фаза*). Дальнейшее увеличение концентраций приводит к возникновению фазы, в которой вокруг каждой частицы образуется оболочка из других частиц, а структура сети распадается. Такая структура обозначена на схеме как *нормальная жидкость*. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к ферроэлектрическому (ферромагнитному) упорядочению.

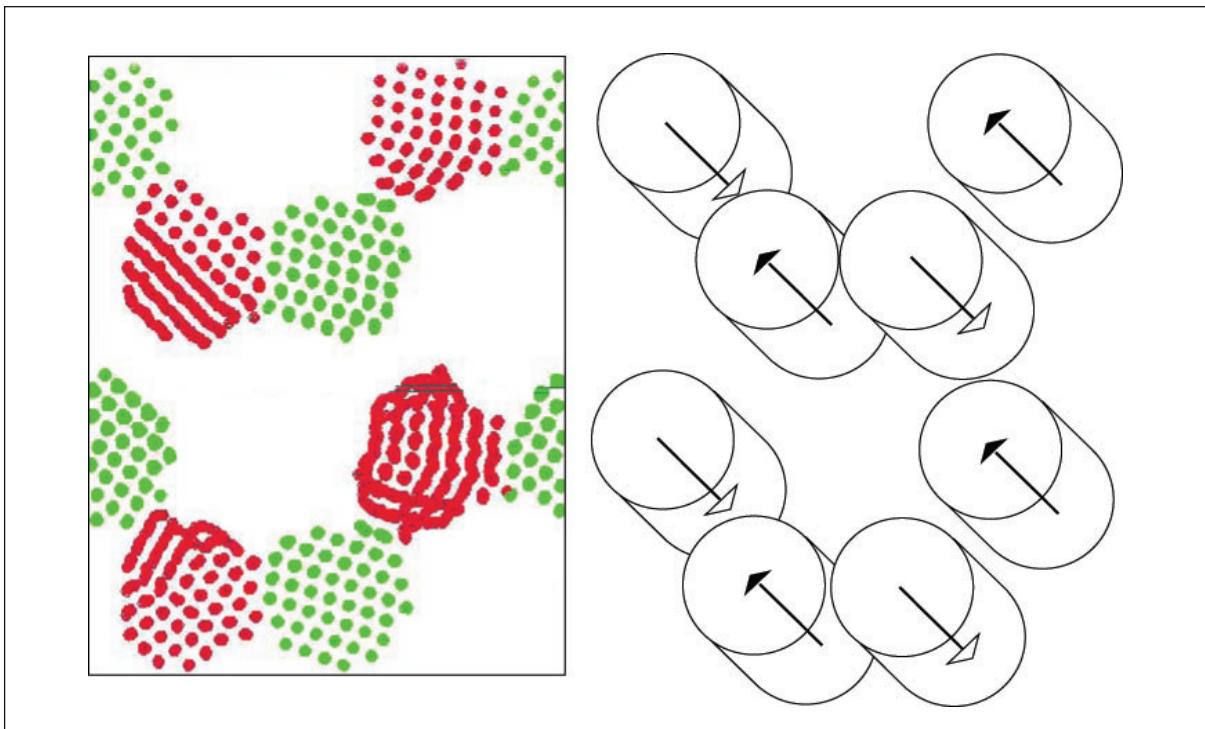


Рис. 9. Конфигурация частиц колончатой фазы, полученная в моделировании. Фаза представляет собой структуру из параллельных колонок, оси которых перпендикулярны плоскости рисунка. Диполи каждой колонки ориентированы вдоль осей, в светлых – в одну сторону, в тёмных – в противоположную. Справа приведена схема фазы

Вся эта информация получена из моделирования, однако характер и границы переходов определить достаточно сложно, поэтому все линии проведены пунктиром. Нас же сейчас будет интересовать область, которая на рисунке заполнена точками и отмечена знаком вопроса. Она отведена авторами под жидкокристаллическое состояние со ссылкой на теоретические работы [26]. Указанные работы, однако, содержат лишь гипотезы о существовании такой фазы, основанные на весьма грубых приближениях.

Основным результатом данного раздела является наличие низкотемпературной колончатой фазы в диапазоне $0,16 < \rho < 0,31$. Её выделяет наличие параллельных цилиндрических доменов. В каждом из них диполи всех составляющих его частиц сонаправлены и параллельны образующей цилиндра, рис. 9, а центры частиц образуют объёмно-центрированную ромбическую решётку. При этом направления диполей частиц в соседних цилиндрах противоположны, поскольку наличие двух доменов с сонаправленными диполями на малом расстоянии привело бы к большой внутренней энергии. Отметим, что структура, напоминающая полученную нами, приведена в работе [28].

Обратим внимание на относительное расположение доменов. Поскольку их оси параллельны, можно выделить плоскость, одновременно ортогональную к каждой из осей. Каждый домен высекает на указанной плоскости некоторую фигуру (~круг). Условие анти-параллельности соседних доменов однозначно определяет их расположение при плотной упаковке. Указанные круги будут образовывать в плоскости квадратную решётку, когда у каждого домена по четыре соседа с противоположным направлением диполей. При меньшей плотности соседей может быть меньше два для простых цепочек, или три для шестиугольной упаковки (как, например, получилось в одном из вычислений, рис. 9).

С термодинамической точки зрения в переходе от газа к слоевой фазе понижением температуры можно выделить два этапа. Сначала происходит кластеризация частиц,

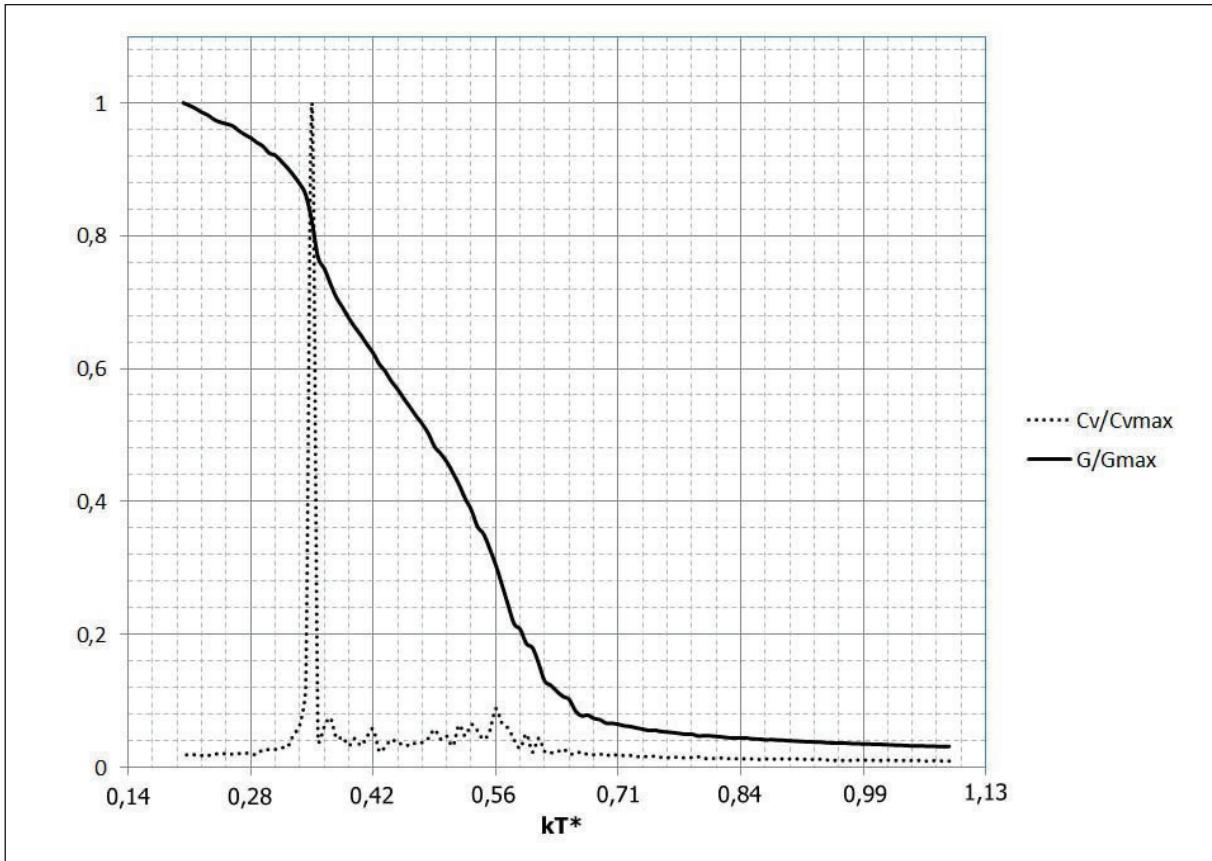


Рис. 10. Зависимости нормированных значений теплоёмкости и параметра порядка, демонстрирующие переход в колончатую фазу. Пик соответствует ориентационному переходу из системы кластеров к системе колонок с антипараллельными направлениями дипольных моментов

частицы объединяются в глобулы, после чего происходит переориентация диполей в кластерах. Поведение теплоёмкости и параметра локального ориентационного порядка показаны на рисунке рис.10.

Температура перехода в наших вычислениях равна примерно $0,42kT^*$. При этом, энергия диполь-дипольного взаимодействия оценивается величиной

$$U_{dd} \sim \frac{\mathbf{m}^2}{8R^3} = \frac{25}{8} = 3,125$$

Согласно нашим вычислениям, отношение этой энергии к тепловой энергии перехода составляет 5,21, то есть температура перехода может быть оценена через энергию диполь-дипольного взаимодействия как

$$T_{tr} = \frac{U_{dd}}{5,21k_b}$$

Рассмотрим аналогичные экспериментальные величины для магнитных жидкостей. Опираясь на систему магнетитовых частиц, приведённую в [5] (стр. 46), оценка значения магнитного дипольного момента \mathbf{m} одной частицы может быть получена по формуле

$$\mathbf{m} = \frac{2R^3 \sqrt{\mu_0 \pi} \mathbf{M}}{3}$$

где \mathbf{M} – удельная намагниченность. Для указанной системы $R = 4,05 \text{ nm}$, $\mathbf{M} = 4,46 * 10^5 \text{ A} * \text{m}^{-1}$, $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} \text{ kg} * \text{m} * \text{A}^{-2} * \text{sec}^{-2}$, что даёт оценку диполь-дипольной энергии

$$U_{dd} = \frac{\mathbf{m}^2}{8R^3} = \frac{\mu_0 \pi \mathbf{M}^2 R^3}{18} = 2,9 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

откуда температура перехода оценивается как

$$T_{tr} \sim 40 \text{ K}$$

Более поздние экспериментальные работы [21, 22], однако, указывают на существование магнетитовых магнитных жидкостей с более крупными частицами (диаметром до 24 nm), 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 [29] вместо магнетита. Намагниченность железа в 3.8 раз больше таковой магнетита, поэтому частицы из этого материала имеют большие значения магнитного момента, [20]. Согласно указанным оценкам, для магнетитовых частиц размером 18 nm можно ожидать температуру перехода

$$T_{tr} \sim 320 \text{ K}$$

Как показывают вычисления, наличие указанной фазы обусловлено не только диполь-дипольными силами, но и короткодействующим взаимодействием, в нашем случае описываемым потенциалом Леннарда-Джонса. С этой точки зрения, описанная выше фаза наблюдается для значений приведённого дипольного момента $m^* < 3$.

В случае, если для реальных систем значение приведённого диполя меньше требуемого, колончатая фаза не образуется.

Информация о типах кристаллических решёток, которые образуются в кластерах указанной выше фазовой диаграммы, может быть получена при рассмотрении радиальной функции распределения. Если значения дипольного момента не превосходит $m^* < 2,1$, функция распределения не позволяет указать тип кристаллической структуры. Для твёрдых сфер наши вычисления указывают на объёмно-центрированную тетрагональную решётку (характерные для элементарной ячейки пики на 2, 2.45, 3.46, 4). Наконец, когда значение диполя превосходит 3,5, наблюдается серия характерных пиков, которую мы (на основании анализа мгновенных конфигураций) соотносим с объёмно-центрированной ромбической решёткой, характерной также для мягких дипольных сфер, [30]. Такой тип решётки имеют колонки в наблюданной нами фазе.

Моделирование жидкости Штокмаера методом Монте-Карло выявило наличие колончатой фазы в указанной области значений параметров модели, а именно, при значениях дипольного момента $m^* < 2$ и концентрации ниже 0,3 наше моделирование не выявило наличия колончатой структуры. Такая фаза состоит из кристаллических доменов цилиндрической формы. В каждом из таких цилиндров диполи всех частиц сонаправлены и направлены вдоль оси цилиндра. Относительное положение доменов устроено таким образом, что диполи соседних доменов антипараллельны. Подобная конфигурация наблюдается в теоретических работах по модели Штокмаера.

В реальных экспериментах с ферромагнитными жидкостями указанная фаза не наблюдалась. Причиной данного обстоятельства могут являться следующие факторы. Во-первых, значение приведённого диполя может оказаться недостаточно большим. Согласно нашим оценкам, однако, в настоящее время можно изготовить коллоид с достаточным значением дипольного момента. Второй причиной является то, что во всех экспериментальных работах, которые нам удалось найти, концентрация частиц была значительно меньше (больше чем в 2 раза) порогового значения 0,3, найденного в результате моделирования. Причины этого для нас пока неясны. Третьей причиной может

являться полидисперсность коллоидных частиц. Как было указано выше в первой главе, различия в размерах частиц может существенно влиять на образуемые ими структуры. Так, например, будет нарушена симметрия идеальной объёмно-центрированной ромбической решётки, а полученные структуры окажутся чувствительны к соотношению малых и больших частиц. Эта проблема, однако, сегодня тоже может быть решена – существуют технологии производства практически монодисперсных частиц железа.

Последней причиной, которую мы укажем здесь, может оказаться то, что указанная фаза является следствием некоторых ограничений, которые мы вводили при моделировании. Несмотря на то, что проверка данного результата при различных концентрациях указывает на его достоверность (а именно, температура перехода не меняется), остаётся вероятным то, что в реальных системах отсутствует всякая периодичность, характерная для численного моделирования. Последняя в совокупности с дальнодействующими силами может привести к артефактам различного сорта. С этой точки зрения, необходимо провести ряд вычислений в других условиях для того, чтобы установить достоверность существования найденной нами фазы.

Указанная фаза напоминает жидкий кристалл и переход в эту фазу может проявиться в изменении, например, реологических свойств ферромагнитных жидкостей. Анализ мгновенных конфигураций, полученных в моделировании, позволил заключить, что переход в колончатую фазу из высокотемпературной изотропной фазы осуществляется в два этапа. Сначала наблюдается образование глобул, а затем переориентация диполей в глобулах с образованием колончатой фазы.

Характерным типом кристаллической симметрии в колонках, по-видимому, является объёмно-центрированная ромбическая решётка.

Заключение

Локальный ориентационный порядок, природа которого заложена в парном диполь-дипольном взаимодействии, наблюдается в фазах моделей дипольных сфер в широком диапазоне концентраций при низких температурах. На основании этого наблюдения нам удалось построить инструмент – параметр локального ориентационного порядка, и изучить с его помощью фазовый переход из неупорядоченного состояния в состояние с локальным ориентационным порядком. Данный подход объединяет случаи различных концентраций, которые ранее рассматривались отдельно друг от друга с использованием различных подходов.

Была найдена колончатая фаза в рамках модели дипольных сфер. Это обстоятельство свидетельствует о вероятном существовании ЖК-фаз, обусловленных лишь наличием дипольных сил. Этот вопрос требует дальнейшего рассмотрения теоретическими и экспериментальными методами.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

Список литературы

1. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Теоретическая физика. Том 1. Механика. М.: Наука. 1988. 215 стр.
2. Киттель Ч. Квантовая теория твёрдых тел. М.: Наука. 1967. 492 стр.
3. Вонсовский В.С. Магнетизм. М.: Наука. 1971. 1032 стр.
4. Stockmayer W.H. Second Virial Coefficients of Polar Gases // *J. Chem. Phys.* 1941. Vol. 9. P. 398.
Keesom W.H. // *Comm. Phys. Lab. Leiden. Suppl.* 1912. Vol. 24B. P. 32.
5. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989.
6. Weis J.-J., Levesque D. Simple Dipolar Fluids as Generic Models for Soft Matter // *Adv. Polym. Sci.* 2005. Vol. 94. P. 138303.
7. Costa-Cabral B. Structure of polydisperse dipolar hard-sphere fluids // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112. P. 4351.
8. Farrell D., Majetich S.A., Wilcoxon J.P. Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 11022.

9. Chen X.S., Kasch M., Forstmann F. Demixing phase transition in a mixture of hard-sphere dipoles and neutral hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 67. P. 2674.
10. Блинов В.Н., Севенюк А.А. Программирование задач физики конденсированного состояния с использованием MPI // *Наноструктуры. Математическая физика и моделирование*. 2012. Т.7(1). С. 5-102.
11. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. Academic press, 2002.
12. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford, 1991.
13. Workum K. V., Douglas J.F. Equilibrium polymerization in the Stockmayer fluid as a model of supermolecular self-organization // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71. P.031502.
14. Блинов В.Н., Буравцев В.Н., Макарова Т.И., Полетаев А.И. Самоорганизация системы дипольных частиц в модели Кеезома // *ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия*. 2013. Т. 4. С. 34-39.
15. Bartke J., Hentschke R. Dielectric properties and the ferroelectric transition of the Stockmayer-fluid via computer simulation // *Mol. Phys.* 2006. Vol. 104. Pp. 3057-3068.
Bartke J., Hentschke R. Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation// *Phys. Rev. E*. 2007. Vol. 75. P. 061503.
Jia R., Braun H., Hentschke R. Gas-liquid coexistence in a system of dipolar soft spheres // *Phys. Rev. E*. 2010. Vol. 82. P. 062501.
16. Wei D., Patey G.N. Ferroelectric liquid-crystal and solid phases formed by strongly interacting dipolar soft spheres // *Phys. Rev. A*. 1992. Vol. 46. P. 7783.
17. Weis J.-J., Levesque D. Ferroelectric phases of dipolar hard spheres // *Phys. Rev. E*. 1993. Vol. 48. P. 3728.
18. де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
19. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. – М.: Наука, 1981.
20. Butter K. 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.
21. Klokkenburg M. *In Situ* Imaging of Field-Induced Hexagonal Columns in Magnetite Ferrofluids // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. P.185702.
22. Klokkenburg M. Quantitative Real-Space Analysis of Self-Assembled Structures of Magnetic Dipolar Colloids // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96. P.037203.
23. Russo J., Tanaka H. Role of bond orientational order in the crystallization of hard spheres // *arXiv:cond-mat.soft*. 2012. Vol. 1211. P. 5862v1.
24. Leocmach M., Russo J., Tanaka H. Importance of many-body correlations in glass transition: an example from polydisperse hard spheres // *arXiv:cond-mat.soft*. 2012. Vol.1211. P. 6819v1.
25. Evans R. 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.
26. Groh B., Dietrich S. Structural and thermal properties of orientationally ordered dipolar fluids // *Phys. Rev. E*. 1996. Vol. 53. P. 2509.
27. Groh B., Dietrich S. Crystal structures and freezing of dipolar fluids// *Phys. Rev. E*. 2001. Vol. 63. P. 021203.
28. Groh B., Dietrich S. Density-functional theory for the freezing of Stockmayer fluids// *Phys. Rev. E*. 1996. Vol. 54. P. 1687.
29. Donselaar L.N. et al. Visualisation of particle association in magnetic fluids in zero-field // *J. Magnsm. Magntc. Materials*. 1999. Vol. 201. Pp. 58-61.
30. Hynninen A., Dijkstra M.. 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.

SHORT RANGE ORDER IN SYSTEMS OF MAGNETIC PARTICLES

V.N. Blinov

MIEM at National Research University HSE, Moscow

blinov.veniamin@gmail.com

Received 15.07.2013

A specific measure of short-range orientational order in dipolar systems is introduced. This can be used for analyzing computational results aiming at constructing phase diagrams and revealing microscopic structure of phases of magnetic systems.