

УДК 536.24

А.Л. Цыкало

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.**3. СЛОЖНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИЗОТРОПНЫЕ ДИСПЕРСИОННЫЕ СРЕДЫ**

Рассмотрена методика реализации метода молекулярной динамики (ММД) применительно к сложномолекулярным изотропным дисперсионным средам. Особое внимание уделено системам удлинённых молекул, а также системам плоских (дискотических) молекул в связи с их широким практическим применением (углеводороды, хладагенты, теплоносители и т. п.), а также в связи со способностью подобных систем при определенных условиях (температура, плотность, воздействие внешних полей и т. п.) образовывать анизотропные среды, жидкие кристаллы. Подробно рассмотрены параазоксианизол (ПАА), метоксибензильденбутиланилин (МББА), бензо-гекса-п-алканоаты (БГА) и другие системы с аналогичным молекулярным строением. Именно такого рода системы вызывают особый интерес с учетом и их специфических свойств и возможных новых эффектов в них, например, связанных с переходами изотропной жидкости – жидкий кристалл – твердое, в частности, в коллоидных растворах и в нанофлюидах.

Ключевые слова: Дисперсные системы - Молекулярные взаимодействия - Молекулярные модели - Удлиненные и сплюснутые молекулы - Структура, физико-химические свойства - Параазоксианизол (ПАА) - Метоксибензильденбутиланилин (МББА) - Бензогекса-п-алканоаты (БГА) - Изотропная жидкость - Жидкие кристаллы

А.Л. Цыкало

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039

МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.**3. СКЛАДНОМОЛЕКУЛЯРНІ ІЗОТРОПНІ ДИСПЕРСІЙНІ СЕРЕДОВИЩА**

Розглянуто методику реалізації методу молекулярної динаміки (ММД) стосовно складно-молекулярних ізотропних дисперсійних середовищ. Особливу увагу надано системам подовжених молекул, а також системам плоских (дискотичних) молекул у зв'язку з їх широким практичним застосуванням (вуглеводні, холодоагенти, теплоносії тощо), а також у зв'язку зі здатністю подібних систем за певних умов (температура, щільність, вплив зовнішніх полів тощо) утворювати анізотропні середовища, рідкі кристали. Докладно розглянуто параазоксіанізол (ПАА), метоксибензил-денбутилнілілін (МББА), бензо-гекса-п-алканоати (БГА) та інші системи з аналогічною молекулярною будовою. Саме такого роду системи викликають особливий інтерес з урахуванням і їх специфічних властивостей і можливих нових ефектів в них, наприклад, пов'язаних з переходами ізотропна рідина - рідкий кристал - тверде, зокрема, в колоїдних розчинах і в нанофлюїдах.

Ключові слова: Дисперсні системи – Молекулярні взаємодії – Молекулярні моделі – Подовжені і сплюснуті молекули – Структура, фізико-хімічні властивості – Параазоксіанізол (ПАА) – Метоксибензильденбутиланилін (МББА) – Бензогекса-п-алканоати (БГА) – Изотропна рідина – Рідкі кристали

A.L. Tsikalo

Odessa national academy of food technologies, Kanatnaya str., 112, Odessa, 65039

MOLECULAR DYNAMICS OF DISPERSE SYSTEMS.**3. DISPERSION ISOTROPIC COMPLICATED MOLECULAR ENVIRONMENTS**

The molecular dynamics method (MMD) implementation in the context of the complicated molecular isotropic dispersive environments is considered. Particular attention is paid to elongated molecules, as well as systems of flat (discotic) molecules due to their wide practical application (hydrocarbon, refrigerants, coolants, etc.), and also due to the ability of the systems under certain conditions (temperature, density, external fields) to form liquid crystals, anisotropic environments. P-azoxyanisole (PAA), N-(p-methoxybenzylidene)-p-n-butylaniline (MBBA), Benzenehexa-n-alkanoates (BHA) and other systems with a similar molecular structure are discussed in detail. Such systems are of particular interest considering their specific properties and possible

new effects associated with a transition from isotropic liquid to liquid crystal and solid, in particular colloidal solutions and nanofluids.

Keywords: *Dispersion systems - Molecular interactions - Molecular models – Elongated and flat (discotic) molecules - Structure, physical and chemical properties - P-azoxyanisole (PAA) - N-(p-methoxybenzylidene) - p-n-butylaniline (MBBA) - Benzene-hexa-n-alkanoates (BHA)*

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди широкого круга дисперсионных сред (к которым можно отнести как простые системы одно-, двух-, трехатомных молекул, так и сложномолекулярные системы, в том числе, органические соединения) именно последние представляют, по-видимому, наибольший интерес по ряду важных причин. Во-первых, среди них – очень важные в практическом отношении соединения (углеводородные топлива, смазочные вещества, хладагенты и т.п.). Во-вторых, к веществам подобного рода относятся многие биологические вещества и растворы, роль которых для биологической и медицинской практики пока ещё трудно охарактеризовать. В-третьих, и это ещё более важно, такие вещества нередко проявляют способность к надмолекулярной организации разного типа (наиболее известной и изученной является ориентационная упорядоченность, приводящая к возникновению анизотропии), например, под воздействием различных физических полей (электрического, магнитного, электромагнитного, энергетического поля твёрдой подложки, стенки и т. п.). Поэтому, в случае введения дисперсионной фазы в соответствующую дисперсионную систему, можно ожидать появления новых эффектов и явлений, интересных, в частности, для физики и физической химии жидкого состояния, когда решения статистической задачи поведения большого числа взаимодействующих частиц представляется наиболее сложным.

Одним из наиболее эффективных подходов для предсказания и предварительного изучения подобных эффектов и явлений является метод молекулярной динамики, позволяющий исследовать как надмолекулярную структуру, так и равновесные (термодинамические) и переносные (транспортные, кинетические) свойства жидкостей, растворов, кристаллов, плотных газов.

В настоящей работе, являющейся продолжением работ автора, рассматриваются основы методики моделирования сложномолекулярных дисперсионных сред и некоторые результаты, полученные методом молекулярно-динамических экспериментов на этой основе.

II МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ И ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

При осуществлении молекулярно-динамических экспериментов важную роль играют используемые потенциалы межмолекулярного

взаимодействия. Надежность результатов молекулярно-динамического моделирования во многом зависит от того, насколько адекватно выбранные потенциалы взаимодействия отвечают действительному характеру и особенностям взаимодействия частиц (атомов, молекул), составляющих рассматриваемую систему.

По понятным причинам упомянутые потенциалы взаимодействия в случае молекул сложной (несферической) формы определяются, в основном, двумя факторами:

- формой взаимодействующих молекул,
- характером вращения этих молекул.

Как было сказано выше, нас в данной работе интересовали сложномолекулярные плотные среды, которые могут проявлять не только изотропные свойства (рис. 2.1), но и (при определенных условиях) могут демонстрировать анизотропию (рис.2.2).

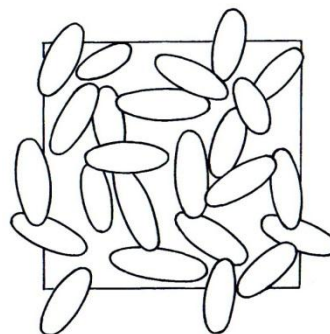


Рисунок 2.1 – Мгновенная структура изотропной двумерной жидкости, состоящей из эллипсоидных молекул (по результатам молекулярно-динамического моделирования [1]).

Среди таких условий - влияние ограничивающих стенок или посторонних включений, температурные эффекты, воздействие физических полей – электрического, магнитного, электромагнитного и т. п. Анизотропные свойства могут проявляться локально (например, в пристенных слоях) или по всему образцу (например, в случае жидкокристаллической системы). Вместе с тем определенное значение имеет также характер вращения молекулы вокруг её длинной оси (молекулы вытянутой, удлинённой формы) или вокруг её короткой оси (дискообразные, сплюснутые молекулы).

В связи с такой постановкой задачи в настоящей работе использовалась эллипсоидальная модель, способная охватить класс как молекул вытянутой (удлинённой) формы, так и класс сплюснутых (дискообразных) молекул. Некоторые примеры подобных моделей представлены на рисунках 2.3-2.5.

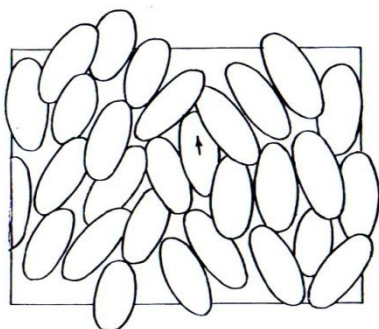


Рисунок 2.2 – Структура двумерной анизотропной жидкости (нематический жидкий кристалл) эллипсоидных молекул по данным молекулярно-динамического эксперимента [1]. Стрелка указывает направление преимущественной ориентации частиц (директор).

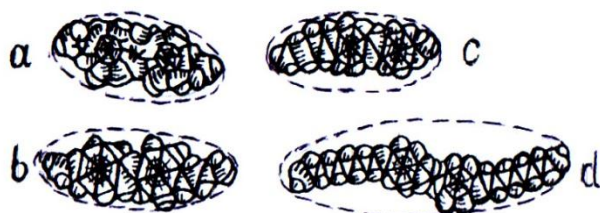


Рисунок 2.3 – Некоторые модели вытянутых молекул: а – параазоксианизол (ПАА); б – (р-метоксибензильден); с – этил-р-анизоламиноциннамат (ЕААС); д – р-нонилоксибензойная кислота. Пунктир – вытянутые эллипсоиды вращения вокруг длинных (продольных) осей молекул.

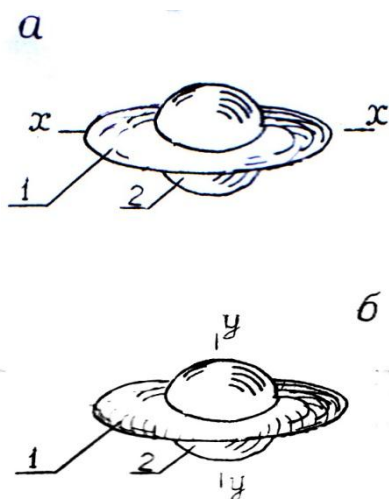


Рисунок 2.4 – а) Молекулярно-динамическая модель удлиненной молекулы с характерной центральной частью: 1 – вытянутый эллипсоид вращения вокруг горизонтальной (длинной) оси x-x; 2 – центральная сферическая или эллипсоидальная часть молекулы; б) Молекулярно-динамическая модель сплюснутой дискообразной молекулы с характерной центральной частью: 1 – сплюснутый эллипсоид вращения вокруг вертикальной (короткой) оси у-у; 2 – центральная сферическая или эллипсоидальная часть молекулы.

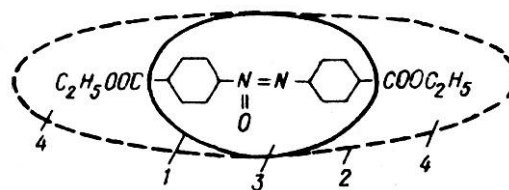


Рисунок 2.5 – Молекулярно-динамическая модель молекулы этилового спирта п-азоксибензойной кислоты: 1 – внутренний эллипсоид; 2 – внешний эллипсоид; 3 – центральная часть молекулы; 4 – её «концевые цепи».

Однако, в ряде случаев использовались более сложные модели, которые условно можно назвать моделями типа «молекула в молекуле» или «эллипсоид в эллипсоиде». При этом внутренний элемент модели может представлять собой группу атомов и отражать влияние центра отталкивания (на малых расстояниях) и центра притяжения (на расстояниях средних и больших). Особенности такого рода молекулярных моделей поясняют рис. 2.4-2.6.

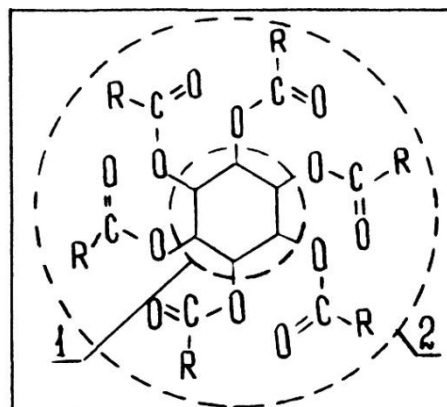


Рисунок 2.6 – Структура дискообразной молекулы (вид в плане с характерной центральной частью) (R от n-C₅H₁₁ до n-C₈H₁₇): 1 – центральная часть; 2 – внешний эллипсоид вращения вокруг центральной короткой оси.

С учетом вышеизложенного в настоящей работе использовались такие потенциалы межмолекулярного взаимодействия:

$$\Phi_{i-j} = 4\epsilon_0 \epsilon_1 (u_i, u_j) \sigma^{-n} (u_i, u_j, r) \left[\sigma_0 \sigma_1 (u_i, u_j, r') / r \right]^{12} - 4\epsilon_0 \epsilon_2 (u_i, u_j) \sigma^{-n} (u_i, u_j, r') \left[\sigma_0 \sigma_2 (u_i, u_j, r') / r \right]^6 - 4\epsilon_0 \mu (u_i, u_j, r') (u_i, u_j) \left[\sigma_0 / r \right]^7, \quad (2.1)$$

где r – расстояние между центрами масс частиц, u_i и u_j – единичные векторы, направленные вдоль осей эллипсоидов; r' – единичный вектор, направленный вдоль линии, соединяющей центры молекул, ϵ_0 – энергетический параметр потенциа-

ла; σ_0 – масштабный параметр потенциала, соответствующий длине малой оси вытянутого эллипсоида вращения; n – параметр, выбираемый из условия соответствия результатам теоретических или полуэмпирических расчетов потенциала (например, по результатам расчета согласно теории Лифшица–Мак-Лахлана [2]) или данным специальных физических экспериментов. В простейшем случае $n=1$. Функции $\varepsilon(u_i, u_j)$ и $\sigma(u_i, u_j, r')$ имеют вид, предложенный Берне и Пехукасом [3]:

$$\varepsilon(u_i, u_j) = [1 - \chi^2 (u_i \cdot u_j)^2]^{-1/2}, \quad (2.2)$$

$$\sigma(u_i, u_j, r') = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \chi \left[\frac{(r' \cdot u_i + r' \cdot u_j)^2}{1 + \chi(u_i \cdot u_j)} + \frac{(r' \cdot u_i - r' \cdot u_j)^2}{1 - \chi(u_i \cdot u_j)} \right] \right\}^{-1/2} \quad (2.3)$$

где χ – параметр анизотропии молекул:

$$\chi = \left[\left(\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \right)^2 - 1 \right] / \left[\left(\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \right)^2 + 1 \right]. \quad (2.4)$$

Здесь σ_{\parallel} и σ_{\perp} – длины осей молекулы в продольном и поперечном направлениях (при этом для удлинённых эллипсоидов вращения $\sigma_{\perp} = \sigma_0$).

Отметим, что такой же вид функциональных зависимостей $\varepsilon(u_i, u_j)$ и $\sigma(u_i, u_j)$ в виде (2.2) и (2.3) может быть использован не только применительно к потенциалу (2.1), но и при других его формах. Например, для качественных исследований (например, при исследовании возможности перехода в анизотропную фазу) может быть применен гауссовский потенциал отталкивания [3]:

$$\Phi_{ij} = \varepsilon_0 \varepsilon(u_i, u_j) \exp \left\{ - \frac{r^2}{\sigma_0 \sigma(u_i, u_j, r')^2} \right\}. \quad (2.5)$$

Однако этот потенциал, не учитывающий энергию дисперсионного притяжения по понятным причинам менее точен, чем потенциал (2.1). Поэтому основные вычисления в настоящей работе производились с использованием потенциала (2.1).

Два первых слагаемых потенциала (2.1) учитывают основные силы взаимодействия молекул – анизотропные силы отталкивания и дисперсионного притяжения. Ранее было нами показано, что учет этих видов взаимодействия при $\sigma_1 = \sigma_2$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ позволяет успешно моделировать не только изотропные состояния, но и анизотропные фазы (в частности, жидкокристаллические системы – нематические жидкие кристаллы, НЖК) [1]. Так, на рис. 2.7 приведены зависимости энергии взаимодействия для некоторых характерных взаимных ориентаций молекул – удлинённых эллипсоидов вращения и показано сравнение с результатами расчетов по теории Лифшица–Мак-Лахлана взаимодействия эллипсоидальных молекул [4].

Полагая в (2.1) $\sigma_1 \neq \sigma_2$ и $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ можно успешно моделировать также анизотропные системы смектического типа – смектические жидкие кристаллы (СЖК). В этом случае используется модель «молекула в молекуле»: предполагается, что в каждом из больших вытянутых эллипсоидов помещен меньший эллипсоид (или сфера). Большие эллипсоиды взаимодействуют друг с другом по закону степенного отталкивания (при этом потенциал (2.1) учитывает сравнительно «мягкое» отталкивание концевых цепей молекул смектиков и более «жесткое» отталкивание центральных частей этих молекул). Меньшие эллипсоиды (сферы) притягиваются друг к другу (второе слагаемое потенциала учитывает дисперсионное притяжение бензольных колец центральных частей молекул) (рис. 2.6). Последний член правой части (2.1) описывает диполь-квадрупольное взаимодействие, причем параметр μ характеризует относительную величину этого взаимодействия и обусловлен характером распределения электронной плотности молекул. Согласно теории Гуссенса [4] именно вклад диполь-квадрупольных межмолекулярных взаимодействий определяет структуру и другие особенности анизотропных систем холестерического типа – холестерических жидких кристаллов (ХЖК) (см. рис. 2.7-2.8).

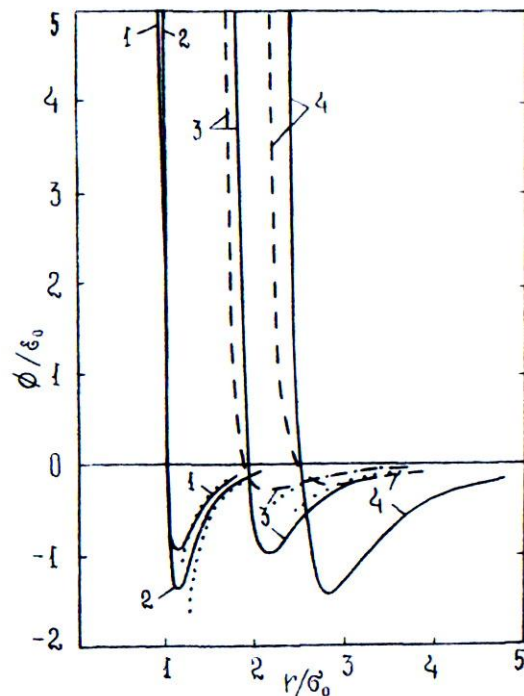


Рисунок 2.7 – Потенциалы взаимодействия эллипсоидальных удлинённых молекул: 1 – ориентация \perp ; 2 – ориентация \parallel ; 3 – ориентация $|$ – ; 4 – ориентация – – ; точки соответствуют теории Лифшица - Мак-Лахлана [4].

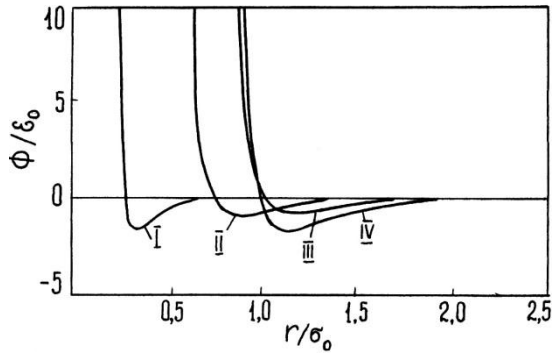


Рисунок 2.8 – Потенциал взаимодействия (2.1) сплюснутых эллипсоидов вращения. Ориентации: I - ||; II - |O; III - -O; IV - - - -;

$$H = (2m)^{-1} \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + (2J)^{-1} \sum_{i=1}^N (p_{i\theta}^2 + p_{i\varphi}^2 / \sin^2 \theta_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \Phi_{i-j}, \quad (3.1)$$

где m – масса молекулы, J – ее момент инерции, p – импульсы, соответствующие обобщенным координатам.

Полный набор рабочих уравнений, полученных методом неопределенных множителей Лагранжа, имеет вид (включая уравнение движения и условия связи):

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{r}_i &= -\sum \partial\Phi_{i-j} / \partial r_i, \\ J\ddot{u}_i &= -\sum_{j \neq i} \partial\Phi_{i-j} / \partial u_i + \left(u_i + \sum_{j \neq i} \partial\Phi_{i-j} / \partial u_i - Ju_i u_i \right) u_i, \\ u_i \cdot u_i &= 1, \\ u_i \cdot \dot{u}_i &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

Вращательное движение оказалось удобным описать с помощью декартовых координат единичного вектора u , направленного вдоль оси вращения молекулы.

Интервал взаимодействия частиц ограничивался расстоянием $r = 2,5\sigma(u_1, u_2, r)$ для потенциалов, учитывающих как притяжение, так и отталкивание, и расстоянием $r = 2^{1/\sigma}\sigma(u_1, u_2, r)$ для отталкивательного потенциала. На больших расстояниях энергия взаимодействия полагалась равной нулю. Введение зависимости радиуса обрыва от взаимной ориентации молекул позволило значительно ускорить вычисления и правильно учитывать эффективно взаимодействующие пары частиц.

Использовались две формы основного образца: прямоугольный параллелепипед и куб, традиционно применяемый в молекулярно-динамических экспериментах. Анализ результатов контрольных экспериментов, выполненных с использованием образцов разной формы для одних и тех же состояний, свидетельствует о том, что при характерных для большинства изученных систем отношениях длин осей обе формы приводят к результатам, совпадающим в пределах статистиче-

III. МЕТОДИКА ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В соответствии с используемыми молекулярной моделью и формой парного потенциала каждая частица обладает степенями свободы. Функция Гамильтона системы N таких частиц при использовании в качестве обобщенных координат центров масс молекул (x , y и z) и полярных углов θ и φ , задающих ориентацию длинной оси, имеет вид:

ских ошибок эксперимента. Поэтому в большинстве расчетов оказалось возможным использовать кубическую форму основного образца (за исключением нематических и холестерических пленок, а также некоторых смектических состояний систем с большими значениями отношений осей).

С целью уменьшения затрат машинного времени в качестве начальных условий целесообразно использовать близкие к предполагаемым равновесным. При осуществлении моделирования в качестве начальных использовались данные предшествующих экспериментов. При этом осуществлялся переход от состояний более упорядоченных к менее упорядоченным.

Если для простых жидкостей время перехода в равновесие сравнительно невелико (несколько сот шагов протяженностью 10^{-14} с каждый), то в случае анизотропных систем длительность этого перехода примерно на порядок больше. При этом наблюдается существенное различие времен установления равновесных значений разных характеристик. Так, флуктуации кинетической энергии соответствуют равновесным уже через 200-300 шагов. Примерно за то же время устанавливалось соответствие распределения частиц по скоростям распределению Максвелла для заданной температуры, а также равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы. Однако времена релаксации, характеризующие процессы установления ориентационной упорядоченности, оказались значительно большими и составляли от тысячи до нескольких тысяч шагов. Именно процесс установления равновесной ориентационной упорядоченности определял основную длительность молекулярно-динамического моделирования.

Основным критерием правильности решения уравнений движения служили постоянство полной энергии и полного импульса системы (поведение ее отвечает микроканоническому ансамблю), соответствие распределению Максвелла, постоянство средних значений функций динамических переменных. Кроме того, специально проверялось

выполнение принципа микроскопической обратимости.

Дополнительный контроль правильности результатов проводился на основе использования разных начальных условий и путем существенного удлинения равновесного периода машинного эксперимента. Такой контроль особенно важен при исследовании систем со значительной несферичностью частиц, при изучении состояний со сравнительно низкой ориентационной упорядоченностью, а также при изучении пленок жидких кристаллов.

Поскольку многие важные характеристики жидкокристаллических систем правильно описываются при использовании потенциала отталкивательного типа, для уменьшения затрат машинного времени начальный период моделирования осуществлялся с отталкивательным потенциалом (времени при этом затрачивается примерно в 2,5 раза меньше). Лишь после перехода системы в состояние, близкое к равновесному, «подключалось» притяжение. Использовалась простая и экономичная схема, которая отличается устойчивостью, характеризуется малыми затратами машинного времени и использованием сравнительно небольшого количества памяти [1]. По сравнению со схемами Рамана и Верле можно использовать

большие значения N , что сокращает время счета. Отметим, что Д. Бимон позднее независимо предложил близкую схему [5].

Оптимальная величина временного шага интегрирования выбиралась из условия достижения высокой точности при возможно меньшей затрате времени счета. Специальные исследования были выполнены для определения подходящего числа частиц основного образца N . Оказалось, что использование $N \geq 100$ вполне достаточно для получения надежных данных по важнейшим термодинамическим и переносным свойствам.

Расчет равновесных и зависящих от времени функций распределения термодинамических и переносных свойств, а также характеристик ориентационной упорядоченности осуществлялся с использованием данных о динамических переменных (координаты и скорости) и их флуктуаций.

Параметры парных потенциалов взаимодействия частиц НЖК определялись на основе сравнения результатов расчета температурных зависимостей $\langle P_2 \rangle$ с опытными данными. Некоторые результаты такого определения с учетом геометрических характеристик молекул поведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры парных потенциалов межмолекулярного взаимодействия параазоксианизола (ПАА) и метоксибензилиденбутиланилина (МББА)

Вещество	$r = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}$	σ_0 , нм	$\frac{\epsilon_0}{k}$, К
Параазоксианизол (ПАА)	3,0	0,501	520
Параазоксианизол (ПАА)	2,5	0,536	525
Метоксибензилиденбутиланилин (МББА)	3,0	0,530	401

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осуществленное молекулярно-динамическое моделирование дисперсионных сред – сложномолекулярных жидкостей с использованием рассмотренных выше методики и молекулярно-динамических моделей позволило определить широкий круг характеристик структуры этих сред, динамики их частиц, а также макроскопических физико-химических и теплофизических свойств (равновесных – термодинамических, неравновесных – кинетических, транспортных).

Кратко рассмотрим некоторые результаты выполненных молекулярно-динамических экспериментов.

На рис. 4.1 представлены результаты определения параметров ориентационной упорядоченности $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ плотной дисперсионной среды (изотропная жидкость сложных молекул – вытянутых эллипсоидов вращения и анизотропная жидкокристаллическая система нематического типа – параазоксианизол (ПАА)), моделируемых системой взаимодействующих частиц – вытянутых

эллипсоидов вращения) в зависимости от приведенной температуры T .*

Как известно, параметры ориентационной упорядоченности $\langle P_i(\cos\theta) \rangle$ представляют собой полиномы Лежандра i -й степени (при этом i – четное число в силу эквивалентности единичных векторов – «директоров» \vec{n} и $-\vec{n}$). В частности, на основе результатов молекулярно-динамических экспериментов параметры порядка определялись с помощью соотношений:

$$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1) / 2; \quad (4.1)$$

$$\langle P_4(\cos\theta) \rangle = (35\langle \cos^4\theta \rangle - 30\langle \cos^2\theta \rangle + 3) / 8, \quad (4.2)$$

где θ – углы между направлениями длинных осей молекул и направлением директора.

На рис. 3.2 и 3.3 приведены функции распределения $N(\theta)$:

$$N(\theta) = \langle \Delta N(\theta) / N(\Delta\theta) \rangle, \quad (4.3)$$

а также функции распределения $D(\theta)$:

$$D(\theta) = \langle \Delta N(\theta) / (N \sin\theta \Delta\theta) \rangle. \quad (4.4)$$

На этих рисунках приведены не только значения, полученные методом молекулярной динамики для систем сложных молекул, моделируемых удлинёнными эллипсоидами вращения в изотропно-жидком состоянии, но также и в жидкокристаллическом состоянии (параазоксианизол). Кроме того, эти результаты на рис. 4.2 и 4.3 сравниваются с данными реальных экспериментов, полученными методом рассеивания рентгеновских лучей и рамановского резонанса при воздействии на образцы магнитного поля. Как видно из такого сравнения, налицо удовлетворительное соответствие результатов молекулярно-динамического моделирования с данными реальных экспериментов.

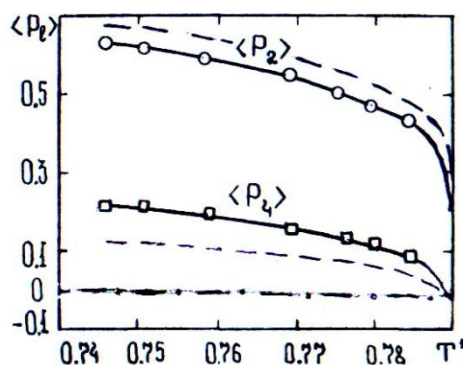


Рисунок 4.1 – Параметры порядка $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ изотропной и анизотропной жидкости (нематический жидкий кристалл): точки – по данным молекулярно-динамического эксперимента; пунктир – опытные данные (рамановский резонанс) [6]; $\langle P_i \rangle = 0$ (штрих-пунктир) соответствуют изотропной жидкости.

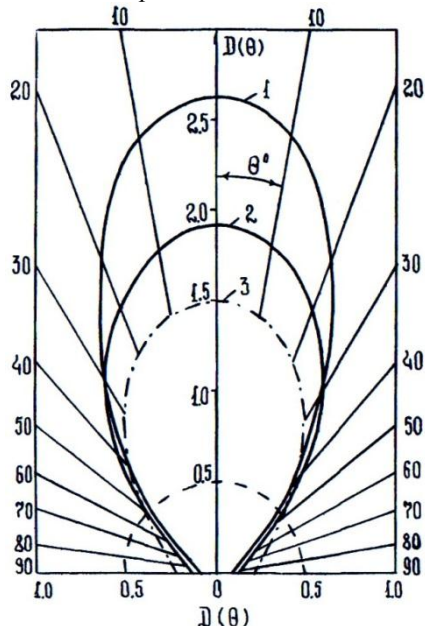


Рис. 4.2 – Ориентационные функции распределения $D(\theta)$ для изотропной жидкости (пунктир) и анизотропной жидкости (нематик) удлинённых эллипсоидов вращения (РАА): 1, 2 – результаты молекулярно-динамических экспериментов при $\langle P_2 \rangle = 0,54$ и $0,43$ соответственно; 3 – ориентация магнитным полем 185,5 G.

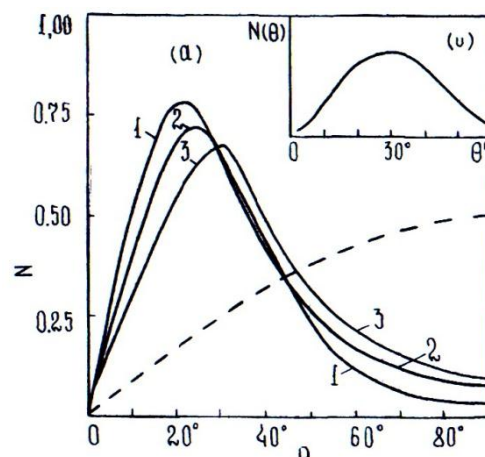


Рисунок 4.3 – Функции распределения угловых ориентаций частиц изотропной жидкости (пунктир) и анизотропной среды относительно директора: 1 – анизотропная жидкость, $\langle P_2 \rangle = 0,58$; 2 – $\langle P_2 \rangle = 0,54$; 3 – $\langle P_2 \rangle = 0,43$; б – РАА, ориентированный магнитным полем 8 kG.

Вполне удовлетворительное (а в ряде случаев – и хорошее) количественное соответствие результатов молекулярно-динамических экспериментов наблюдается также по трансляционным функциям распределения, термодинамическим свойствам (давление, внутренняя энергия, энтальпия и др.) и транспортным (кинетическим, переносным) характеристикам (средняя длина свободного пробега молекул, временные функции распределения, коэффициенты диффузии, вязкости и т.п.).

V. ВЫВОДЫ

1. Использование эллипсоидальных моделей сложных молекул (вытянутые или сплюснутые эллипсоиды вращения с учетом преимущественного вращения молекул вокруг их длинной или короткой оси) представляется весьма эффективным при молекулярно-динамическом изучении систем большого числа частиц удлинённой или дискообразной формы. При этом с помощью моделей типа «молекула в молекуле» может быть учтено наличие центральных частей молекул, их «хвостовых цепей», центров взаимного межмолекулярного притяжения или отталкивания и т.п.

2. Метод молекулярно-динамического моделирования при выборе надлежащей молекулярно-динамической модели позволяет успешно прогнозировать надмолекулярную структуру, функции распределения, временные корреляционные функции, параметры ориентационной упорядоченности (если таковая наблюдается), а также равновесные (термодинамические) и переносные (кинетические) свойства соответствующих сложномолекулярных систем.

3. Использование молекулярно-динамических экспериментов для изучения структуры, динамики частиц, физико-химических свойств дисперсионных сред – сложномолекулярных систем (в част-

ности, жидкостей и плотных газов) открывает широкие возможности исследования дисперсных сред, включая коллоиды, наносистемы различных типов, а также предсказания новых физических и физико-химических эффектов и явлений при учете совместного влияния собственно дисперсных частиц, а также внешних физических полей (электрического, магнитного, электромагнитного, энергетического, воздействия твердых стенок, подложек и т.п.). Характерным примером эффектов такого рода является эффект Фредерикса [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Цыкало А. Л.** Жидкие кристаллы. – Киев. – Одесса. -Изд. «Выща школа».1989 – 148 с.
2. **Imura H., Okano K.,** Van der Waals – Lifshitz forces between anisotropic ellipsoidal particles. *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 53, № 7. – P. 2763 – 2776.
3. **Berne B. J., Pechukas P. J.** Gaussian model potentials for molecular interactions. *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56, № 8. – P. 4213 – 4216.
4. **Goossens W. J. A.** A molecular theory of the cholesteric phase. *Phys. Lett.* – 1970. – V. 31A, № 8. – P. 413 – 414.
5. **Beeman D. J.** Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Comput. Phys.* – 1976. – V. 20, № 2. – P. 130 – 139.
6. **Kobinata A., Nakajima Y., Yoshida H.** et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1981.- V. 66. – P. 67.

7. **Багмет А. Д., Цыкало А. Л.** Исследование динамики перехода Фредерикса методом машинного моделирования.. *Украинский физический журнал.* – 1986. – Т. 31, № 3. – с. 387 – 393.

REFERENCES

1. **Tsikalo A. L.** *Zhidkie kristallyi.* – Kiev. – Odessa. -Izd. «Vyischa shkola».1989 – 148 s.
2. **Imura H., Okano K.,** Van der Waals – Lifshitz forces between anisotropic ellipsoidal particles. *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 53, № 7. – P. 2763 – 2776.
3. **Berne B. J., Pechukas P. J.** Gaussian model potentials for molecular interactions. *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56, № 8. – P. 4213 – 4216.
4. **Goossens W. J. A.** A molecular theory of the cholesteric phase. *Phys. Lett.* – 1970. – V. 31A, № 8. – P. 413 – 414.
5. **Beeman D. J.** Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Comput. Phys.* – 1976. – V. 20, № 2. – P. 130 – 139.
6. **Kobinata A., Nakajima Y., Yoshida H.** et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1981.- V. 66. – P. 67.
7. **Bagmet A. D., Tsyikalo A. L.** Issledovanie dinamiki perehoda Frederiksa metodom mashin-nogo modelirovaniya.. *Ukrainskiy fizicheskiy zhurnal.* – 1986. – Т. 31, № 3. – с. 387 – 393.

Получена в редакции 12.08.2013, принята к печати 04.09.2013