

КОЛОНЧАТАЯ ФАЗА В МОДЕЛИ ШТОКМАЕРА

В. Н. Блинов*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, РоссияМосковский институт электроники и математики при НИУ ВШЭ
101000, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 марта 2013 г.

Численное моделирование модели Штокмаера проводится методом Монте-Карло для частиц с достаточно большим дипольным моментом ($m^* \leq 4.2$). При концентрациях $0.16 < \rho < 0.31$ показано наличие колончатой фазы, состоящей из параллельных цилиндрических слоев, причем в каждом цилиндре частицы образуют кристаллическую структуру, а их диполи сонаправлены и параллельны оси цилиндра. Направления диполей ближайших цилиндров противоположны.

DOI: 10.7868/S0044451013080166

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости представляют собой коллоидные растворы ферромагнитных частиц размером порядка 100 \AA (магнетит, железо) в жидкости-носителе (керосин, углеводороды). Для того чтобы частицы не слипались, их покрывают слоем поверхностно-активного вещества [1].

В качестве простейших моделей таких систем рассматриваются так называемые модели дипольных сфер, ансамбли сферических частиц, имеющих точечный диполь в центре. Парная энергия взаимодействия двух частиц в таких моделях имеет вид

$$U_{tot} = U_{dd}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2) + U_{short}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

где энергия диполь-дипольного взаимодействия имеет вид ($\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$)

$$U_{dd}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2) = \frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{|\mathbf{r}_{12}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{|\mathbf{r}_{12}|^5},$$

а короткодействующий потенциал U_{short} зависит от модели. Здесь и далее \mathbf{r}_i обозначает радиус-вектор центра i -й частицы, а \mathbf{m}_i — ее дипольный момент. В

случае твердых сфер (модель Кеезома) короткодействующий потенциал имеет вид

$$U_{short}(\mathbf{r}_{12}) = \begin{cases} \infty, & |\mathbf{r}_{12}| < d, \\ 0, & |\mathbf{r}_{12}| \geq d, \end{cases}$$

где d — размер (диаметр) частицы. В случае модели Штокмаера для описания короткодействующих сил выбирается потенциал Леннарда–Джонса:

$$U_{short}(r_{12}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r_{12}} \right)^6 \right],$$

где $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$.

В настоящей работе приводятся результаты моделирования ансамбля частиц Штокмаера методом Монте-Карло [2] при различных значениях температуры, концентрации и дипольного момента частиц. Основным результатом является наблюдаемая нами колончатая фаза, о которой ранее не было сообщено в литературе. Подобные результаты получены также и для модели Кеезома и, по-видимому, являются следствием наличия дипольных сил.

Концентрацию сферических частиц в настоящей работе будем понимать как объемную долю последних, т. е.

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

где V — полный объем системы, N — число частиц.

При моделировании ансамбля Штокмаера методом Монте-Карло имеются три различных энергетических

*E-mail: blinov.veniamin@gmail.com

ческих масштаба. Величину диполь-дипольной энергии двух частиц можно оценить выражением

$$U_1 \approx \frac{m^2}{d^3}.$$

Характерная энергия потенциала Леннарда–Джонса выражается параметром $U_2 = \epsilon$, а энергия тепловых флуктуаций имеет порядок $U_3 = k_B T$. В наших вычислениях обычно $U_1 = 3.125$, $U_2 = 0.25$, а температура меняется в широком диапазоне. Чтобы избавиться от одного из параметров модели (а именно, от энергии Леннарда–Джонса), обычно рассматривают так называемый приведенный дипольный момент

$$m^* = \frac{m}{\sqrt{d^3 \epsilon}}.$$

Его смысл заключается в измерении дипольного момента в единицах, задаваемых энергией Леннарда–Джонса. В нашем случае ϵ имеет постоянное значение, поэтому $m^* = m/\sqrt{2} \approx 0.7m$. Для $m = 5$ значение $m^* \approx 3.5$.

Аналогичным образом нормируется и температурная шкала: $kT^* = kT/\sqrt{2} \approx 0.7kT$.

2. ИМЕЮЩИЕСЯ ДАННЫЕ

Аналитический аппарат исследования фазового поведения сферических частиц позволяет получить фазовые диаграммы систем с короткодействующим изотропным потенциалом практически любого вида. Так, системы жестких шаров или жидкости Леннарда–Джонса исследованы сегодня достаточно подробно [3].

При этом теоретическое описание систем с дальнедействующими силами часто оказывается крайне сложным, а потому обычно сводится к рассмотрению частных случаев с некоторыми дополнительными условиями. Так, стандартный вывод уравнения состояния, основанный на вычислении вириальных коэффициентов посредством групповых интегралов [3], встречает значительные трудности: получение аналитического выражения уже для второго вириального коэффициента оказывается сложной задачей. Впервые для интересующей нас модели это проделал сам Штокмаер [4], стремясь описать поведение реальных газов полярных молекул. Варьирование параметров позволило получить достаточно хорошее согласие, например, с экспериментальным поведением пара при $T > 400$ К. При рассмотрении газовой фазы всегда использовалось предположение о том, что энергия парного взаимодействия мала по сравнению с kT .

Другая методика, используемая авторами работы [5], позволяет подобраться к описанию фазового перехода газ–жидкость. Предполагая наличие двух изотропных фаз, жидкой и газообразной, исследуется кривая сосуществования указанных фаз. При этом считается, что молекулы могут вращаться достаточно свободно, поэтому парный потенциал можно усреднить по всевозможным направлениям дипольного момента обеих частиц. В рамках указанной модели удалось свести изначальную модель к модели с изотропным парным потенциалом и получить кривую сосуществования фаз.

Данный подход включает в себе неявно и другое предположение. Существование изотропных газовой и жидкой фаз, в которых происходит свободное вращение молекул, возможно лишь в предположении о том, что энергия диполь-дипольных взаимодействий значительно меньше потенциала Леннарда–Джонса. Наблюдаемый в таком предположении переход имеет ту же природу, что и переход в неполярной жидкости Леннарда–Джонса, что объясняется малым значением дипольного момента в этом случае.

Если диполь-дипольная энергия превосходит леннард-джонсовскую, газ переходит в жидкость цепочек (при $\rho \sim 0.001$), что показано результатами компьютерного моделирования [6–8]. В этом случае усреднение потенциала по всем направлениям неравномерно и может привести к ошибкам. Третий подход основывается на том, что система перешла в цепочечную фазу. Применение ряда огрублений позволило в рамках определенной модели описать структуру цепочечной фазы, а также найти зависимость параметров цепочек от параметров системы [9].

В случае низких концентраций ($\rho < 0.001$) поведение модели Штокмаера изучено достаточно хорошо и существуют теоретические методы, позволяющие сделать некоторые выводы о структуре фаз. Однако фазовый переход первого рода газ \rightarrow цепочечная жидкость исследован, во многом благодаря численным методам [6, 10]. Теоретическое рассмотрение данного перехода осложнено дальнедействием дипольных сил и нетривиальной структурой образующейся фазы. Подход среднего поля к дипольным системам дает поправки к поведению системы для случая, когда парные взаимодействия частиц много меньше kT [11]. В нашей предыдущей работе [12] был предложен параметр локального ориентационного порядка, который служит индикатором перехода, в частности, к цепочечной фазе. Пока, однако, нам не удалось построить теоретическое описание модели на основе указанного параметра порядка.

На другом полюсе концентраций ($\rho > 0.5$) компьютерное моделирование показало наличие так называемых ферромагнитной фазы и нематической ферромагнитной фазы [13, 14]. Для этих фаз существует некоторое выделенное направление, вдоль которого направлены частицы. Для описания перехода в этом случае использовался аппарат параметра порядка [15], применяемый в таком виде, в каком он используется для описания фазовых переходов в случае нематических жидких кристаллов [16, 17]. Для теоретического обоснования этого явления авторы работ [18, 19] доработали свою методику с учетом новой фазы, в результате чего была построена примерная фазовая диаграмма жидкости Штокмаера. Основной недостаток этой работы заключается в том, что ферронематическая фаза предполагается идеальной и сплошной. В этом отношении слоевые фазы (как, например, полученная в работе [20]) не рассматриваются. Естественно, что данное приближение применимо лишь для высоких концентраций ($\rho \sim 0.5$), поскольку при меньших концентрациях ферронематическая фаза не образуется. Отметим, что ферроэлектрические фазы могут возникать, например, в воде [21].

Последним вопросом, который мы затронем в рамках обзора литературы, является структура кристаллической решетки, которую образуют дипольные модели. Авторы работ [22, 23] провели прямое вычисление энергий идеальных кристаллов различных конфигураций, составленных из дипольных частиц. Согласно их расчетам, кристаллическая структура существенным образом зависит от параметров системы. При значениях $m^* \ll 1$ основной вклад в энергию вносит потенциал Леннарда–Джонса, а потому имеет место плотная упаковка (ГПУ или ГЦК). Авторы работы [24] построили фазовую диаграмму типов кристаллических решеток твердых и мягких дипольных сфер в зависимости от параметров системы, получив в качестве основных типов решеток ГЦК, ГПУ, ОЦТ и ОЦР. Согласно приведенным ими данным, в области параметров, которая интересует нас, для твердых дипольных сфер наблюдается ОЦТ-решетка, что подтверждают наши расчеты для модели Кеезома. Аналитический расчет [22, 23] показал, что для модели Штокмаера при $m^* \leq 2$ идеальная ОЦТ-структура менее стабильна, чем ГЦК.

В литературе нам не удалось найти результатов моделирования жидкости Штокмаера в области умеренных концентраций ($\rho \sim 0.1$). Это, по нашему мнению, связано с тем, что основная часть работ была написана более десяти лет назад. В то время

вычислительные средства были значительно медленнее, поэтому расчеты обычно выполнялись для 256 частиц (редко 512). В настоящей работе мы проводим моделирование со значительно большим числом частиц — 6000 во всех вычислениях — для более широкого диапазона параметров. В предыдущих работах [12] нам удалось построить фазовую диаграмму с точки зрения параметра локального ориентационного параметра.

Мы проводим моделирование методом Монте-Карло в кубической решетке с периодическими граничными условиями. Используется алгоритм отжига (постепенное понижение температуры) и одновременное моделирование четырех систем при различных температурах (parallel tempering) [25]. Кулоновские взаимодействия обрезались на расстоянии, равном половине ячейки моделирования. Число частиц было равным 6000, концентрация варьировалась в пределах $0.1 < \rho < 0.4$, а значения приведенного диполя принимали значения $m^* = 0.7i$ для $i = 1, \dots, 7$.

Протокол вычислений имел следующую структуру. Выбиралась концентрация ρ , после чего случайным образом формировалась конфигурация системы при высокой температуре (газовая фаза), обычно это $kT^* \approx 1.1$. Затем температура понижалась на $0.01kT^*$ и проводились 10^8 шагов Монте-Карло, после чего температура понижалась вновь и цикл Монте-Карло повторялся. В результате получался набор статистических данных для широкого диапазона температур.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Основным результатом работы является наличие низкотемпературной колончатой фазы в диапазоне $0.16 < \rho < 0.31$. Для ее образования необходимо, чтобы энергия диполь-дипольного взаимодействия была значительно больше энергии Леннарда–Джонса (см. ниже рис. 4). Ее выделяет наличие параллельных цилиндрических доменов. В каждом из них диполи всех составляющих его частиц сонаправлены и параллельны образующей цилиндра (рис. 1), а центры частиц образуют ОЦР-решетку. 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 [26].

Обратим внимание на относительное расположе-

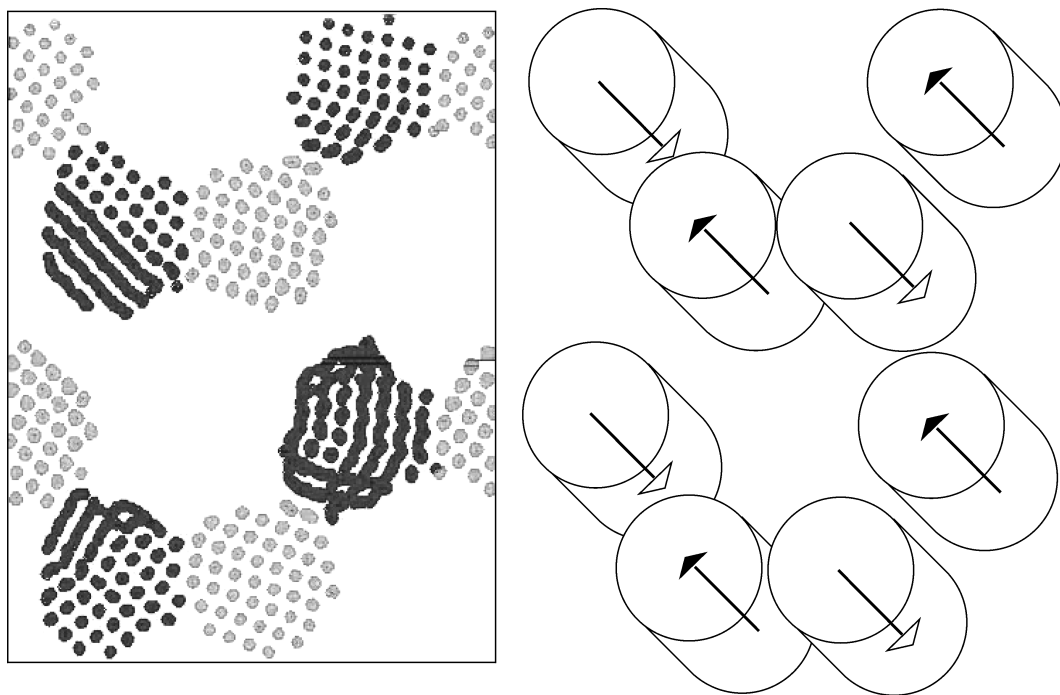


Рис. 1. Колончатая фаза дипольных частиц в пространстве, полученная при моделировании, $\rho = 0.3$. Показана плоская проекция частиц, диполи частиц перпендикулярны плоскости проекции, различные их направления обозначены разными цветами

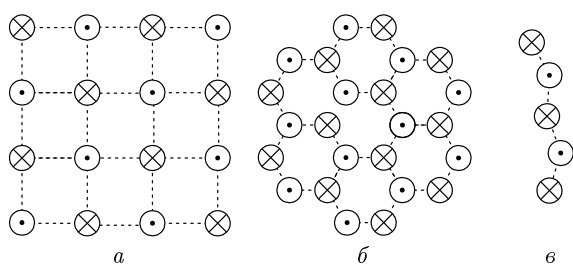


Рис. 2. Различные варианты идеальных периодических колончатых структур, полученные из предположения об антипараллельности ближайших доменов: квадратная решетка (а), соты (б). На рис. в представлена структура, образуемая при наличии ровно двух соседей у каждого домена

ние доменов. Поскольку их оси параллельны, можно выделить плоскость L , одновременно ортогональную к каждой из осей. Каждый домен высекает на указанной плоскости некоторую фигуру (похожую на круг). Условие антипараллельности соседних доменов однозначно определяет их расположение при плотной упаковке. Указанные круги будут образовывать в плоскости L квадратную решетку, когда у

каждого домена по четыре соседа с противоположным направлением диполей (рис. 2а). При меньшей плотности может быть меньше соседей (рис. 2б,в): два для простых цепочек или три для шестиугольной упаковки (как, например, получилось в одном из вычислений, рис. 1).

С термодинамической точки зрения в переходе от газа к слоевой фазе при понижении температуры можно выделить два этапа. Сначала происходит кластеризация частиц, частицы объединяются в глобулы, после чего происходит переориентация диполей в кластерах. Поведение теплоемкости и параметра локального ориентационного порядка (см. [12]) показаны на рис. 3.

Температура перехода в проводимых нами вычислениях равна примерно $0.42kT^*$. При этом энергия диполь-дипольного взаимодействия оценивается величиной

$$U_{dd} \sim \frac{\mathbf{m}^2}{d^3} = \frac{25}{8} = 3.125.$$

Согласно нашим вычислениям, отношение этой энергии к тепловой энергии перехода составляет 5.21, т. е. температура перехода может быть оценена че-

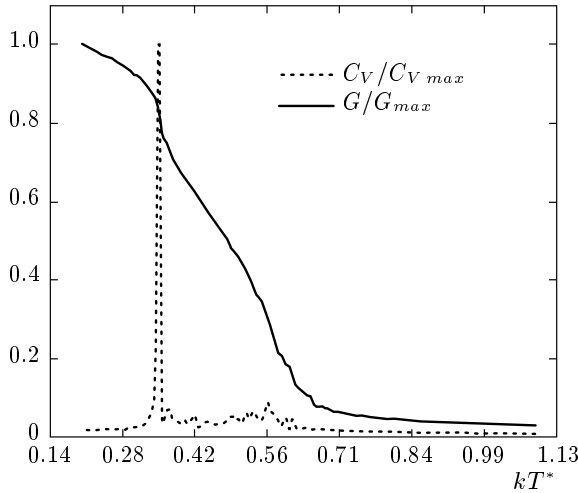


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости C_V (пунктирная линия) и параметра локального ориентационного порядка G (сплошная линия) для жидкости Штокмаера, $\rho = 0.3$. При $kT^* > 0.7$ модель находится в газовой фазе; область $0.35 < kT^* < 0.7$ соответствует фазе из кластеров, диполи в которых слабо упорядочены; при $kT^* < 0.35$ система находится в колончатой фазе

рез 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, приведенную в книге [1, с. 46], оценка значения магнитного дипольного момента \mathbf{m} одной частицы может быть получена по формуле

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

где d — размер частицы (диаметр для сферических частиц), 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 · А⁻² · с⁻², что дает оценку диполь-дипольной энергии

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

откуда температура перехода оценивается как

$$T_{tr}^1 \approx 40 \text{ К}.$$

Более поздние экспериментальные работы [27], однако, указывают на существование магнетитовых магнитных жидкостей с более крупными частицами

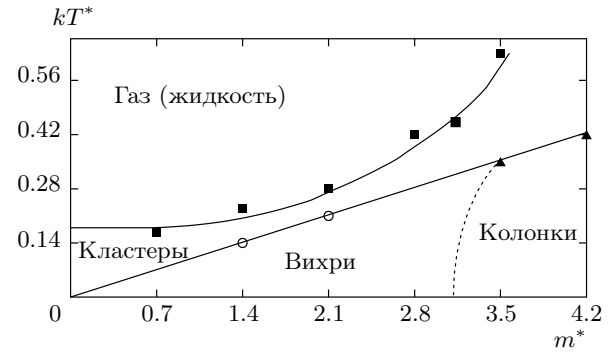


Рис. 4. Фазовая диаграмма жидкости Штокмаера при концентрации $\rho = 0.3$. Значки соответствуют точкам перехода, наблюдаемым в моделировании

(до 24 нм), что согласно указанным выше формулам приведет к увеличению значения диполь-дипольной энергии в 27 раз. Кроме того, магнитный момент частицы может быть увеличен путем использования частиц из кобальта или железа [28] вместо магнетита. Намагниченность железа в 3.8 раз больше намагниченности магнетита, поэтому частицы из этого материала имеют большие значения магнитного момента [29]. Согласно указанным оценкам, для магнетитовых частиц размером 18 нм можно ожидать температуру перехода

$$T_{tr}^2 \approx 320 \text{ К}.$$

Однако, 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 приведенного дипольного момента $m^* \geq 3$ (рис. 4). В случае, если для реальных систем значение приведенного момента диполя меньше требуемого, колончатой фазы не образуется.

Опишем структуру фазовой диаграммы в координатах m^*, kT^* , полученной при концентрации $\rho = 0.3$. В случае, когда диполь отсутствует, мы имеем простую леннард-джонсовскую жидкость с одним фазовым переходом из жидкости в твердое тело. Этот переход изучен, и наши результаты согласуются с полученными ранее для этого типа жидкостей (см., например, [30]). Увеличение дипольного момента приводит к тому, что при охлаждении частицы сначала плотно упаковываются в кластеры, а затем происходит переориентация диполей внутри кластеров с образованием фазы с локальным ори-

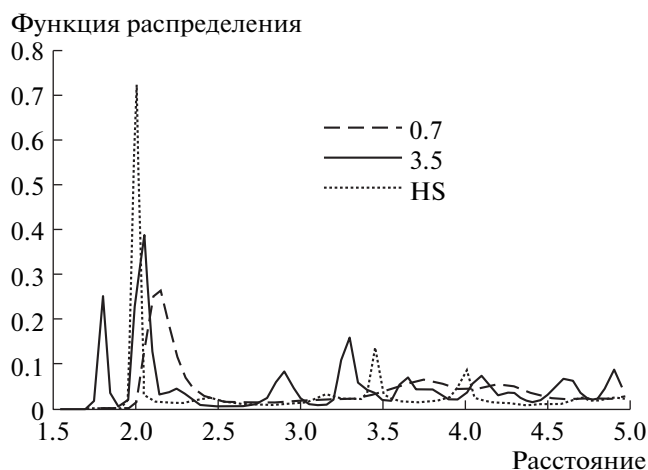


Рис. 5. Радиальные функции распределения фаз модели Штокмаера (дипольные моменты 0.7 и 3.5) и для модели твердых сфер (HS) в локально ориентированных фазах. Расстояние дано в единицах радиуса

ентационным порядком. При этом локальный порядок сперва выражается в наличии вихрей. По достижении определенного значения дипольного момента вместо вихрей образуются цилиндрические колонки, в которых диполи сонаправлены (колончатая фаза), рис. 1.

Информация о типах кристаллических решеток, которые образуются в кластерах указанной выше фазовой диаграммы, может быть получена при рассмотрении радиальной функции распределения (рис. 5). Если значения дипольного момента не превосходят 2.1, функция распределения не позволяет указать тип кристаллической структуры (кривая 0.7 на рис. 5). Для твердых сфер наши вычисления указывают на ОЦТ-решетку (характерные для элементарной ячейки пики при расстояниях 2, 2.45, 3.46, 4), HS на рис. 5. Наконец, когда значение дипольного момента превосходит 3.5, наблюдается серия характерных пиков (кривая 3.5 на рис. 5), которую мы (на основании анализа мгновенных конфигураций) соотносим с объемноцентрированной ромбической решеткой, характерной также для мягких дипольных сфер [24]. Такой тип решетки имеют колонки в наблюдаемой нами фазе.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ С ДИПОЛЬНЫМИ СИЛАМИ

Первый важный вопрос, который требует ответа, — не является ли образование колончатой фазы

артефактом вычислений, результатом периодичности граничных условий. Вычисления для различного числа частиц (1000, 3000, 5000) при фиксированной концентрации показали, что температура перехода не зависит от числа частиц, и это подтверждает факт существования перехода. Другое интуитивное объяснение может быть построено следующим образом. Равновесное состояние в NVT-ансамбле соответствует минимуму свободной энергии, т. е. $U - TS$. При заданном значении дипольного момента частицы внутренняя энергия U колончатой фазы меньше энергии вихревой фазы. Если повышать значение дипольного момента, начиная из вихревой фазы, то разность между внутренними энергиями системы ΔU вихревой и колончатой фаз будет увеличиваться. В то же время $T\Delta S$ от значения дипольного момента не зависит, если исходить из того, что структура практически однозначно определяется расположением, размерами и ориентацией вихрей в системе. Таким образом, $T\Delta S < M$, где M — некоторая не зависящая от значения момента диполя константа. Из этих соображений можно сделать вывод о том, что в некоторый момент при увеличении дипольного момента колончатая фаза станет термодинамически более выгодной и произойдет переход в нее. Это рассуждение, однако, не является строгим и подлежит дальнейшей проверке.

Вторая особенность данной задачи состоит в отсутствии характерного размера структур, образующих фазу. Частицы с дипольным моментом объединяются в кластеры, причем дипольный момент такого кластера пропорционален ее объему. На основании этого можно ожидать, что жидкость может образовывать фазы, имеющие фрактальную структуру. Это обстоятельство может значительно осложнить компьютерное моделирование подобных систем, а именно, будет требовать все большего числа частиц для получения структур, которые могут наблюдаться в реальных системах. Более того, поскольку характерный размер кластера, по-видимому, увеличивается при охлаждении системы, численное исследование низких температур может оказаться достаточно сложным (в случае метода Монте-Карло это выражается в сложности построения цепи Маркова) — с помощью алгоритма трудно преодолеть первый локальный минимум. В дополнение к этому можно сделать вывод о том, что на фазовое поведение системы влияют изменения на любых масштабах, в частности, можно ожидать влияния формы сосуда, бесконечно малых полей и других внешних факторов на устройство фаз при низких температурах.

Исходя из указанных замечаний, можно заключить, что полученные нами результаты могут оказаться неточными для очень низких температур. Кроме того, образование фазы с локальным ориентационным порядком может зависеть от конкретной формы кластера, в который сконденсировалась жидкость.

5. ВЫВОДЫ

Использование современных вычислительных средств позволило нам провести моделирование ансамбля частиц Штокмаера, содержащего достаточно большое число частиц ($N = 6000$). Кроме того, для каждой температуры строилась достаточно длинная цепь Маркова (10^8 шагов). Два этих фактора позволяют провести исследование фазовой диаграммы в достаточно широком диапазоне температур и концентраций дипольных частиц и получить результаты, которые не были замечены в более ранних работах.

В частности, моделирование жидкости Штокмаера методом Монте-Карло выявило наличие колончатой фазы в указанной области значений параметров модели. Данная 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. Для наблюдения указанной фазы в реальных феррожидкостях, однако, необходима система частиц с достаточно большим магнитным моментом, которую, согласно нашим оценкам, можно изготовить в настоящее время. Указанная фаза напоминает жидкий кристалл и переход в эту фазу может проявиться в изменении, например, реологических свойств ферромагнитных жидкостей.

Переход в указанную фазу из высокотемпературной изотропной фазы осуществляется в два этапа. Сначала наблюдается образование глобул, а затем переориентация диполей в глобулах с образованием колончатой фазы.

Анализ типа кристаллической структуры показал, что характерным типом кристаллической решетки в колонках является ОЦР. Однако при значениях дипольного момента $m^* < 2$ и концентрации ниже 0.3 проведенное нами моделирование не выявило наличия кристаллической структуры.

Исследование параметров доменов в зависимости от условий моделирования — внешнего поля и

формы ячейки моделирования — требует отдельного рассмотрения.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова» по договору № 11.G34.31.0054, и Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

Автор выражает благодарность В. Л. Голо и Е. И. Кацу за продуктивное общение и конструктивную критику, А. Ю. Зубареву за помощь в понимании физических особенностей магнитных жидкостей, а также С. Дитриху за указание на ряд важных работ по данной теме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Розенцвейг, *Феррогидродинамика*, Мир, Москва (1989).
2. И. З. Фишер, УФН **69**, 349 (1959).
3. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, Изд-во иностр. лит., Москва (1961).
4. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **9**, 398 (1941).
5. P. Frodl and S. Dietrich, Phys. Rev. A **45**(10), 7330 (1992).
6. K. Van Workum and J. F. Douglas, Phys. Rev. E **71**, 031502 (2005).
7. P. J. Camp, J. C. Shelley, and G. N. Patey, Phys. Rev. Lett. **84**, 115 (2000).
8. R. Hentschke, J. Bartke, and F. Pesth, Phys. Rev. E **75**, 011506 (2007).
9. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, ЖЭТФ **132**, 1160 (2007).
10. J.-J. Weis and D. Levesque, Adv. Polym. Sci. **185**, 163 (2005).
11. P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York (1945).
12. В. Н. Блинов, В. Л. Голо, Письма в ЖЭТФ **96**, 523 (2012).
13. J.-J. Weis and D. Levesque, Phys. Rev. E **48**, 3728 (1993).
14. D. Wei and G. N. Patey, Phys. Rev. Lett. **68**, 2043 (1992).

15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика, т. V. Статистическая физика, ч. 1*, Наука, Москва (1976).
16. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
17. С. А. Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, Наука, Москва (1981).
18. B. Groh and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **50**, 3814 (1994).
19. B. Groh and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **53**, 2509 (1996).
20. D. Wei and G. N. Patey, *Phys. Rev. A* **46**, 7783 (1992).
21. П. О. Федичев, Л. И. Меньшиков, Г. С. Бордонский, А. О. Орлов, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 433 (2011).
22. B. Groh and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **63**, 021203 (2001).
23. B. Groh and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **54**, 1687 (1996).
24. A. Hynninen and M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 138303 (2005).
25. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Acad. Press (2002).
26. B. Groh and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **53**, 2509 (1996).
27. M. Klokkenburg et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 185702 (2005).
28. L. N. Donselaar et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 58 (1999).
29. K. Butter et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1451 (2003).
30. M. A. Barosso and A. L. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **116**, 7145 (2002).