

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-00-16

ІЗИНГІВСЬКІ ЧИТАННЯ-2000  
(Львів, 24 травня 2000 р.)  
ISING LECTURES-2000  
(Lviv, May 24, 2000)

ЛЬВІВ

УДК: 530.145

PACS: 05.50.+q; 05.70.Fh; 64.60.-i

ІЗИНГІВСЬКІ ЧИТАННЯ-2000 (Львів, 24 травня 2000 р.)

за редакцією Юрія Головача

**Анотація.** Збірник містить тексти лекцій про фазові переходи та критичні явища, прочитаних під час "Ізингівських читань" – семінару, присвяченого сторіччю з дня народження Ернста Ізинґа.

ISING LECTURES-2000 (Lviv, May 24, 2000)

edited by Yuriy Holovatch

**Abstract.** Texts of lectures on phase transitions and critical phenomena given in the frames of the "Ising lectures" (a workshop in commemoration of the one hundred anniversary of Ernest Ising).



Ernest Ising (10.05.1900 – 11.05.1998).

## ВСТУП

Починаючи з 1997 року Інститут фізики конденсованих систем НАН України спільно з кафедрою теоретичної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка проводять щорічний семінар із фізики фазових переходів і критичних явищ — Ізингівські читання. Цьогорічні читання були присвячені сторіччю з дня народження Ернеста Ізинга (10.05.1900 – 11.05.1998). У них взяли участь співробітники ІФКС НАНУ, ЛНУ ім. Івана Франка та студенти фізичного факультету. Було заслухано три доповіді: "Фазові переходи у ранньому Всесвіті" (д.ф.-м.н. Богдан Гнатик, Інститут прикладних проблем математики та механіки ім. Я.С. Підстригача НАНУ), "Вплив зовнішнього поля і гідростатичного тиску на фазові переходи у сегнетоелектриках" (к.ф.-м.н. Алла Моїна, ІФКС НАНУ) та "Молекулярна динаміка магнітних рідин" (к.ф.-м.н. Ігор Омелян, ІФКС НАНУ). До збірника "Ізингівські читання-2000" увійшли матеріали двох останніх доповідей.

Зміст	
ВСТУП	2
ВПЛИВ ПОЗДОВЖНЬОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ ТА ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА СЕГНЕТО- ЕЛЕКТРИКИ СІМ'Ї $\text{KN}_2\text{PO}_4$ (А.П.Моїна)	4
1. Вступ	4
2. Вплив поля. Феноменологічний аналіз	8
3. Мікроскопічна модель	10
4. Обговорення	15
MOLECULAR DYNAMICS OF MAGNETIC LIQUIDS (I.P. Omelyan, I.M. Mryglod, and R. Folk)	20
1. Introduction	20
2. Numerical integration of the equations of motion	21
3. Applications to a Heisenberg ferrofluid	24
4. Conclusion	28
5. Acknowledgements	28

# ВПЛИВ ПОЗДОВЖНЬОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ ТА ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ СІМ'Ї $\text{KN}_2\text{PO}_4$

А.П.Моїна

*Інститут фізики конденсованих систем  
Національної академії наук України  
79011, Україна, м. Львів, вул. Свенціцького 1,*

## 1. Вступ

Дослідження поведінки фізичних характеристик сегнетоактивних кристалів під впливом зовнішніх факторів, таких, як тиск чи електричне поле, надає важливу інформацію про механізм фазового переходу в цих кристалах, та їх діелектричного відгуку. В цій лекції мова йтиме, переважно, про сегнетоелектрики типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , в яких в області температур та тисків, які нас цікавлять, має місце один фазовий перехід між сегнетоелектричною та параелектричною фазами, а параметр порядку пропорційний до поляризації. Такі кристали є п'єзоелектриками в обидвох фазах.

Гідростатичний тиск може як понижувати, так і підвищувати температуру фазового переходу. Зсув температури фазового переходу другого роду з гідростатичним тиском, як слідує з формули Еренфеста [1]

$$\frac{dT_C}{dp} = \frac{(\alpha^- - \alpha^+)T_C}{(c_p^- - c_p^+)\rho},$$

визначається співвідношенням між стрибками коефіцієнта об'ємного розширення  $\alpha$  і теплоємності  $c_p$  в точці переходу. Натомість, для фазового переходу першого роду справедлива формула Клаузіуса-Клапейрона [1]

$$\frac{dT_C}{dp} = T_C \frac{\Delta v}{\Delta Q},$$

де  $\Delta v$  - стрибок об'єму в точці переходу, а  $\Delta Q$  – прихована теплота переходу. З мікроскопічної точки зору, зміна температури переходу в сегнетоелектриках типу лад-безлад з тиском визначається зміною співвідношення між короткосяжними та далекосяжними взаємодіями (внаслідок зміни віддалей між атомами), які сприяють впорядкуванню чи розвпорядкуванню в системі. Як правило, далекодія

грає дестабілізуючу, а короткодія – стабілізуючу роль, однак в конкретних кристалах можлива і зворотня ситуація. Збільшення ролі дестабілізуючих сил повинно приводити до пониження температури переходу, і навпаки.

В кристалах типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  прикладання гідростатичного тиску приводить до зниження температури фазового переходу, причому це зниження є тим повільнішим, чим вищий ступінь дейтерування кристалу. Спочатку це зниження є лінійним, але, починаючи з деякого тиску, в недейтерованому  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  зниження стає нелінійним, а при 17kbar температури переходу в цьому кристалі обертається в нуль з  $\partial T_C / \partial p \rightarrow \infty$ .

Для кристалів з водневими зв'язками суттєву роль у визначенні величини короткосяжних і далекосяжних взаємодій відіграють геометричні параметри водневих зв'язків, зокрема його довжина і, особливо, віддаль між двома положеннями рівноваги протона на зв'язку. Оскільки гідростатичний тиск є єдиним можливим способом неперервно змінювати геометричні характеристики зв'язку, він дає унікальну можливість дослідити її роль у визначенні температури переходу та інших характеристик кристалів. Так, вивчення залежності температури фазового переходу від геометрії водневого зв'язку в кристалах сі'мі  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  виявили універсальну пряму залежність між віддаллю між рівноважними положеннями протона (дейтрона) на зв'язку та температурою переходу в усіх сегнетоелектричних і антисегнетоелектричних кристалах цього типу, які мають тривимірну ґратку водневих зв'язків [2,3] (див. рисунок нижче).

Подібно, віддаль  $\delta$  відіграє важливу роль у визначенні величини індукованого електричним полем чи спонтанного ефективного дипольного моменту комірки кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (який створюється зміщеннями важких іонів в напрямку, перпендикулярному до площини водневих зв'язків). Зменшення віддалі  $\delta$  з гідростатичним тиском приводить до зменшення поляризації насичення і сталої Кюрі цих кристалів, причому припущена лінійна залежність між віддаллю  $\delta$  і дипольним моментом дає хороше узгодження між теорією і експериментом для баричних залежностей цих діелектричних характеристик [3].

Ефекти, викликані зовнішнім електричним полем також суттєво залежать від роду фазового переходу. Зовнішнє електричне поле, паралельне до напрямку спонтанної поляризації, індукує ненульову поляризацію у високотемпературній фазі. Якщо за відсутності зовнішнього поля відбувається фазовий перехід другого роду (стрибок поляризації в тоці переходу дорівнює нулю), то при охолодженні та-

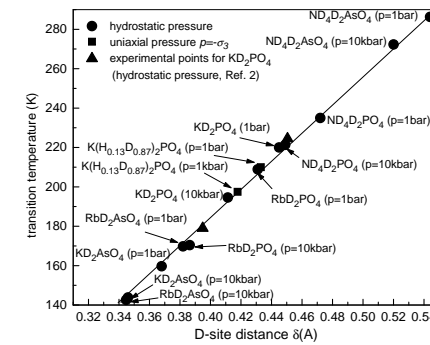


Рис. 1. Залежність температури фазового переходу в дейтерованих кристалах сі'мі  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  від віддалі  $\delta$  між положеннями рівноваги дейтрона на зв'язку. Якщо не зазначено інакше, значки – результати числового розрахунку [3].

кого кристалу в зовнішньому полі, індукована поляризація плавно переходить в спонтанну без стрибків термодинамічних характеристик – фазовий перехід розмивається. Якщо ж фазовий перехід між пара- і сегнетофазою є переходом першого роду (особливо зі значним стрибком поляризації в тоці переходу), то ситуація є іншою. Невеликі поля індукують поляризацію у високотемпературній фазі, тому стрибок поляризації в тоці переходу зменшується. Температура переходу при цьому зростає пропорційно до величини прикладеного поля. При деякому значенні поля стрибок поляризації обертається в нуль – має місце критична точка; вищі ж поля розмивають фазовий перехід.

Як приклад температурних залежностей поляризації в зовнішньому електричному полі на рисунку нижче наведено відповідні експериментальні точки для двох кристалів –  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (де відбувається фазовий перехід першого роду) і  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (де рід фазового переходу близький до другого). Лінії – результати теоретичного розрахунку в рамках моделі протонного впорядкування [4].

Типова фазова діаграма  $T_C - E$  сегнетоелектрика, який знаходиться в зовнішньому полі, спряженому до параметра порядку, наведена на рис.3.

Діаграма містить три фази - дві сегнетоелектричні, які відрізняються напрямком поляризації, та т.зв. псевдопараелектрична з ненульовим значенням поляризації, індукованим зовнішнім полем.

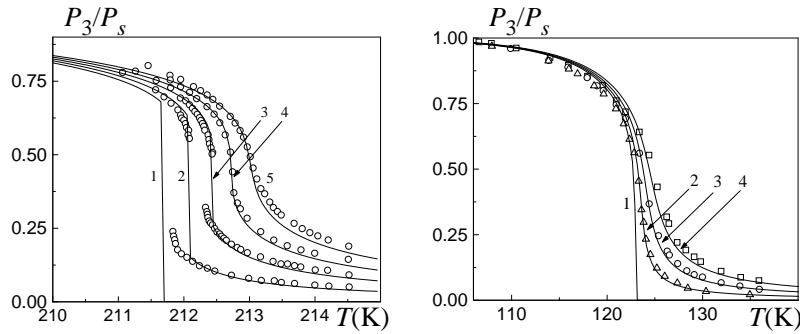


Рис. 2. Відношення поляризації  $P_3$  до поляризації насичення дейтерованого  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (зліва) і недейтерованого  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (справа) як функції температури при різних значеннях електричного поля  $E_3$  (kV/cm): (зліва) 1 – 0; 2 – 2.82; 3 – 5.64; 4 – 8.46; 5 – 11.28 і (справа) 1 – 0; 2 – 5.813; 3 – 12.54 – 20.31. Експериментальні точки взято з [5] ( $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ) і [6] ( $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ).

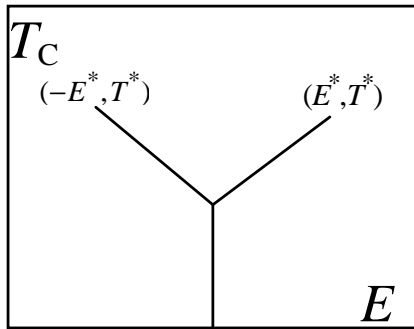


Рис. 3. Типова  $T_C - E$  фазова діаграма власного сегнетоелектрика (наприклад,  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ).

В полях, вищих від критичних, перехід між фазами відбувається плавно без стрибків термодинамічних величин - фазові переходи відсутні.

Далі ми покажемо, як ці ефекти описуються феноменологічною теорією Ландау. Мікроскопічний ж підхід до цієї проблеми буде описано для сегнетоелектричного кристалу типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  [4]. Мікроскопічна модель для цих кристалів повинна враховувати також і значний п'єзоелектричний ефект, пов'язаний з електричним полем вздовж сегнетоелектричної осі. Внаслідок цього ефекту електричне поле індукує зсувну деформацію  $\epsilon_6$ , і ця ж деформація виникає спонтанно в сегнетоелектричній фазі.

Фазова  $T_C - p - E$  діаграма кристалу, в якому має місце фазовий перехід першого роду між пара- і сегнетофазою є не менш цікавою. При одночасному прикладанні гідростатичного тиску та електричного поля може виникати трикритична точка, в якій рід фазового переходу змінюється з першого на другий. Розглянемо кристал, в якому температура переходу та стрибок поляризації в точці переходу з гідростатичним тиском понижуються. Прикладання гідростатичного тиску, тому, зменшує величину критичного поля; при певному значенні тиску лінії критичних точок, які відповідають різним знакам поля, сходяться в одній точці. Типова  $T_C - p - E$  фазова діаграма власного сегнетоелектрика з трикритичною точкою (наприклад,  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  [7]) показана на рисунку нижче. Встановлено, що в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  трикритична точка має місце при тисках порядку 2-3kbar [7].

## 2. Вплив поля. Феноменологічний аналіз

Використаємо розклад термодинамічного потенціалу за степенями поляризації  $P_3$

$$G = G_0 + \frac{a'(T - T_0)}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{c}{6} P^6 - EP. \quad (1)$$

Взагалі кажучи, строго коректним для кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  є розклад термодинамічного потенціалу  $G$  за параметром порядку  $\eta$  та деформацією  $\epsilon_6$ , який має вигляд

$$G = G_0 + \frac{1}{2} (a_1 \eta^2 + a_2 \eta \epsilon_6 + a_3 \epsilon_6^2) + \frac{1}{4} (b_1 \eta^4 + b_2 \eta^3 \epsilon_6 + b_3 \eta^2 \epsilon_6^2) + \frac{1}{6} (c_1 \eta^6 + c_2 \eta^5 \epsilon_6 + c_3 \eta^4 \epsilon_6^2) - \frac{2\mu}{v} E \eta - \bar{v} \sigma_6 \epsilon_6, \quad (2)$$

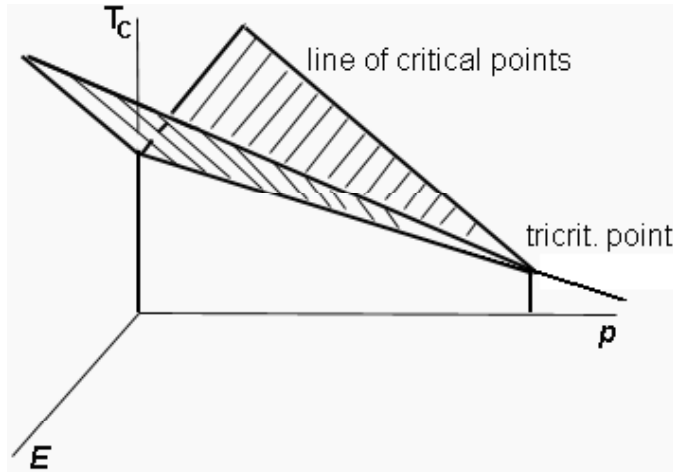


Рис. 4. Типова  $T_C - p - E$  фазова діаграма власного сегнетоелектрика з трикритичною точкою (наприклад,  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ).

Тоді істинним (“relevant”) параметром порядку, за яким відбувається фазовий перехід є деяка лінійна комбінація  $\eta$  і  $\varepsilon_6$ . Щоб її визначити, здійснюють лінійне перетворення  $(\eta, \varepsilon_6) \rightarrow (\xi, \zeta)$ , яке діагоналізує квадратичну форму за  $(\eta, \varepsilon_6)$  у розкладі (2). Серед  $\xi$  і  $\zeta$  істинним параметром порядку є той, коефіцієнт при квадраті якого обертається в нуль в точці Кюрі.

В околі температури фазового переходу при  $E = 0$ , термодинамічний потенціал  $G(P)$  має три мінімуми  $P_{1,3}^2 = (-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac})/2c$  і  $P_2 = 0$ , глибини яких зрівнюються в точці переходу. Отже, температура фазового переходу першого роду  $T_{C0}$  при  $E = 0$  визначається з умов

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0, \quad G(P_{1,3}) = G(0),$$

що еквівалентно

$$3b^2 = 16ac, \quad T_{C0} = T_0 + \frac{3b^2}{16ca'}.$$

Точки екстремуму термодинамічного потенціала  $G(P)$  при  $E \neq 0$  визначаються рівнянням

$$E = aP + bP^3 + cP^5. \quad (3)$$

З п'яти розв'язків цього рівняння, два відповідають максимумам, а три –  $P_1 < 0$ ,  $P_2 \simeq 0$ , і  $P_3 > 0$  – мінімумам  $G(P)$ . З умови

$$G(P_2) = G(P_3)$$

в лінійному по  $E$  наближенні знаходимо залежність температури фазового переходу першого роду від поля  $E$  (криву рівноваги фаз)

$$T_C = T_{C0} - E \frac{12c}{7a'b} \sqrt{\frac{4c}{-3b}}.$$

Криві рівноваги фаз (лінії фазових переходів першого роду) закінчуються в двох критичних точках, координати  $(\pm E^*, T^*)$  яких впливають з термодинамічних умов – рівняння стану і умови рівноваги

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_E = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = 0.$$

В цих точках зникає різниця між істинно сегнетоелектричною і “параелектричною” з ненульовою поляризацією фазами, так що перехід з однієї в іншу відбувається плавно без стрибків термодинамічних величин.

### 3. Мікроскопічна модель

Розглядаємо кристал типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , до якого прикладено зовнішнє електричне поле  $E_3$ , яке в кристалі індукує поляризацію  $P_3$  і деформацію  $\varepsilon_6$ . Розрахунки проводимо в рамках моделі протонного впорядкування, яку ми модифікуємо з тим, щоб врахувати ефекти пов'язані з п'єзоелектричною деформацією  $\varepsilon_6$ .

Повний гамільтоніан моделі складається з затравочної частини, яка не залежить від конфігурації протонної підсистеми і відповідає гратці важких іонів, та псевдоспінових гамільтоніанів короткосяжних і далекосяжних міжпротонних взаємодій, тунелюванням нехтуємо [4]

$$H = N\bar{v} \left( \frac{c_{66}^{E0}}{2} \varepsilon_6^2 - e_{36}^0 E_3 \varepsilon_6 - \frac{\chi_{33}^0}{2} E_3^2 \right) + H_{\text{long}} + H_{\text{short}}. \quad (4)$$

“Затравочна” енергія, виражена через електричне поле  $E_3$  і деформацію  $\varepsilon_6$  включає в себе пружну, п'єзоелектричну і електричну частини.  $c_{66}^{E0}$ ,  $e_{36}^0$  і  $\chi_{33}^0$  – т. зв. “затравочні” пружна стала, коефіцієнт

п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливість, відповідно;  $\bar{v} = v/k_B$ ,  $v$  – об'єм примітивної комірки;  $k_B$  – стала Больцмана;  $N$  – кількість примітивних комірок.

$H_{\text{long}}$  – це гамільтоніан середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними і непрямими (через коливання ґратки) взаємодіями між дейтронами плюс лінійне за деформацією  $\varepsilon_6$  молекулярне поле [8,4], індуковане п'єзоелектричною взаємодією

$$\begin{aligned} H_{\text{long}} &= \frac{1}{2} \sum_{q'f'qf} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} \\ &- \sum_{qf} \left[ \left( \sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'} \rangle}{2} \right) \frac{\sigma_{qf}}{2} - 2\psi_6\varepsilon_6 \frac{\sigma_{qf}}{2} \right] \\ &= 2N\nu\eta^2 - \sum_{qf} (2\nu\eta - 2\psi_6\varepsilon_6) \frac{\sigma_{qf}}{2}, \end{aligned} \quad (5)$$

де

$$4\nu = J_{11} + 2J_{12} + J_{13}$$

власне начення Фур'є-образу матриці далекосяжних взаємодій  $J_{ff'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')$ ;

$$\eta = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle$$

– середнє значення ізінґівського псевдоспіна  $\sigma_{qf} = \pm 1$ , чий два власні значення відповідають двом рівноважним положенням протона (дейтрона) на  $f$ -ому зв'язку в  $q$ -ій комірці.

Гамільтоніан короткосяжних конфігураційних взаємодій між протонами звичайно вибирають так щоб відтворити енергетичні рівні моделі типу Слетера для KDP (див., наприклад, [12]) – енергії верхніх/нижніх  $\varepsilon_s$  (двічі вироджені при  $\varepsilon_6 = 0$  і  $E_3 = 0$ ), бічних  $\varepsilon_a$  (4-кратно вироджені), однократно-іонізованих  $\varepsilon_1$  (8-кратно-вироджені), і двократно-іонізованих  $\varepsilon_0$  (двічі вироджені) протонних конфігурацій ( $\varepsilon_s < \varepsilon_a \ll \varepsilon_1 \ll \varepsilon_0$ ).

Записаний в псевдоспіновому представленні за стандартними правилами [12] гамільтоніан короткосяжних взаємодій, в якому враховане розщеплення внаслідок втрати системою симетрії дзеркального повороту  $S_4$  навколо осі  $c$  енергій верхніх і нижніх, бічних і та однократно іонізованих конфігурацій, при наявності деформації  $\varepsilon_6$  та в електричному полі  $E_3$ , в наближенні чотиричастинкового кластера, яке є найбільш адекватним для цих кристалів, має такий

вигляд [4]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{short}} &= \sum_q \left\{ U \left[ \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} \right] + \Phi \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} + \right. \\ &- \varepsilon_6 (\delta_{s6} + 2\delta_{16}) \left[ \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right] \\ &+ (V + \delta_{a6}\varepsilon_6) \left[ \frac{\sigma_{q1} \sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3} \sigma_{q4}}{2} \right] + (V - \delta_{a6}\varepsilon_6) \left[ \frac{\sigma_{q2} \sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4} \sigma_{q1}}{2} \right] \left. \right\} \\ &- \left[ \Delta + \mu_3 E_3 - \frac{2\delta_{16} - \delta_{s6}}{4} \varepsilon_6 \right] \sum_q \sum_{f=1}^4 \frac{\sigma_{qf}}{2}. \end{aligned} \quad (6)$$

В (6) використано такі позначення

$$V = -\frac{1}{2}w_1, \quad U = \frac{1}{2}w_1 - \varepsilon, \quad \Phi = 4\varepsilon + 2w_1 - 8w;$$

де

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s$$

– т. зв. слетерівські енергії.

З умови рівності середніх значень псевдоспінів  $\eta = \langle \sigma_{qf} \rangle$ , розрахованих з чотиричастинковим і однокчастинковим протонними гамільтоніанами, можна виключити параметр самоузгодження  $\Delta$ . Параметр порядку  $\eta$  та деформацію  $\varepsilon_6$  можна знайти, мінімізуючи термодинамічний потенціал (Gibbs' function)  $g_{1E}(T, \sigma_6, E_3, \eta)$

$$\begin{aligned} g_{1E}(T, \sigma_6, E_3, \eta) &= \frac{\bar{v}}{2} c_{66}^{E_0} \varepsilon_6^2 - \bar{v} e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \frac{\bar{v}}{2} \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3^2 \\ &+ 2T \ln 2 + 2\nu\eta^2 - 2T \ln(1 - \eta^2) - 2T \ln D - \bar{v} \sigma_6 \varepsilon_6, \end{aligned} \quad (7)$$

де

$$\begin{aligned} D &= \text{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 4b \text{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + aa_6 + \frac{a}{a_6}, \\ z &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} + \beta\nu\eta - \beta\psi_6\varepsilon_6 + \frac{\beta\mu_3 E_3}{2}, \\ a &= \exp(-\beta\varepsilon), \quad b = \exp(-\beta w), \quad a_6 = \exp(-\beta\delta_{a6}\varepsilon_6). \end{aligned}$$

Використовуючи систему рівнянь

$$\begin{aligned} \sigma_6 &= c_{66}^{E_0} \varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 + \frac{4\psi_6}{\bar{v}} \frac{m}{D} + \frac{2M_6}{\bar{v}D}, \\ P_3 &= e_{36}^0 \varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon_0} E_3 + 2\frac{\mu_3}{v} \frac{m}{D}, \end{aligned} \quad (8)$$

яка впливає з умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g_{1E}}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3, \sigma_6} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial g_{1E}}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = -P_3$$

знаходимо ізотермічну діелектричну сприйнятливості вільного кристалу (при  $\sigma_6 = \text{const}$ )

$$\chi_{33}^{T\sigma} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\sigma_6} = \chi_{33}^\varepsilon + \frac{e_{36}^2}{c_{66}^E}, \quad (9)$$

яка виражається через ізотермічну діелектричну сприйнятливості затиснутого кристалу (при  $\varepsilon_6 = \text{const}$ )

$$\chi_{33}^{T\varepsilon} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\varepsilon_6} = \chi_{33}^0 + \frac{\mu_3^2}{v} \frac{2\beta\kappa}{D - 2\kappa\varphi}, \quad (10)$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги

$$e_{36}^T = - \left( \frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} = e_{36}^0 + \frac{2\mu_3}{v} \frac{\beta\theta}{D - 2\kappa\varphi}, \quad (11)$$

ізотермічну пружну сталу при постійному полі

$$\begin{aligned} c_{66}^{TE} &= \left( \frac{\partial \sigma_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{E_3} = c_{66}^{E0} + \frac{8\beta\psi_6 - \kappa\psi_6 + r}{\bar{v}} \frac{2\beta\kappa}{D - 2\kappa\varphi} + \frac{2\beta}{\bar{v}D} M_6^2 \\ &- \frac{2\beta}{\bar{v}D} \left[ \delta_{s6}^2 \text{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6}^2 (aa_6 + \frac{a}{a_6}) + \right. \\ &\left. + 4b\delta_{16}^2 \text{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) \right] - \frac{4\varphi r^2}{\bar{v}TD(D - 2\kappa\varphi)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Інші ізотермічні діелектричні і п'єзоелектричні характеристики можуть бути перераховані через вже знайдені за допомогою відмих формул:

константа п'єзоелектричної напруги  $h_{36}$

$$h_{36} = - \left( \frac{\partial E_3}{\partial \varepsilon_6} \right)_{TP_3} = - \left( \frac{\partial \sigma_6}{\partial P_3} \right)_{T\varepsilon_6} = \frac{e_{36}}{\chi_{33}^{T\varepsilon}} \quad (13)$$

пружна сталу  $c_{66}^P$  при постійній поляризації

$$c_{66}^P = \left( \frac{\partial \sigma_6}{\partial \varepsilon_6} \right)_{TP_3} = c_{66}^{TE} + e_{36}^T h_{36}. \quad (14)$$

податливість при постійному полі

$$s_{66}^{TE} = \left( \frac{\partial \varepsilon_6}{\partial \sigma_6} \right)_{TE_3} = \frac{1}{c_{66}^{TE}}, \quad (15)$$

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації

$$d_{36}^T = \left( \frac{\partial P_3}{\partial \sigma_6} \right)_{TE_3} = e_{36}^T s_{66}^{TE}, \quad (16)$$

константа п'єзоелектричної деформації

$$g_{36} = - \left( \frac{\partial E_3}{\partial \sigma_6} \right)_{TP_3} = \frac{h_{36}}{c_{66}^{TP}}. \quad (17)$$

У виразах (8)-(17) використано такі позначення.

$$M_6 = -\delta_{s6} \text{sh}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \delta_{a6} \left( aa_6 - \frac{a}{a_6} \right) + 4b\delta_{16} \text{sh}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6),$$

$$\kappa = \text{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b \text{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - \eta m,$$

$$r = \delta_{s6} \text{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - 2b\delta_{16} \text{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \eta M_6,$$

$$\theta = -2\kappa\psi_6 + r,$$

$$\varphi = \frac{1}{1 - \eta^2} + \beta\nu.$$

При використанні динамічних методів вимірювань, експериментально визначають не ізотермічні, а адіабатичні характеристики. В парафазі при відсутності зовнішнього електричного поля адіабатичні та ізотермічні величини співпадають, однак при наявності останнього, вони можуть суттєво відрізнятися. Адіабатичні величини можуть бути перераховані через відповідні ізотермічні за допомогою таких співвідношень [1]

$$\frac{1}{\chi_{33}^{S\sigma}} = \frac{1}{\chi_{33}^{T\sigma}} \left[ 1 + \frac{1}{\chi_{33}^{T\sigma}} \frac{(\partial P_3 / \partial T)_{E_3}^2}{(\partial S / \partial T)_{P_3}} \right] = \frac{1}{\chi_{33}^{T\sigma}} \left[ 1 + \frac{T}{\chi_{33}^{T\sigma}} \frac{p_\sigma^2}{c_{P_3}} \right];$$

$$d_{36}^S = d_{36}^T \frac{\chi_{33}^{S\sigma}}{\chi_{33}^{T\sigma}}; \quad (18)$$

$$s_{66}^{SE} = s_{66}^{TE} - \left( 1 - \frac{\chi_{33}^{S\sigma}}{\chi_{33}^{T\sigma}} \right) \frac{(d_{36}^T)^2}{\chi_{33}^{T\sigma}}, \quad (19)$$

де

$$S = R \left( -2 \ln 2 + 2 \ln[1 - \eta^2] + 2 \ln D + 4T\varphi^T \eta + \frac{2\bar{M}_6}{D} \right)$$



– ентропія протонної підсистеми кристалу,  $p_\sigma$  – піроелектричний коефіцієнт,  $c_{P_3}$  – питома теплоємність при сталій поляризації. З (18) видно, що найпомітнішою різниця між адіабатичними і ізотермічними величинами  $\epsilon$  в області швидкої температурної зміни поляризації – в околі точки переходу або максимуму проникності.

#### 4. Обговорення

Для високодейтерованого кристалу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  з температурою переходу в нульовому полі  $T_{C0} = 211.73 \text{ K}$  (номінальний рівень дейтерування  $x = 0.89$ , надалі скорочено  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ), а також недейтерованого  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  будемо використовувати значення параметрів теорії, знайдені в роботі [9,4], які забезпечують задовільний кількісний опис температурної поведінки ряду пов'язаних з деформацією  $\epsilon_6$  діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик цього кристалу при атмосферному тиску.

На рисунку 5 зображено  $T_C - E_3$  фазові діаграми кристалів  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Точки фазового переходу, а також критичне поле і температуру визначали за поведінкою максимуму ізотермічної діелектричної проникності вільного кристалу. Критичним вважали те поле, при якому максимум ізотермічної діелектричної проникності починав зменшуватися.

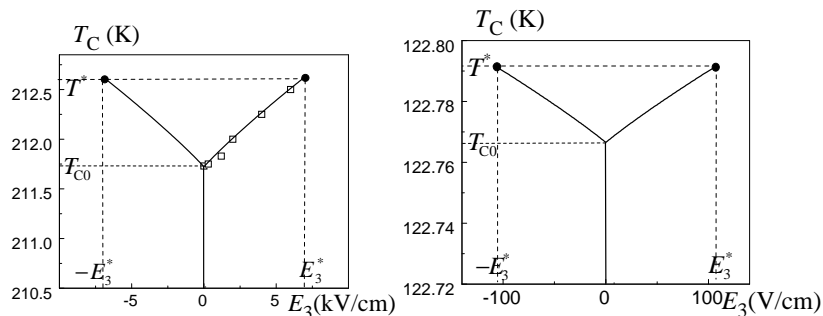


Рис. 5.  $T_C - E_3$  фазові діаграми кристалів  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Експериментальні точки взято з [10].

Оскільки рід фазового переходу в недейтерованому кристалі близький до другого, а в дейтерованому  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  має місце значний стрибок поляризації в точці переходу, критичне поле в  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  на порядок менше, ніж в  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ .

Як бачимо, для дейтерованого кристалу отримується задовільне узгодження з експериментальними даними для зростання температури фазового переходу з полем  $E_3$  та критичного поля  $E_3^*$ , при якому зникає фазовий перехід в системі (теоретичне  $7.0 \text{ kV/cm}$  і експериментальне [10]  $7.1 \pm 0.6 \text{ kV/cm}$ ).

Для недейтерованого кристалу, розраховані координати критичної точки знаходяться в межах, визначених експериментально через розклади Ландау. Слід, однак, зазначити, що мікроскопічні координати критичної точки істотно залежать від вибору параметрів теорії, від точності розрахунків та від величини стрибка параметра порядку в точці переходу при нульовому полі (від ступеня першорідності фазового переходу). Так при  $\Delta\eta = 0.31$  маємо  $E^* = 110 \text{ V/cm}$ , а при  $\Delta\eta = 0.347$  вже  $E^* = 170 \text{ V/cm}$ . Величина  $\Delta\eta$  задається співвідношеннями між параметрами теорії, причому для зміни  $\Delta\eta$  від 0.3 до 0.35 в  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  достатньо навіть невеликих змін у параметрах, так що розраховані макроскопічні характеристики, які більш-менш достовірно вимірюються експериментально, при цьому практично не змінюються. Оскільки точно визначити експериментальну величину відношення стрибка поляризації до поляризації насичення (стрибка параметра порядку) неможливо (розкид значень від 0.3 до 0.35), мікроскопічна теорія дає лише оціночні значення координат критичної точки – від  $110 \text{ V/cm}$  до  $170 \text{ V/cm}$ .

На рисунку 6 наведено температурні залежності двох характеристик – ізотермічної статичної діелектричної проникності вільного кристалу  $\chi_{33}^{T\sigma}$  та п'єзомодуля  $h_{36}$  дейтерованого кристалу при різних значеннях зовнішнього електричного поля. Якісно подібними до  $\chi_{33}^{T\sigma}$  є також температурні криві інших характеристик кристалів, які мають особливість в точці переходу – податливості  $s_{66}^E$  і п'єзомодулів  $d_{36}$  і  $e_{36}$ . Аналогічною до  $h_{36}$  є температурна і польова поведінка п'єзомодуля  $g_{36}$ .

Максимальне значення та подібних величин з ростом поля зміщується в область вищих температур. При наближенні поля до критичного, їх пікові значення в точках переходу зростають і є максимальними при критичному полі. Вищі поля розмивають фазовий перехід, згладжують та понижують піки цих величин. Вплив поля на п'єзомодулі  $h_{36}$  і  $g_{36}$  є подібним до його впливу на поляризацію. При підвищенні поля стрибок цих величин в точці переходу зменшується і обертається в нуль в критичному полі. При вищих полях для цих величин характерні гладкі температурні залежності.

Цікаво відзначити, що польові залежності адіабатичних величин є значно сильнішими, ніж ізотермічних. Так, як видно з рис. 6, де

наведені температурні криві адіабатичного і ізотермічного п'єзому-дуля  $d_{36}^S$  недейтерованого  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , в полях, вищих від критичного, його пікові значення (і, відповідно, пікові значення  $s_{66}^{SE}$ ,  $e_{36}^S$ ,  $\chi_{33}^S$ ) спадають з зовнішнім полем значно сильніше, ніж пікові значення ізотермічного  $d_{36}^T$  (чи відповідних ізотермічних величин), а максимуми адіабатичних величин зміщуються при прикладанні поля до вищих температур значно помітніше, ніж ізотермічних.

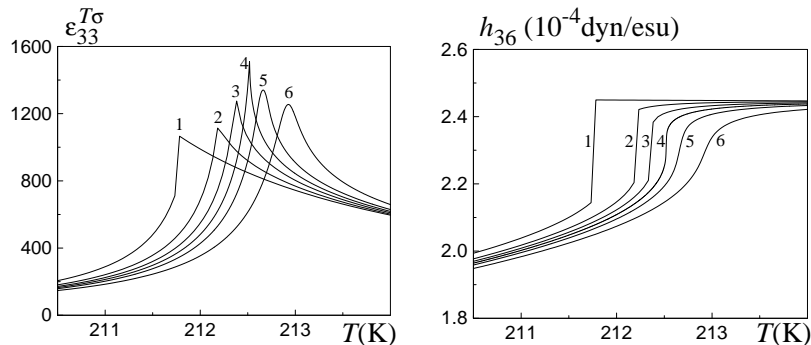


Рис. 6. Ізотермічна статична діелектрична проникність вільного кристалу  $\chi_{33}^{T\sigma}$  та п'єзомодуль  $h_{36}$  дейтерованого  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  як функції температури при різних значеннях електричного поля  $E_3$  (kV/cm): 1 - 0; 2 - 3.82; 3 - 5.64; 4 -  $E^* = 7.0$ ; 5 - 8.46; 6 - 11.28.

Рис. 8 ілюструє польові залежності адіабатичних оберненої по-здовжної статичної діелектричної сприйнятливості вільного кристалу та пружної сталі  $c_{66}^{SE}$  в недейтерованому  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  [11] та їх опис в рамках наведеної вище теорії.

## Література

1. W. Kanzig, *Ferroelectrics and antiferroelectrics* (Academic Press, New York, 1957).
2. R.O. Piltz, M.I. McMahon, and R.J. Nelmes. // *Ferroelectrics*, 1990, vol. 108, p. 271.
3. I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, A.P.Moina. // *Phys. Rev. B.*, 1999, vol. 59, p. 8530-8540.
4. I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, I.R.Zachek, A.P.Moina. // *Phys. Rev. B.*, 2000, vol. 62, p. 6198-6207.

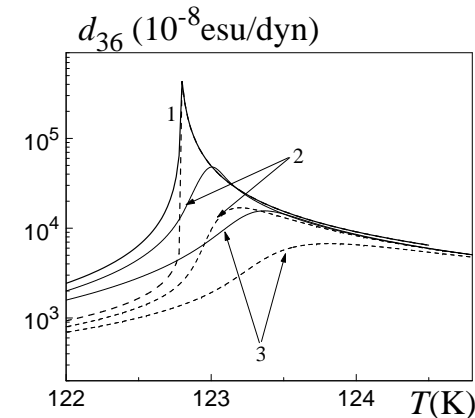


Рис. 7. Ізотермічний та адіабатичний п'єзомодуль  $d_{36}$  недейтерованого  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  як функція температури при різних значеннях електричного поля  $E_3$  (kV/cm): 1 - 0; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 4 - 5.

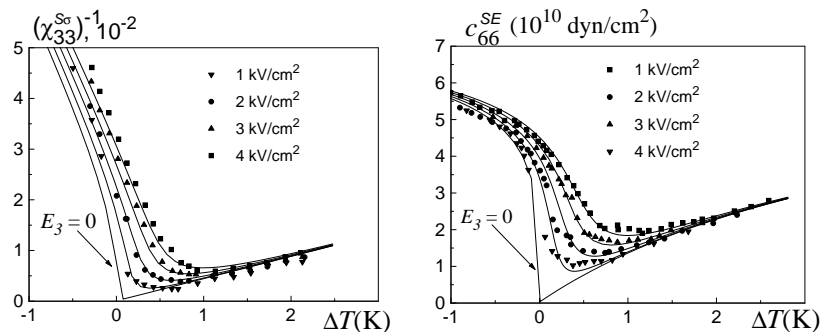


Рис. 8. Адіабатичні пружна стала  $c_{66}^{SE}$  та обернена по-здовжна статична діелектрична сприйнятливість  $\chi_{33}^{S\sigma}$  недейтерованого  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  як функції температури при різних значеннях поля  $E_3$  (kV/cm). Експериментальні точки взято з [11].

5. V.V. Gladkii and E.V. Sidnenko. // Sov. Phys. Solid State, 1973, vol. 17, p. 861.
6. M. Chabin, F.Giletta. // Ferroelectrics, 1977, vol. 15, p. 149-154.
7. A. Western, A.G. Baker, C.P. Bacon, V.H. Schmidt. // Phys. Rev. B, 1978, vol. 17, p.4461.
8. I.V. Stasyuk and I.N. Biletskii. // Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser., 1983, vol. 4, p.79.
9. I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, A.P.Moina, B.M. Lisnii. To be published in Ferroelectrics.
10. V.V. Gladkii and E.V. Sidnenko. // Sov. Phys. Solid State, 1972, vol. 13, p. 2592.
11. E.Litov, C.W.Garland. // Phys. Rev. B., 1970, vol.2, p. 4597-4602.
12. R. Blinc and B. Žekš, *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics* (Elseviers, New York, 1974).

## MOLECULAR DYNAMICS OF MAGNETIC LIQUIDS

**I.P. Omelyan<sup>1</sup>, I.M. Mryglod<sup>1</sup>, and R. Folk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute for Condensed Matter Physics, Ukrainian  
Academy of Sciences, UA-290011 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute for Theoretical Physics, University of Linz,  
A-4040 Linz, Austria*

### 1. Introduction

Computer experiment remains an important tool for the prediction and theoretical understanding of various phenomena in magnetic materials. The methods of Monte-Carlo (MC) and molecular dynamics (MD) were intensively exploited over the years for the investigation of phase diagrams, critical phenomena, scaling, and the dynamic behavior of *lattice* systems such as the Ising, the XY, and the Heisenberg model [1–3].

The necessity to extend these studies to *disordered* models of magnetic liquids was motivated by a great amount of additional physical properties arising when both spin (orientational) and liquid (translational) degrees of freedom are taken into account [4–9]. Computer experiments for such systems have been restricted to MC simulations [5,7] in which only static quantities could be calculated. *Dynamic* phenomena, in particular, spin and density relaxations, and the effects connected with the mutual influence of magnetic and liquid subsystems can be investigated in MD simulations.

Until now, there have been *no* attempts to simulate spin liquids within the MD approach. This can be explained by the absence of an MD algorithm for handling the corresponding equations of motion. The traditional numerical methods [10] for solving differential equations are unsuitable because they become highly unstable on time scales used in MD simulations. As has been well established for pure liquid systems [11,12], even standard predictor-corrector schemes are not efficient because of poor total energy conservation.

The properties of an acceptable algorithm for long-time observations of a many-body system should be: stability, accuracy, speed and ease of implementation. There exists only a small group of integrators satisfying these criteria. An important one is the velocity Verlet (VV) algorithm [13,14] which allows a high accuracy with minimal costs in terms of time-consuming force evaluations. However, the VV and other similar schemes

[11,15] were designed to simulate pure liquid dynamics. In the case of magnetic liquids the situation is more complicated since the translational positions and momenta are *coupled* with spin orientations in a characteristic way and, hence, all these dynamical variables must be considered simultaneously. This requires substantial revision of the liquid dynamic algorithms.

Recently, new algorithms have been devised for spin dynamics simulations of lattice systems [16]. They are based (like the VV integrator) on the Suzuki-Trotter (ST) decomposition method and appear to be much more efficient than predictor-corrector schemes. These algorithms are applicable to spin systems if the decomposition on two (or several) noninteracting sublattices is possible. However, they cannot be used for models with arbitrary spatial spin distributions and, therefore, not for spin liquids.

In the present study we develop the idea of using ST-like decompositions for spin liquid dynamics and derive the desired MD algorithm. This allows quantitative measurement of dynamical structure factors of a Heisenberg ferrofluid. The main result obtained (reflecting the influence of the liquid subsystem on spin dynamics) is the identification of a new propagative sound-like mode in the spectrum of collective longitudinal spin excitations.

## 2. Numerical integration of the equations of motion

Consider a classical system composed of  $N$  magnetic particles of mass  $m$ , described by the Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} + \sum_{i<j}^N \left( \varphi(r_{ij}) - J(r_{ij}) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \right). \quad (1)$$

Here  $\mathbf{r}_i$  and  $\mathbf{v}_i$  are the translational position and velocity, respectively, of particle  $i$  carrying spin  $\mathbf{s}_i$ ; the liquid potential is denoted by  $\varphi(r_{ij})$ , and  $J(r_{ij}) > 0$  is the exchange integral for a pair of spins with interparticle distance  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . The classical approach treats  $\mathbf{s}_i$  as a three-component continuous vector with a fixed length for each site  $i$  (putting for convenience  $|\mathbf{s}_i| = 1$ , so that  $J$  will be measured in energy units). Although the results presented below can easily be adapted to a larger class of Hamiltonians, we restrict ourselves to the basic model (1) which represents a typical isotropic Heisenberg ferrofluid [7,8].

In order to study the *dynamic* properties, the equations of motion

given by  $d\boldsymbol{\rho}/dt = L\boldsymbol{\rho}(t)$  must be integrated numerically, where

$$\begin{aligned} L &= \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{a}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} + [\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{s}_i] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{s}_i} \right) \\ &\equiv \sum_{i=1}^N (L_{\mathbf{r}_i} + L_{\mathbf{v}_i} + L_{\mathbf{s}_i}) \equiv L_{\mathbf{r}} + L_{\mathbf{v}} + L_{\mathbf{s}}, \end{aligned} \quad (2)$$

is the Liouville operator; i.e.,  $L\boldsymbol{\rho} = [\boldsymbol{\rho}, H]$  with  $[\cdot, \cdot]$  being the Poisson bracket;  $\boldsymbol{\rho} \equiv \{\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, \mathbf{s}_i\}$  denotes the full set of dynamical variables;  $\mathbf{a}_i = \mathbf{f}_i/m$  and  $\boldsymbol{\omega}_i = -\mathbf{g}_i/\hbar$  are the acceleration and local Larmor frequency, respectively,  $\mathbf{f}_i = -\sum_{j(j \neq i)} (d\varphi(r_{ij})/dr_{ij} - dJ(r_{ij})/dr_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  is the force and  $\mathbf{g}_i = \sum_{j(j \neq i)} J(r_{ij}) \mathbf{s}_j$  the internal magnetic field. Note that the components  $L_{\mathbf{r}}$ ,  $L_{\mathbf{v}}$  and  $L_{\mathbf{s}}$  act only on position, velocity and spin, respectively, and the quantum Poisson bracket was used to obtain  $L_{\mathbf{s}}$  [8,16].

The desired solutions can be cast in the form  $\boldsymbol{\rho}(t+h) = e^{Lh} \boldsymbol{\rho}(t) = e^{(L_{\mathbf{r}}+L_{\mathbf{v}}+L_{\mathbf{s}})h} \boldsymbol{\rho}(t)$ , where  $h$  is the time step. Since the exponential propagator  $e^{Lh}$  cannot be evaluated exactly, one introduces some approximations which take advantage of the smallness of  $h$ . Assuming for the moment that the spin variables are frozen, i.e. setting  $L_{\mathbf{s}} \rightarrow 0$ , we come to the usual (liquid-like) equations of motion. They can be solved in a quite efficient way using the second-order VV integrator [13,14] which is based on the ST formula  $e^{(L_{\mathbf{r}}+L_{\mathbf{v}})h} = e^{L_{\mathbf{v}}h/2} e^{L_{\mathbf{r}}h} e^{L_{\mathbf{v}}h/2} + \mathcal{O}(h^3)$ . Taking into account the fact that this formula is valid for arbitrary two operators and unfreezing now the spin variables, we obtain immediately:  $e^{(L_{\mathbf{r}}+L_{\mathbf{v}}+L_{\mathbf{s}})h} = e^{L_{\mathbf{v}}h/2} e^{(L_{\mathbf{r}}+L_{\mathbf{s}})h} e^{L_{\mathbf{v}}h/2} + \mathcal{O}(h^3)$ , where the sum  $L_{\mathbf{r}} + L_{\mathbf{s}}$  was treated as one operator. The spin-position subpropagator can further be decomposed in a similar way,  $e^{(L_{\mathbf{r}}+L_{\mathbf{s}})h} = e^{L_{\mathbf{r}}h/2} e^{L_{\mathbf{s}}h} e^{L_{\mathbf{r}}h/2} + \mathcal{O}(h^3)$ , resulting in a full propagation of the form

$$\boldsymbol{\rho}(t+h) = e^{L_{\mathbf{v}}\frac{h}{2}} e^{L_{\mathbf{r}}\frac{h}{2}} e^{L_{\mathbf{s}}h} e^{L_{\mathbf{r}}\frac{h}{2}} e^{L_{\mathbf{v}}\frac{h}{2}} \boldsymbol{\rho}(t) + \mathcal{O}(h^3). \quad (3)$$

Note that other decompositions are also possible, but then the local fields  $\mathbf{g}_i$  and/or forces  $\mathbf{f}_i$  have to be updated (the most time-consuming operations) more frequently, which reduces the efficiency of the computations.

The main idea of the decompositions is to obtain subpropagators which can be evaluated *analytically*. It can be shown [14] that the position  $e^{L_{\mathbf{r}}\tau} = \prod_i e^{L_{\mathbf{r}_i}\tau}$  and velocity  $e^{L_{\mathbf{v}}\tau} = \prod_i e^{L_{\mathbf{v}_i}\tau}$  propagations represent shift operators, namely,  $e^{L_{\mathbf{r}_i}\tau} \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i\tau$  and  $e^{L_{\mathbf{v}_i}\tau} \mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \mathbf{a}_i\tau$ , where the equalities  $L_{\mathbf{r}_i} L_{\mathbf{r}_j} = L_{\mathbf{r}_j} L_{\mathbf{r}_i}$ ,  $L_{\mathbf{v}_i} L_{\mathbf{v}_j} = L_{\mathbf{v}_j} L_{\mathbf{v}_i}$  have been used. Since the components  $L_{\mathbf{r}}$  and  $L_{\mathbf{v}}$  (as well as  $L_{\mathbf{s}}$ ) do not commute, such

shifts must be performed in a rigorous order (as specified by Eq. (3)) and applied to the current values of  $\mathbf{r}_i$  and  $\mathbf{v}_i$  within the time step.

The spin subdynamics is described in Eq. (3) by the exponential operator  $e^{L_s h}$ . This operator has no simple explicit form, given that the Larmor frequency  $\omega_i$  for each particle depends in general on the orientations of all other spins of the system. In other words, it is itself time dependent and is, therefore, not known *a priori*. The explicit solution, nevertheless, may be found as follows. Since all the partial components  $L_{\mathbf{s}_i}$  do not commute each other, it is quite natural to find an ST-like decomposition for the whole set ( $i = 1, \dots, N$ ) of these noncommutative operators. Consecutively ( $k = 1, \dots, N - 1$ ) dividing the subsets ( $i = k, \dots, N$ ) into groups composed of only two operators ( $L_{\mathbf{s}_k}$  and  $\sum_{j=k+1}^N L_{\mathbf{s}_j}$ ) and using the usual ST formula for them, one obtains

$$e^{L_s h} = e^{L_{\mathbf{s}_1} \frac{h}{2}} \dots e^{L_{\mathbf{s}_{N-1}} \frac{h}{2}} e^{L_{\mathbf{s}_N} h} e^{L_{\mathbf{s}_{N-1}} \frac{h}{2}} \dots e^{L_{\mathbf{s}_1} \frac{h}{2}}. \quad (4)$$

Eq. (4) constitutes an ST analog for arbitrary number of operators and it is accurate to the same order  $\mathcal{O}(h^3)$  as the terms already truncated. Again, other  $\mathcal{O}(h^3)$  decompositions may be introduced. However, only Eq. (4) will lead to a scheme with *minimal* number of local field recalculations.

The problem is now considerably simplified because, according to Eq. (4), each current value of  $\mathbf{s}_i$  is updated spin by spin at a fixed instantaneous Larmor frequency  $\omega_i$ , and this case allows analytical solutions. The result is:  $e^{L_{\mathbf{s}_i} \tau} \mathbf{s}_i(t) = \mathbf{D}_i(t, \tau) \mathbf{s}_i(t)$ , where  $\mathbf{D}_i(t, \tau) = \mathbf{I} + \mathbf{W}_i \sin(\omega_i \tau) + \mathbf{W}_i^2 (1 - \cos(\omega_i \tau))$  denotes an orthonormal ( $\mathbf{D} \mathbf{D}^+ = \mathbf{I}$ ) matrix (which rotates around axis  $\omega_i$  on angle  $\omega_i \tau$ ) and  $\mathbf{W}_i = \mathbf{W}(\hat{\omega}_i)$  is a skewsymmetric matrix ( $\mathbf{W}_{\alpha\beta} = -\mathbf{W}_{\beta\alpha}$ ), with  $\mathbf{W}_{XY} = -\hat{\omega}_Z$ ,  $\mathbf{W}_{XZ} = \hat{\omega}_Y$ ,  $\mathbf{W}_{YZ} = -\hat{\omega}_X$  and  $\hat{\omega} = \omega/\omega$ . Since the decompositions used are correct within an uncertainty of order  $\mathcal{O}(h^3)$ , the trigonometric functions can be replaced by their rational counterparts,  $\cos \xi = (1 - \xi^2/4)/(1 + \xi^2/4) + \mathcal{O}(\xi^3)$  and  $\sin \xi = \xi/(1 + \xi^2/4) + \mathcal{O}(\xi^3)$ , which maintain the orthonormality of  $\mathbf{D}$ . Then the spin rotation reduces to

$$e^{L_{\mathbf{s}_i} \tau} \mathbf{s}_i(t) = \left( \mathbf{s}_i(t) + [\omega_i \times \mathbf{s}_i(t)] \tau + \frac{\tau^2}{2} (\omega_i (\omega_i \cdot \mathbf{s}_i(t)) - \frac{1}{2} (\omega_i \cdot \omega_i) \mathbf{s}_i(t)) \right) / \left( 1 + \left( \frac{\omega_i \tau}{2} \right)^2 \right). \quad (5)$$

This completes the new algorithm.

We note that our basic equations of motion are time-reversible and exact solutions behave symplectically. As can be shown, the algorithm

derived reproduces these features, even though the trajectories are generated with a limited accuracy. Indeed, the initial propagator was decomposed (Eqs. (3) and (4)) into subparts symmetrically, and, as a consequence, the final expressions for  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$  and  $\mathbf{s}_i$  will be invariant with respect to the transformation  $h \rightarrow -h$ . Furthermore, simple shifts (applied separately in position and velocity space) do not change the phase volume. These properties are very important for our purpose because, as is now well established [11,14], the stability of an algorithm normally follows from its time reversibility and symplecticity. Another property of the algorithm is its exact conservation of spin lengths (rotations given by Eq. (5) do not change the norm of vectors). This is crucial as well, since the condition  $|\mathbf{s}_i| = \text{const}$  is of major importance in the definition of the model. Symmetries of the Hamiltonian (1) impose also conservation laws on the total momentum  $\mathbf{P} = m \sum_i \mathbf{v}_i$ , total spin  $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$  and total energy  $E \equiv H$ . These three integrals of motion cannot be conserved perfectly at the same time within any approximate scheme (exact conservation can be achieved only for some of the integrals). This a typical situation in MD simulations.

### 3. Applications to a Heisenberg ferrofluid

In our MD study of the Heisenberg ferrofluid, a magnetic interaction via the Yukawa function  $J(r) = \epsilon \frac{\sigma}{r} \exp[(\sigma - r)/\sigma]$  [7] and a soft-core liquid potential [11],  $\varphi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + \epsilon$  at  $r < 2^{1/6}\sigma$  and  $\varphi(r) = 0$  at  $r \geq 2^{1/6}\sigma$  (where  $\epsilon$  and  $\epsilon$  describe the intensities of spin and core interactions, respectively) have been used. The function  $J(r)$  was truncated at  $R = 2.5\sigma$  and shifted to be zero at the truncation point (to avoid force singularities). The simulations were carried out for  $N = 1000$  particles (employing periodic boundary conditions) at a reduced density  $n^* = \frac{N}{V}\sigma^3 = 0.6$ , a reduced temperature  $T^* = k_B T/\epsilon = 1.5 < T_c^*$  (where  $T_c^* \approx 2.06$  is the critical temperature of the system [17]), a reduced core intensity  $\epsilon/\epsilon = 1$ , and a *dynamical coupling parameter*  $d = \sigma(m\epsilon)^{1/2}/\hbar = 2$ . This parameter presents, in fact, the ratio  $\tau_{tr}/\tau_s$ , where  $\tau_{tr} = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$  and  $\tau_s = \hbar/\epsilon$  are the characteristic time intervals of varying translational and spin variables, respectively. Since we are investigating a *ferrophase* and dealing with a *microcanonical* (NVES) ensemble, a non-zero magnetization of the system must be specified additionally. This quantity was taken from our single MC simulation [17],  $\langle \mathbf{S} \rangle_0/N = 0.6536 \pm 0.0001$ , where  $\langle \cdot \rangle_0$  denotes the canonical averaging.

All test runs were started from an identical well equilibrated configuration. The recalculation of local magnetic fields (during spin sub-

dynamics (4)) took approximately the same processor time as that of translational forces, spending in total 0.5 sec per step on the Origin 2000 workstation. It is worth emphasizing that contrary to pure spin dynamics [16] (when auxiliary MC cycles are invoked to generate equilibrium configurations as initial conditions for the equations of motion), the equilibration of our system can be performed within NVES MD simulations exclusively (at the specified value for  $\mathbf{S} \equiv \langle \mathbf{S} \rangle_0$ ). This is possible because of the *energy exchange* between the spin and liquid subsystems.

The MD results for the total energy  $E^* = E/\epsilon$  (subsets (a)–(d)) and the total spin  $S$  (subsets (e)–(h)) as functions of the length of the simulations are presented in Fig. 1. Four time steps, namely,  $h^* = h/\tau_r = 0.00125, 0.0025, 0.005$  and  $0.01$ , were used to integrate the equations of motion within our approach (Eqs. (3)–(5), solid curves of Fig. 1). These results are compared with those obtained by us using the well established Adams-Bashforth-Moulton (ABM) predictor-corrector scheme [10] of fourth-order (dashed curves in subsets (a) and (b)). As can be seen from Fig. 1 (a), the ABM integrator fulfills energy conservation up to a similar accuracy as our algorithm at the smallest time step  $h^* = 0.00125$ . However, for larger step sizes (see Fig. 1 (b)) the ABM scheme is unstable and, thus, cannot be used. Note that very small step sizes are impractical because then too much time-consuming force and field evaluations have to be done during the typical observation times. Moreover, the ABM scheme is neither reversible nor symplectic and it turns out to be about twice as slow even if one iteration only is applied within the corrector procedure.

No systematic drift in  $E(t)$  and  $S(t)$  was observed within our algorithm at time steps up to  $h^* = 0.01$  over a length of  $t/h = 100\,000$ . The precision of the algorithm was measured in terms of the ratio  $\Gamma_E = (\langle (E(t) - E(0))^2 \rangle / \langle (U(t) - U(0))^2 \rangle)^{1/2}$  of total and potential ( $U$ ) energy fluctuations. Taking into account that for our system  $\langle (U(t) - U(0))^2 \rangle^{1/2} \approx 0.0335$ , we have obtained:  $\Gamma_E \approx 0.12\%$ ,  $0.28\%$ ,  $0.98\%$  and  $7.7\%$  for the time steps  $h^* = 0.00125, 0.0025, 0.005$  and  $0.01$ , respectively. In order to reproduce properly the features of microcanonical ensembles the ratio  $\Gamma_E$  should not exceed one or two per cent. As we can see, time steps of  $h^* < 0.01$  satisfy this requirement and, thus, can be used for precise calculations. The case  $h^* \sim 0.01$  may also be acceptable if precision is not of great importance, for example, in hybrid MC simulations [18] (where only the time reversibility is required to satisfy detailed balance).

Note that the decomposition and ABM methods conserve the total momentum  $\mathbf{P}$  to within machine accuracy. The reason is that all

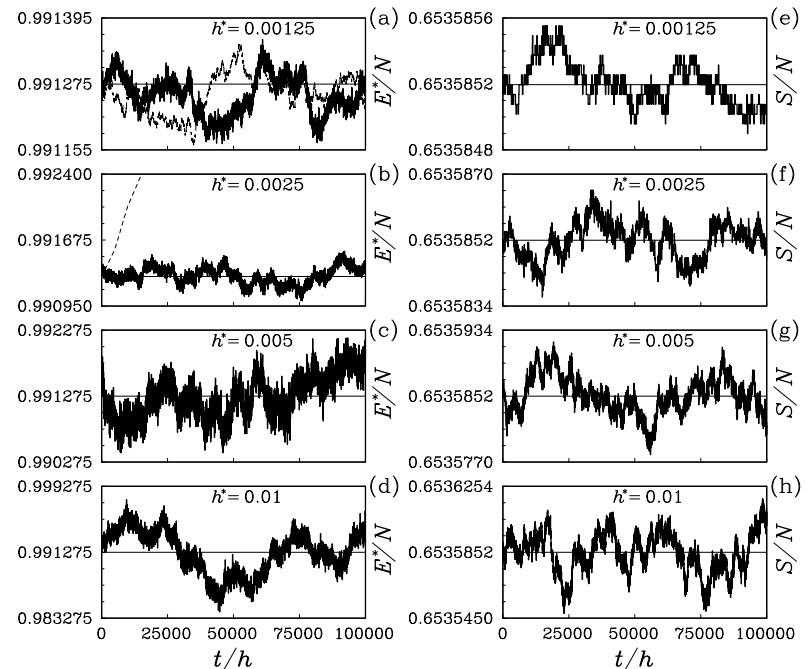


Figure 1. Reduced total energy  $E^*/N$  (subsets (a)–(d)) and magnetization  $S/N$  ((e)–(h)) per spin as functions of the length  $t/h$  of the simulations performed on a Heisenberg ferrofluid within the decomposition (solid curves) and predictor-corrector (dashed curves in (a) and (b)) algorithms at four fixed time steps:  $h^* = 0.00125$  ((a), (e));  $0.0025$  ((b), (f));  $0.005$  ((c), (g)); and  $0.01$  ((d), (h)). The initial levels  $E^*(0)/N$  and  $S(0)/N$  are plotted by the horizontal thin lines.

velocities are updated simultaneously and the interparticle forces are evaluated exploiting Newton's third law. For similar reasons, the ABM integration maintains the total magnetization  $\mathbf{S}$  (but it does not conserve individual spin lengths). During our decomposed integration, the magnetization is not conserved exactly. However, the fluctuations appear to be very small (see Fig. 1 (e)–(h)) and lead to the values  $\langle (\mathbf{S}(t) - \mathbf{S}(0))^2 \rangle^{1/2} / N \approx 10^{-7}, 5 \cdot 10^{-7}, 2 \cdot 10^{-6}$  and  $10^{-5}$  at  $h^* = 0.00125, 0.0025, 0.005$  and  $0.01$ , respectively.

Finally, the spectra  $F(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k, t) e^{-i\omega t} dt$  of the spin-spin  $F_{ss}^{L,T}(k, \omega) = \langle \sum_{i,j} \mathbf{s}_i^{L,T}(0) \cdot \mathbf{s}_j^{L,T}(t) n_{ij}(\mathbf{k}, t) \rangle$ , density-density  $F_{nn}(k, \omega) = \langle \sum_{i,j} n_{ij}(\mathbf{k}, t) \rangle$  and spin-density  $F_{sn}^L(k, \omega) = \langle \sum_{i,j} \mathbf{s}_i^L(0) n_{ij}(\mathbf{k}, t) \rangle$  time correlation functions are shown in Fig. 2. The superscripts (L) and (T) refer to the longitudinal and transverse components of  $\mathbf{s}_i$  with respect to the vector  $\mathbf{S}$ , and  $n_{ij}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t))}$ . These spectra were obtained within our decomposition integration at  $h^* = 0.005$ , and the microcanonical averaging  $\langle \cdot \rangle$  was taken over 100 000 steps for each of 10 independent runs. A dimensionless representation has been used for  $F^*(k, \omega) = F(k, \omega) / \tau_{tr}$  with  $\omega^* = \omega \tau_{tr}$ ,  $k^* = k / k_{\min}$  and  $k_{\min} = 2\pi / V^{1/3}$ .

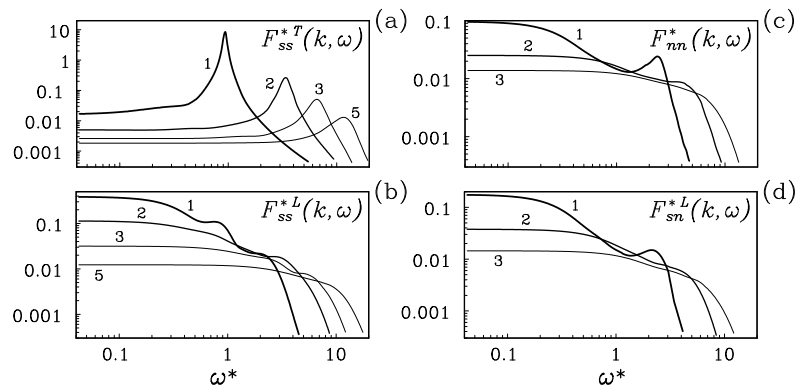


Figure 2. Transverse (a) and longitudinal (b) spin-spin, density-density (c), and spin-density (d) dynamic structure factors for a Heisenberg ferromagnet as functions of frequency  $\omega^*$ . The curves corresponding to the wavevectors  $k^* = 1, 2, 3$ , and  $5$  are marked by "1", "2", "3", and "5", respectively.

One peak can be identified for the function  $F_{ss}^T(k, \omega)$  at each wavevector  $k$ . This peak is very sharp at small  $k$  and shifts to the right with in-

creasing  $k$ . Such a quasiparticle behavior should be associated with the existence of *transverse spin waves* in the spin liquid. Up to three maxima were observed for the component  $F_{ss}^L(k, \omega)$ . While the first maximum at  $\omega = 0$  corresponds to pure diffusive relaxation processes, the position of the second peak coincides with that of the transverse spin wave peak, indicating the possibility of propagating *longitudinal spin waves* as well which, however, are damped much more strongly. The origin of the third maximum in  $F_{ss}^L(k, \omega)$  can be explained by the direct influence of the liquid subsystem on the spin subsystem, because its position coincides with a peak position in  $F_{nn}(k, \omega)$ . This last peak should be associated with a propagative *sound mode*, which is well established for liquid systems [19], whereas a maximum of  $F_{nn}(k, \omega)$  at  $\omega = 0$  represents the well-known diffusive *heat mode*. The function  $F_{sn}^L(k, \omega)$  behaves similarly to  $F_{nn}(k, \omega)$ . In general the results obtained are in good agreement with the predictions of Ref. [9]. The additional possibility of longitudinal spin wave propagation in magnetic liquids at sound frequency can be considered as a new effect which has yet to be quantitatively described in theory and observed experimentally.

## 4. Conclusion

In conclusion, we list the chief advantages of the new algorithm over existing numerical schemes: (i) time-reversibility and symplecticity, (ii) explicitness (no iteration); (iii) exact conservation of spin lengths, (iv) much more accuracy in total energy conservation. Moreover, its excellent stability (allowing applications with much larger time steps) may lead to a substantial improvement in the speed of MD simulations for magnetic liquids. It can also be used for lattices (then only Eqs. (4) and (5) must be employed) with arbitrary structures. These and related problems will be considered in a separate publication.

## 5. Acknowledgements

Part of this work was supported by the Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung under Project No. P12422-TPH.

## References

1. H.G. Evertz and D.P. Landau, Phys. Rev. B **54**, 12302 (1996).
2. A. Bunker, K. Chen, and D.P. Landau, Phys. Rev. B **54**, 9259 (1996).
3. D.P. Landau and M. Krech, J. Phys. Cond. Mat. **11**, R179 (1999).

4. K. Handrich and S. Kobe, *Amorphe Ferro- und Ferrimagnetika* (Akademika-Verlag, Berlin, 1980).
5. E. Lomba, J.J. Weis, N.G. Almarza, F. Bresme, and G. Stell, *Phys. Rev. E* **49**, 5169 (1994).
6. J.M. Tavares, M.M.T. Gama, P.I.C. Teixeira, J.J. Weis, and M.J.P. Nijmeijer, *Phys. Rev. E* **52**, 1915 (1995).
7. M.J.P. Nijmeijer, J.J. Weis, *Phys. Rev. E* **53**, 591 (1996).
8. I.M. Mryglod, M.V. Tokarchuk, and R. Folk, *Physica A* **220**, 325 (1995).
9. I. Mryglod, R. Folk, S. Dubyk, and Yu. Rudavskii, *Physica A* **277**, 389 (2000).
10. R.L. Burden and J.D. Faires, *Numerical Analysis*, 5th ed. (PWS Publishing, Boston, 1993).
11. M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, 1987).
12. I.P. Omelyan, *Phys. Rev. E* **58**, 1169 (1998).
13. W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
14. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications* (Academic Press, New York, 1996).
15. M. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna, *J. Chem. Phys.* **97**, 1990 (1992).
16. M. Krech, A. Bunker, and D.P. Landau, *Comput. Phys. Commun.* **111**, 1 (1998).
17. R. Folk, I.M. Mryglod, and I.P. Omelyan [unpublished].
18. S. Duane, A.D. Kennedy, B.J. Pendleton, and D. Roweth, *Phys. Lett. B* **195**, 216 (1987).
19. I.M. Mryglod and I.P. Omelyan, *Mol. Phys.* **91**, 1005 (1997).



Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

ІЗИНГІВСЬКІ ЧИТАННЯ–2000 (Львів, 24 травня 2000 р.)

Роботу отримано 16 жовтня 2000 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром ІФКС НАН України

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені