

УДК 541.64:539.199

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ПОЛУЖЕСТКИХ СТЕРЖНЕВЫХ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ<sup>1</sup>

© 2002 г. Н. К. Балабаев\*, А. А. Даринский\*\*, И. М. Неелов\*\*,  
А. Zaremba\*\*\*, F. Sundholm\*\*\*

\*Институт математических проблем биологии Российской академии наук  
142290 Пущино Московской обл., пр. Науки, 4

\*\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*\*Laboratory of Polymer Chemistry, University of Helsinki  
PB55, A.I.Virtasen Aukio 1, FIN-00014, Helsinki, Finland

Поступила в редакцию 18.10.2001 г.

Принята в печать 03.04.2002 г.

Проведено моделирование систем, состоящих из полужестких линейных молекул. Молекулы состоят из частиц, соединенных в линейную цепь непрерывными упругими потенциалами. Жесткость обеспечивается введением дополнительных упругих потенциалов между всеми частицами вдоль цепи. Принятый коэффициент упругости обуславливает рассмотрение достаточно гибких линейных молекул. Взаимодействие между всеми частицами в системе описывается отталкивающим потенциалом Леннарда–Джонса. Рассмотрены системы с различной длиной цепи. Образование нематической ЖК-фазы наблюдалось только в системе с цепями, состоящими из восьми частиц. Для этой системы рассчитаны структурные характеристики, бинарные функции распределения, трансляционная подвижность и т.д. Проведено сравнение полученных результатов с результатами других исследований многочастичных полужестких моделей молекул, способных образовывать ЖК-фазу. Показано, что появление ЖК-порядка обусловлено не только анизотропией и гибкостью, но и распределением гибкости вдоль цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

Вещества, состоящие из молекул с достаточной анизотропией формы, способны при определенных концентрациях образовывать лиотропную ЖК-фазу. В настоящее время компьютерное моделирование стало мощным инструментом исследования ЖК-систем. В течение последних 20 лет было опубликовано большое число работ, посвя-

щенных моделированию низкомолекулярных жидких кристаллов с использованием различных моделей мезогена. Наиболее часто используют модели жестких мезогенов, таких как модель жестких эллипсоидов [1], жестких сфероцилиндров [2] и модель с анизотропным потенциалом Гай–Берне [3]. Все это – модели одночастичные. Однако многие реальные системы, образующие ЖК-фазу, состоят из молекул, обладающих некоторой гибкостью. Для этих систем характерен широкий спектр фазового поведения, что существенно для биологии и материаловедения [4].

Для моделирования таких молекул необходимо рассматривать многочастичные модели. Они могут быть условно разделены на два класса: “ре-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33135), программы “Интеграция” (проект 326.38), фонда INTAS (грант 99-01114) и программы ESF “SUPERNET”.

E-mail:adar@imc.macro.ru (Даринский Анатолий Анатольевич).

алистические" модели, в которых конкретная химическая структура рассматриваемой молекулы воспроизводится с достаточной степенью детальности, и "крупнозернистые" модели, в которых учитываются лишь основные факторы, необходимые для образования мезофазы: связь элементов в цепь, объемные взаимодействия, модельные внутрицепные потенциалы, позволяющие варьировать жесткость цепи. Первый класс моделей используется в основном для изучения локальных процессов, поскольку такие модели требуют очень больших затрат компьютерного времени. Для изучения процессов перехода в ЖК-фазу в широком интервале плотностей обычно применяют модели второго типа. В данной работе рассматриваются системы, относящиеся ко второму типу.

В литературе имеется значительное число работ, посвященных теории перехода в ЖК-состояние для цепей с ограниченной гибкостью. Первые работы были выполнены Хохловым и Семеновым [5, 6] на основе комбинации вироального разложения, предложенного Onsager [7] для тонких длинных жестких цилиндров, и решеточной модели Flory [8]. Эти идеи были развиты позже в работах других авторов [9–11]. Следует также упомянуть недавнюю работу [12], где применялся несколько иной подход. Все теории предсказывают, что для достаточно длинных цепей и при некоторой гибкости с ростом плотности происходит фазовый переход первого рода из изотропного в нематическое состояние.

В то же время в литературе имеется лишь небольшое число работ, посвященных моделированию ЖК-переходов в таких системах. Первой в этом направлении является работа [13], в которой методом молекулярной динамики рассматривалась система цепных молекул, содержащих по семь жестких сфер. Для задания "связей" между соседними сферами вводился потенциал жестких стенок, дающий возможность длине связи меняться в узких пределах. Между более дальними соседями вводились дополнительные жесткие стенки, задающие минимальное расстояние между ними. Допущение флюктуации длины "связей" приводило к некоторой гибкости цепи. Для этой модели было показано, что при некоторой плотности наблюдается переход из изотропной в нематическую, а при дальнейшем увеличении плотности – в смектическую ЖК-фазу.

В работе Dijkstra и Frenkel [14] методом Монте-Карло рассматривалась система, состоящая из более длинных молекул. Каждая молекула состояла из 10 жестких сферацилиндров с анизотропией (отношение длины к диаметру), равной четырем. Гибкость цепи задавалась потенциалом, пропорциональным квадрату угла между соседними сферацилиндрами. Сами по себе сферацилиндры с такой анизотропией не дают ЖК-фазу. Однако соединение их в цепь и задание некоторой жесткости приводило к появлению ЖК-перехода. Величина плотности, при которой он происходил, уменьшалась с увеличением жесткости.

В указанных выше работах моделировались цепи только одной длины (7 [13] и 10 частиц [14]). В настоящей работе рассматриваем цепные молекулы разной длины при постоянной гибкости. В качестве модели используем модель, сходную с рассмотренной в работе [13]. В отличие от нее наша модель состоит не из жестких сфер, а из частиц, взаимодействующих с непрерывным отталкивающим потенциалом. Жесткость задается не с помощью ограничений на расстояния между частицами цепи с помощью жестких стенок, а непрерывными упругими потенциалами между всеми частицами.

Следует отметить, что недавно появилась работа Kolb [15], в которой рассматривалась модель, сходная с нашей. Молекулы состояли из шести, семи и восьми частиц, связанных в цепь потенциалом FENE. Взаимодействие между частицами также описывалось отталкивающим потенциалом. Гибкость цепи задавалась с помощью потенциала  $\alpha(1 - \cos\theta)$ , где  $\theta$  – угол, дополнительный к углу между валентными связями. Значение константы упругости  $\alpha$  определяло гибкость цепи. Для цепи из 6 частиц гибкость варьировалась, цепи из 7 и 8 частиц рассматривались при максимальной гибкости, отвечающей персистентной длине  $l_p = 1000$ . Для всех изученных систем наблюдался переход в ЖК-состояние при некоторой плотности системы. Плотность, при которой происходил переход, уменьшалась с ростом длины или жесткости цепи.

## МОДЕЛЬ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

В нашей модели мезоген моделируется полужесткой линейной молекулой, состоящей из  $N_c$  леннард-ジョンсоновских частиц. Все частицы в

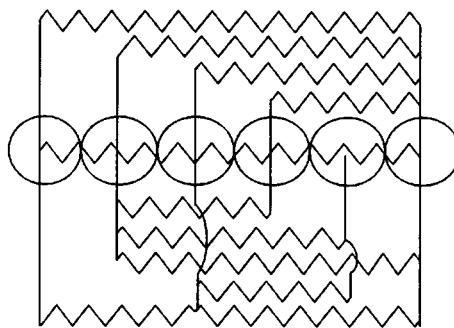


Рис. 1. Схематическое изображение модели молекулы  $N_c = 6$ .

системе взаимодействуют в соответствии с модифицированным потенциалом Леннарда–Джонса, соответствующим чистому отталкиванию

$$U = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(R) & r \leq R \\ 0 & r > R, \end{cases} \quad (1)$$

где  $r$  – расстояние между частицами,

$$U_{LJ} = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6) \quad (2)$$

Принимаем  $\sigma = 1.0$ ,  $\epsilon = 1.0$ ,  $R = 2^{1/6}\sigma$ .

Жесткость молекулы задается введением френкелевских пружин между всеми частицами молекулы. Энергия упругости единичной молекулы описывается формулой

$$U_{el} = \sum_{s=1}^{N_c-1} \sum_{i=1}^s U_{si} \quad (3)$$

Потенциал пружины между  $i$ -й и  $(N + s - i)$ -й частицами

$$U_{si} = \frac{K_{si}}{2}(|r_i - r_{N_c+s-i}| - (N_c - s)l_0)^2$$

( $l_0$  – равновесная длина связи). Мы принимаем  $l_0 = \sigma$ .

В данной статье рассмотрен только случай, когда все пружины имеют одинаковую константу упругости равную  $K_{si} = 50$ . Схематическое изображение модели приведено на рис. 1. Эта модель имеет общие черты с моделями, рассмотренными в работах [13] и [15]. Как и в них, в предложенной модели анизотропия вводится за счет соединения в линейную цепь изотропных частиц и задания ограничений на гибкость цепи. По способу задания

гибкости наша модель близка к модели из работы [13]: гибкость также задается путем ограничения расстояний между всеми соседями вдоль цепи. В модели из работы [13] эти ограничения вводятся дискретно с помощью жестких стенок, в нашей модели – с помощью непрерывных упругих потенциалов.

По использованию мягкого отталкивателяного потенциала для объемных взаимодействий наша модель близка к модели, рассмотренной в работе [15]. Однако, в отличие от нашей модели, в модели из работы [15] гибкость задается с помощью локального потенциала, зависящего от угла между соседними связями.

Моделирование проводили методом молекулярной динамики, где движение каждой частицы описывается уравнениями Ньютона

$$dr_i/dt = v_i \quad (4)$$

$$m_i dv_i/dt = F_i \quad i = 1, \dots, N \quad (5)$$

( $m_i$  – масса,  $r_i$  – радиус-вектор,  $v_i$  – скорость  $i$ -й частицы;  $F_i$  – полная сила, действующая на  $i$ -тую частицу).

Для описания системы при постоянном давлении и температуре была использована модифицированная форма уравнений движения (4)–(5), предложенная Berendsen для NPT-ансамбля [16]

$$dr_{i,\alpha}/dt = v_{i,\alpha} + \beta_{P_{\alpha\alpha}}(P_{\alpha\alpha} - P_{ref})r_{i,\alpha} \quad (6)$$

$$m_i dv_{i,\alpha}/dt = F_{i,\alpha} + m_i \beta_T(T_{ref}/T - 1)v_{i,\alpha} \quad (7)$$

Здесь  $r_{i,\alpha}$  и  $v_{i,\alpha}$  –  $\alpha$ -оставляющие ( $\alpha = X, Y, Z$ ) координат и скоростей  $i$ -й частицы соответственно,  $\beta$  – скорость релаксации.  $P_{\alpha\alpha}$  – составляющие мгновенного давления, рассчитанного с использованием вириальной теоремы и периодических граничных условий

$$P_{\alpha\alpha} = V^{-1}(2E_{kin} + \sum (r_{ij,\alpha}F_{ij,\alpha})) \quad (8)$$

( $V$  – объем периодической ячейки.  $P_{ref}$  – заданное внешнее давление). Суммирование осуществляли по всем парам частиц ячейки. Для каждой частицы брали ближайший из образов другой частицы. Численное интегрирование уравнения движения проводилось по алгоритму Verlet [17].

Были рассмотрены три системы, состоящие из  $N_m = 1536$  молекул и отличающиеся по числу час-

тиц в линейной молекуле ( $N_c = 6, 7$  или  $8$  частиц). Таким образом, рассмотренные системы состоят из  $N = N_c N_m$  частиц. Время выражалось в единицах  $\tau_0 = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ , характерных для потенциала Леннарда–Джонса. Шаг интегрирования  $\Delta t$  принят равным  $0.004$ . Все расчеты проводили при одной и той же температуре  $T_{ref} = 0.5/k_B$ , где  $k_B$  – константа Больцмана.

За начальную конфигурацию системы взята полностью упорядоченная регулярная структура простой кубической решетки с численной плотностью  $\rho = N/V = 1$ . В дальнейшем полностью упорядоченное состояние системы будем называть кристаллическим. Если рассматривать частицы как сферы с диаметром  $\sigma$ , то их объемная доля равна  $\Phi = \pi/6$ . Молекулы вытянуты параллельно оси  $OZ$  периодической ячейки. Размеры ячейки по осям  $OX$  и  $OY$  взяты равными  $16l_0$ , так, чтобы образы частиц в соседних ячейках не пересекались. По оси упорядочения  $OZ$  система состояла из шести слоев, и размер ячейки в этом направлении составил соответственно  $6N_c l_0$ .

Каждая система рассчитывалась в две стадии: предварительная релаксация структуры и расчетный участок траектории. Серии расчетов проводили при последовательно уменьшающихся давлениях, начиная с  $p = 20$ . Процесс релаксации заканчивался после того, как плотность и параметр порядка выходили на постоянные значения. Это занимало  $\sim 10000\Delta t$ . После достижения равновесия моделировали расчетный участок траектории, усреднением по которому определяли статистические и динамические характеристики системы. Длина расчетного участка составляла  $\sim 2000\tau_0$ . Расчеты проводили с использованием как NPT-так и NVT-ансамблей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Параметр порядка

Параметр порядка системы определялся как

$$S = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle, \quad (9)$$

где  $\theta$  – угол между молекулярной осью и направлением директора.

Для вычисления направления директора проводили диагонализацию тензора порядка

$$Q_{\alpha\beta}^{\alpha\alpha} = \frac{1}{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \frac{3}{2} - \alpha_{j\alpha} \alpha_{j\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \quad (10)$$

Здесь  $\alpha, \beta = x, y, z$ ;  $N_m$  – число молекул в системе;  $\alpha_j$  – вектор расстояния между концами  $j$ -й молекулы;  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера. Собственный вектор, соответствующий максимальному собственному значению  $\lambda_1$ , дает направление преимущественной ориентации  $n$  молекул в системе. Величина максимального собственного значения дает значение параметра порядка  $S$ .

Двум другим собственным векторам, направленным перпендикулярно к главному, соответствуют меньшие собственные значения  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ . Другим способом определения  $S$  является вычисление по формуле

$$S = -2\lambda_2 \quad (11)$$

В наших расчетах все эти способы приводили практически к одинаковым значениям  $S$ .

### Уравнение состояния

Зависимости давления от плотности для систем представлены на рис. 2а. Для систем с  $N_c = 6$  и  $7$  наблюдается одна плата в интервале плотностей  $1.01$ – $0.96$  и  $0.97$ – $0.93$  соответственно. В то же время для системы с  $N_c = 8$  характерны две области плато.

### Зависимость параметра порядка $S$ от плотности

Для  $N_c = 6$  и  $7$  областям плато на зависимостях давления от плотности отвечают резкие скачки параметра порядка  $S$  от единицы до близкого к нулю (рис. 2б); небольшое отличие  $S$  от нуля в изотропной фазе связано с малостью системы и недостаточным усреднением. В то же время для системы  $N_c = 8$  на зависимости  $p$  от  $\rho$  двум областям плато отвечают два скачка параметра порядка. Первый скачок происходит из области  $S = 1$  в менее упорядоченную область с  $S$ , медленно из-

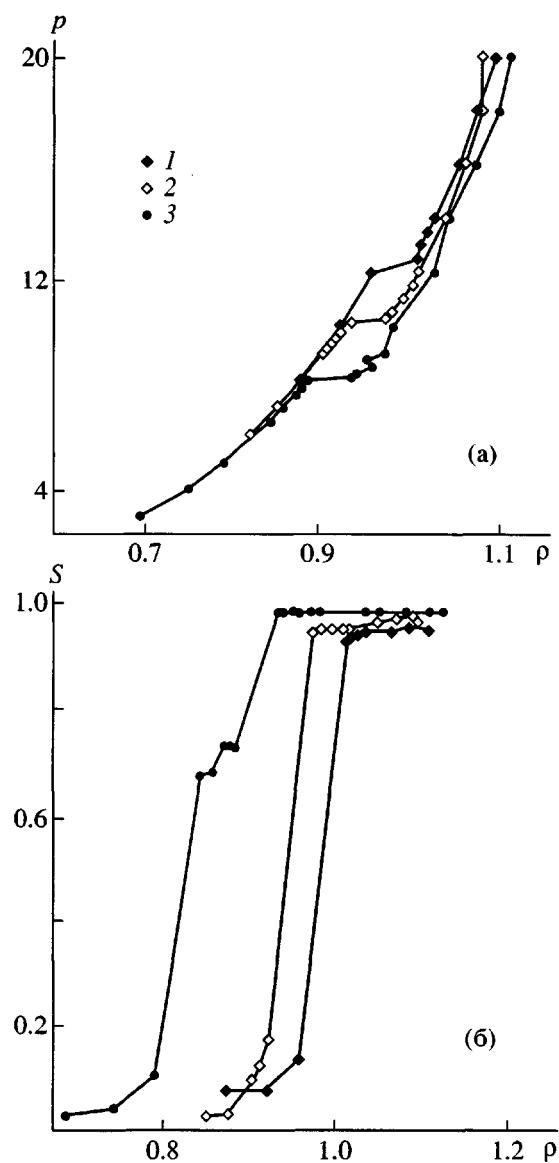


Рис. 2. Зависимость давления (а) и параметра порядка (б) от плотности для рассмотренных систем с  $N_c = 6$  (1), 7 (2) и 8 (3).

меняющейся в интервале 0.67–0.73 при плотностях 0.97–0.93. Второй скачок – в интервале плотностей 0.84–0.79 из этой области в изотропное состояние. Видно, что чем больше длина молекул  $N_c$ , из которых состоит система, тем более низкая плотность требуется для перехода из кристаллического порядка.

Изображения мгновенных конфигураций этой системы в трех состояниях: полностью упорядоченном, промежуточном и изотропном представлены на рис. 3. В полностью упорядоченной фазе

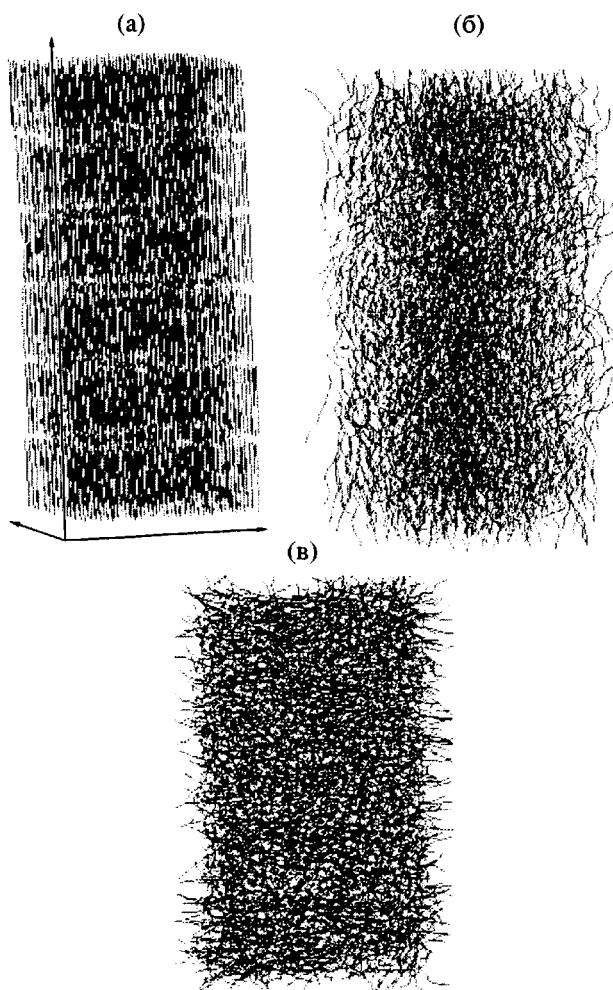


Рис. 3. Изображения мгновенных конфигураций системы  $N_c = 8$  в трех состояниях: а – полностью упорядоченное,  $p = 8.1$  (изометрическая проекция), б – жидкокристаллическое,  $p = 7.75$ , в – изотропное,  $p = 6.0$  (проекции на плоскость XZ).

существует как ориентационный, так и трансляционный порядок. В промежуточной фазе присутствует только ориентационный порядок; это позволяет сделать вывод, что такое состояние отвечает нематической ЖК-фазе. В изотропной фазе происходит полное разупорядочение молекул. Таким образом, в системах  $N_c = 6$  и 7 область плато на фазовой диаграмме (рис. 2а) соответствует фазовому переходу первого рода из кристаллического в изотропное аморфное состояние. Однако в системе  $N_c = 8$  первый переход отвечает фазовому переходу из кристаллического не в изотропное состояние, а в промежуточное, соответствующее ЖК-состоянию. Второй переход из ЖК-состоя-

ния в изотропное наблюдался только для систем из наиболее длинных молекул.

#### Структурные характеристики

Для более детального анализа полученных структур был рассчитан ряд структурных характеристик систем в трех различных состояниях. Распределение плотности числа частиц вдоль оси упорядочения ( $OZ$ ) рассчитывали с помощью соотношения

$$\rho(z) = \left\langle \sum_i \delta(z - z_i) \right\rangle, \quad (12)$$

где  $z_i$  – положение  $i$ -й частицы.

На рис. 4 видно, что для кристаллической фазы распределение плотности вдоль оси упорядоченности  $OZ$  периодично. Это отражает послойное расположение молекул в системе. Для мезофазы и изотропной фазы наблюдается равномерное распределение плотности вдоль оси упорядочения, что подтверждает отсутствие транзиторной упорядоченности в данных состояниях системы. Тем самым подтверждается вывод о нематическом характере мезофазы.

Сделанный вывод дополнительно подтверждается анализом бинарной функции распределения центров масс молекул  $g(z)$  вдоль оси упорядочения (рис. 5).

$$g(z) = \frac{V}{N_m^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(z - z_{ij}) \right\rangle \quad (13)$$

Здесь  $z_{ij}$  –  $OZ$ -компоненты расстояния между центрами масс  $i$ -й и  $j$ -й молекул;  $N_m$  – число молекул в системе  $N_m = N/N_c$ . Видно, что только для полностью упорядоченной фазы наблюдается четко выраженная периодичность, свидетельствующая о слоевой структуре в расположении центров масс молекул. Величина периода совпадает с длиной молекул. Для нематической и изотропной фаз функции  $g(z)$  не зависят от  $z$  и полностью совпадают.

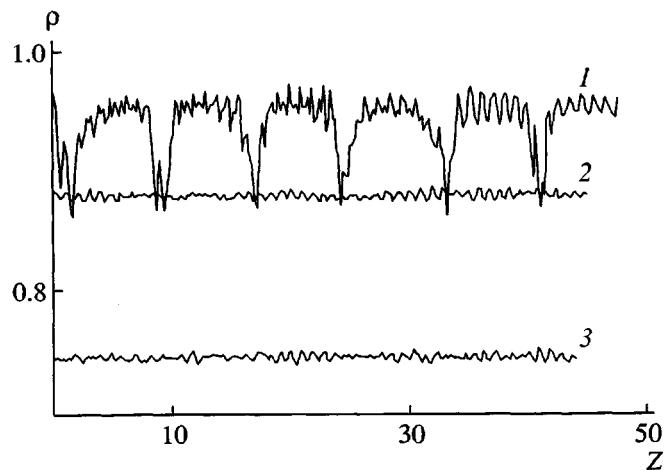


Рис. 4. Распределение плотности числа частиц вдоль оси упорядочения  $OZ$  в кристаллической (1), ЖК- (2) и изотропной фазе (3) для системы с  $N_c = 8$ .

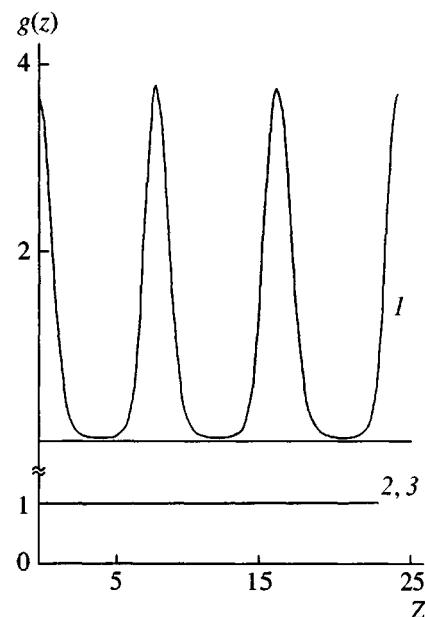


Рис. 5. Бинарная функция распределения центров масс молекул  $g(z)$  вдоль оси упорядочения  $OZ$  для системы с  $N_c = 8$ : 1 – кристаллическая фаза, 2 – нематическая, 3 – изотропная.

Радиальную бинарную функцию распределения центров масс рассчитывали по формуле

$$g(r) = \frac{V}{N_m^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (14)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между центрами масс  $i$ -й и  $j$ -й молекул. Характер функции позволяет судить о

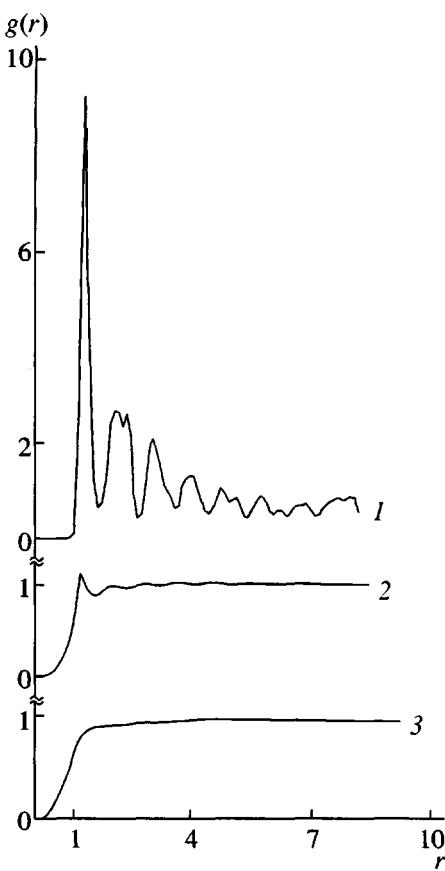


Рис. 6. Радиальная бинарная функция распределения центров масс молекул  $g(r)$  для системы с  $N_c = 8$ : 1 – кристаллическая фаза, 2 – нематическая, 3 – изотропная.

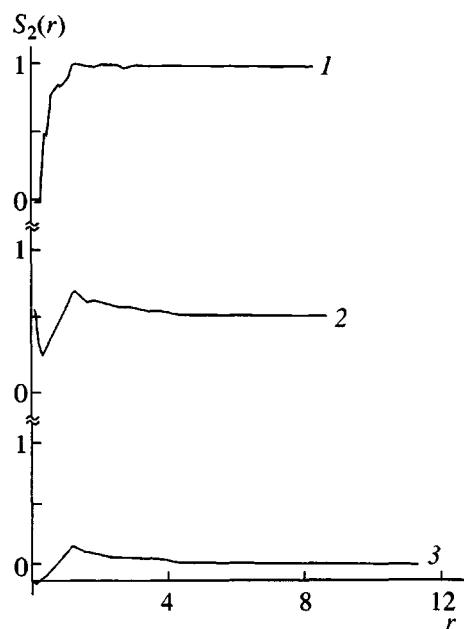


Рис. 7. Парная ориентационная корреляционная функция  $S_2(r)$  для кристаллической (1), нематической (2) и изотропной фазы (3) при  $N_c = 8$ .

взаимном расположении молекул. На рис. 6 представлены функции  $g(r)$  для полностью упорядоченной фазы минимальной плотности  $\rho = 0.934$ ; плотности  $\rho = 0.879$ , характерной для средней плотности мезофазы и плотности  $\rho = 0.79$ , соответствующей области изотропного состояния. Для кристаллической фазы функция  $g(r)$  имеет резко выраженный максимум при  $r = 1.2$ , отвечающий упаковке на кубической решетке, и далее ряд менее выраженных максимумов. Первый максимум относится к первой координационной сфере, второй – второй и т.д. В нематической фазе наблюдается только максимум при  $r = 1.15$ , отвечающий первой координационной сфере, и минимум при  $r = 1.55$ , что указывает на наличие только ближнего порядка во взаимном расположении центров масс молекул. В изотропной фазе функция  $g(r)$  не обнаруживает даже максимума, соответствующего первой координационной сфере.

Заметим, что, в отличие от кристаллической фазы, в изотропной и в нематической фазах  $g(r) \neq 0$  и при  $r < 1$ , т.е. центры масс молекул могут сближаться на расстояния меньше диаметра частиц. Аналогичное поведение, наблюдаемое и для других моделей [12], объясняется гибкостью молекул. В изогнутой молекуле центр масс может находиться и вне молекулы, так что расстояние между центрами масс двух изогнутых молекул может быть меньше их толщины.

Парная ориентационная корреляционная функция  $S_2(r)$ , определяется как

$$S_2(r) = \langle P_2(\cos \theta_{ij}(r)) \rangle, \quad (15)$$

где  $\cos \theta_{ij}(r) = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j / |\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j|$ , а  $\mathbf{a}_i$  и  $\mathbf{a}_j$  – векторы длинных осей молекул  $i$  и  $j$ , рассчитываемые путем диагонализации тензора инерции молекул. Эта функция позволяет судить об изменении взаимной ориентации молекул с расстоянием. Кривая  $S_2(r)$  представлена на рис. 7 для тех же фаз, что и на рис. 6. В кристаллическом состоянии системы при  $r > 1.2$  эта функция практически равномерна на всем интервале  $r$  и равна единице. В нематической фазе  $S_2(r)$  имеет слабо выраженный пик в  $r = 1.2$ , а при дальнейшем увеличении  $r$  медленно спадает до стационарного значения  $S_2(r) = S^2$ , отвечающего отсутствию ориентационной корреляции между молекулами.

Тот факт, что функция  $z$  при малых  $r$  отлична от нуля, связан с обсуждавшимся выше эффектом гибкости, в результате которого центры масс молекул могут находиться вне их и сближаться на расстояния меньше диаметра молекул. Нужно отметить, что при  $r < 1.2$  наблюдается немонотонное поведение функции. Причина такого поведения нам пока не ясна, возможно, оно связано с эффектами упаковки.

В изотропной фазе имеется слабый максимум при  $r = 1.2$ . При увеличении  $r$  функция быстро спадает до нуля. При  $r < 1$  функция отрицательна. Это означает, что близко расположенным изогнутым молекулам в изотропной фазе отвечает взаимно перпендикулярное направление между их осями.

### Гибкость молекул

Для характеристики конформаций молекул в разных фазах рассчитывали средние квадраты расстояний между их концами  $\langle h^2 \rangle$  и радиусов инерции  $\langle Rg^2 \rangle$  при разных плотностях. Максимальные значения  $\langle h^2 \rangle_{\max}$  наблюдаются в кристаллическом состоянии. При уменьшении плотности  $\langle h^2 \rangle$  и  $\langle Rg^2 \rangle$  несколько уменьшаются. На рис. 8а представлены зависимости  $\langle h^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_{\max}$  от плотности для рассматриваемых систем. Анизотропию молекулы можно характеризовать отношением  $\langle h^2 \rangle / \langle Rg^2 \rangle$  (рис. 8б). Для жесткого стержня это отношение равно 12. Для нашей модели данная величина составляет  $\sim 9$ , что указывает на некоторую гибкость молекулы. Гибкость возрастает с уменьшением плотности. Для оценки гибкости молекул в изотропной фазе можно использовать формулу для расчета среднего квадрата расстояния между концами  $\langle h^2 \rangle$  для персистентной цепи с персистентной длиной  $l_p$ , применимой для коротких цепей  $L/l_p < 1$  [18]

$$\langle h^2 \rangle = L^2 \left[ 1 - \frac{1}{3} \frac{L}{l_p} + \frac{1}{12} \left( \frac{L}{l_p} \right)^2 \right], \quad (16)$$

где контурная длина цепи  $L = (N_c - 1)l_0$ ,  $l_0$  – равновесная длина связи.

Для расчетов использовали значение  $\langle h^2 \rangle$ , отвечающее максимальной плотности изотропной фазы, для всех систем. Полученные таким образом значения персистентной длины рассматриваемых нами молекул  $l_p = 59.9, 91.4$  и  $132.3$  для  $N_c = 6, 7$  и  $8$  соответственно.

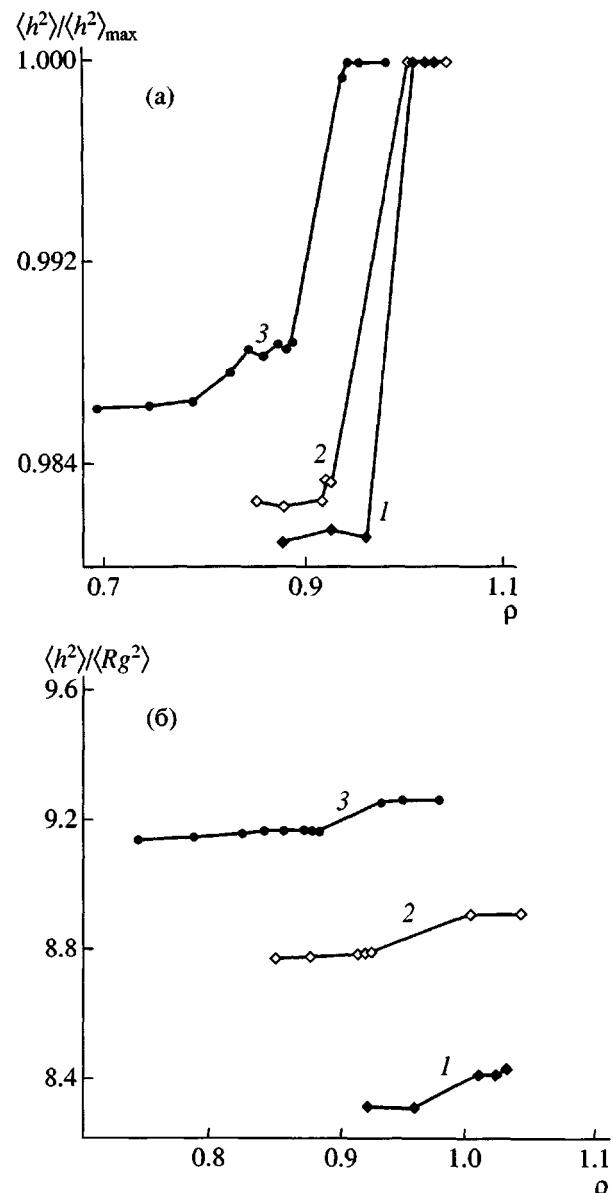


Рис. 8. Зависимость отношения  $\langle h^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_{\max}$  (а) и  $\langle h^2 \rangle / \langle Rg^2 \rangle$  (б) от плотности систем  $\rho$ .  $N_c = 6$  (1), 7 (2) и 8 (3).

Таким образом, в рассмотренной модели жесткость оказывается зависящей от длины молекулы. Максимально жесткой является наиболее длинная молекула. Этим объясняется тот факт, что ЖК-фаза наблюдается только для  $N_c = 8$ .

Другой способ определения персистентной длины заключается в использовании зависимости

$$\langle \cos \theta_{i-j} \rangle = e^{-\frac{|i-j|}{l_p}} \quad (17)$$

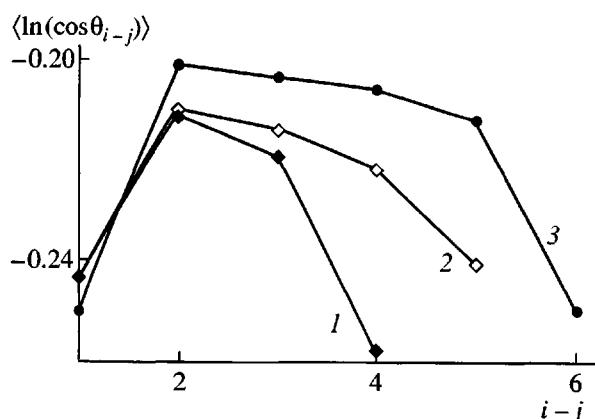


Рис. 9. Зависимость  $\ln\langle\cos\theta_{ij}\rangle$  от расстояния между  $i$  и  $j$  звеньями для системы в изотропном состоянии.  $N_c = 6$  (1), 7 (2) и 8 (3).

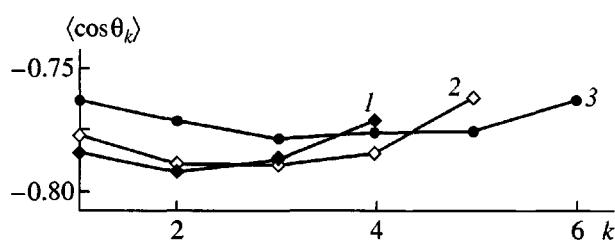


Рис. 10. Зависимость  $\langle\cos\theta_k\rangle$  от номера угла между звеньями  $k$  и  $k+1$ , где звено  $k$  соединяет  $k$  и  $k+1$  частицы для систем с  $N_c = 6$  (1), 7 (2) и 8 (3).

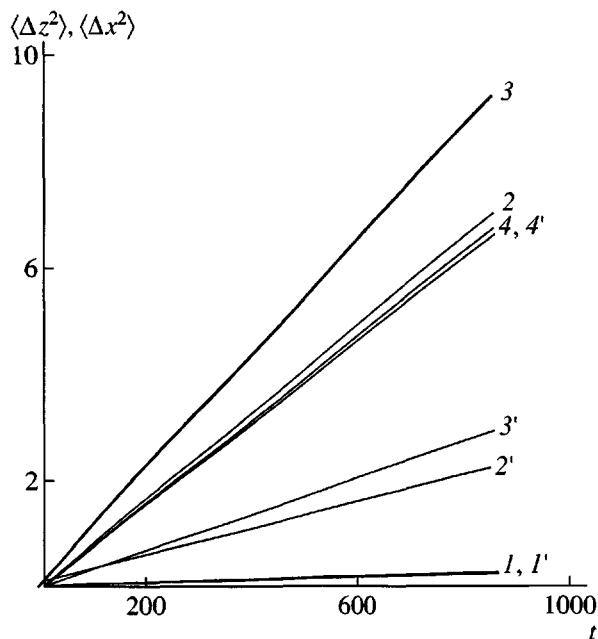


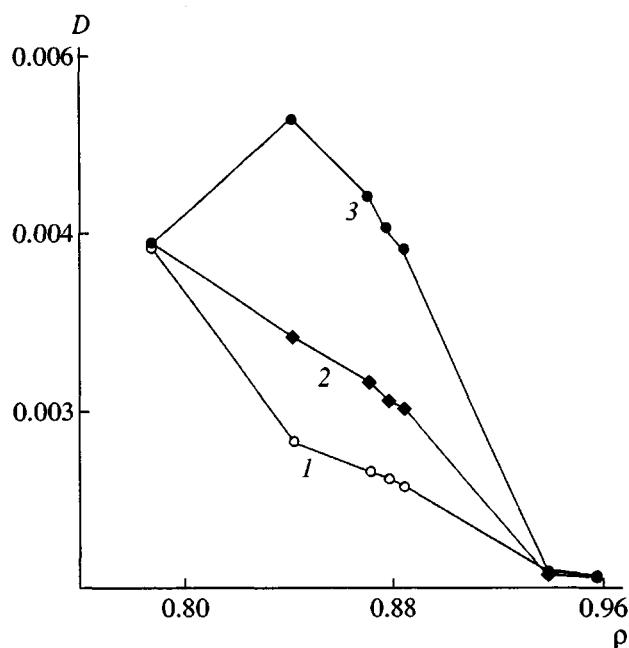
Рис. 11. Зависимости от времени среднеквадратичных смещений  $\langle\Delta z^2\rangle$  (1-4) и  $\langle\Delta x^2\rangle$  (1'-4') центров масс молекул вдоль оси  $0X$  и  $0Z$  соответственно: 1, 1' – кристаллическая, 2, 2' и 3, 3' – нематическая, 4, 4' – изотропная фазы.

от расстояния между звеньями  $i-j$  для персистентной модели цепи. На рис. 9 эти зависимости для наших систем представлены графически. Для персистентной цепи наблюдалась бы линейно спадающая зависимость. В нашей модели эта функция нелинейна, что указывает на некоторую неоднородность в распределении гибкости вдоль цепи. Для характеристики неоднородности в распределении гибкости были рассчитаны косинусы углов  $\langle\cos\theta_k\rangle$  между соседними звеньями как функция номера  $k$  угла вдоль цепи. Из рис. 10, где функция представлена графически, видна неравномерно изогнутая форма молекулы, особенно по краям.

### Динамические свойства

Известно, что помимо структурной анизотропии ЖК-системы обладают также и динамической анизотропией. Одним из ее проявлений является анизотропия трансляционной подвижности, т.е. зависимость коэффициента диффузии молекул  $D$  от направления движения в упорядоченной фазе. Для определения коэффициента диффузии центров масс молекул рассчитывали средние квадраты смещения вдоль директора  $\langle\Delta z^2\rangle$  и перпендикулярно ему  $\langle\Delta x^2\rangle$ . На рис. 11 показаны временные зависимости  $\langle\Delta z^2\rangle$  и  $\langle\Delta x^2\rangle$  для трех фаз. Видно, что зависимости линейные, т.е. имеет место чисто диффузионное движение. В ЖК-фазе наблюдается выраженная анизотропия диффузии, характерная для нематической фазы: диффузия вдоль оси директора происходит быстрее, чем в перпендикулярном направлении. Из наклона этих зависимостей можно определить коэффициенты диффузии  $D_{||}$  и  $D_{\perp}$  соответственно. В кристаллической фазе как сами коэффициенты диффузии, так и различие между  $D_{||}$  и  $D_{\perp}$ , очень малы (рис. 12). При переходе в нематическую фазу значения  $D_{||}$  и  $D_{\perp}$  оказываются различными, и отношение  $D_{||}/D_{\perp}$  достигает максимального значения 3.2–3.3. При переходе в изотропное состояние (жидкость) различие между  $D_{||}$  и  $D_{\perp}$  нивелируется. Таким образом, динамическая анизотропия подтверждает вывод о нематическом характере наблюдаемой мезофазы.

Представляет интерес сравнить полученные результаты с результатами работ [13] и [15], где рассматривались сходные с нашей модели. В работе [13] для рассмотренной модели из семи частиц наблюдался ЖК-переход из изотропного в не-



**Рис. 12.** Коэффициенты диффузии как функция плотности для системы  $N_c = 8$ : 1 – диффузия в направлении, перпендикулярном оси упорядочения, 2 – общая диффузия; 3 – диффузия вдоль оси упорядочения.

матическую фазу при плотности 0.62. В нашем случае для  $N_c = 7$  переход не наблюдался. Полагаем, что причина этого различия заключается в большей гибкости нашей цепи. Поскольку в работе [13] персистентную длину не рассчитывали, для сравнения можно использовать косвенные оценки. Одной из них является величина флуктуаций длины связей между соседними частицами. В модели из работы [13] они равны 5%, а в нашей модели – 7%. Другой характеристикой может служить средний угол между концевыми связями. В модели из работы [13] этот угол составляет  $20.7^\circ$ , в нашей модели –  $38^\circ$ . В работе [15] рассматривается модель, очень близкая к нашей, но в ней гибкость вводится с помощью локального потенциала, зависящего от угла между соседними связями. При значении персистентной длины  $l_p = 50$ , близком к нашему значению  $l_p = 59.7$ , ЖК-переход наблюдался уже для цепочки из шести частиц. Как было показано, в данном случае причиной различий является неоднородное распределение гибкости в нашей модели, на что указывает рис. 12. В модели из работы [15] задание локального углового потенциала приводит к однородному распределению гибкости на изгиб вдоль цепи. Таким образом, на возможность образования ЖК-фазы

влияет не только величина гибкости, но и ее распределение вдоль цепи.

В данной работе рассматривали цепи разной длины  $N_c$  при постоянной константе упругости  $K_s$  для потенциалов, описывающих взаимодействие частиц вдоль цепи. Следующим этапом будет изучение влияния изменения константы упругости  $K_s$  и связанной с ней персистентной длины на фазовое поведение системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenkel D., Mulder B.M. // Molec. Phys. 1985. V. 55. № 5. P. 1171.
2. Veerman J.A., Frenkel D. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. № 6. P. 3237.
3. Gay J.G., Berne B.J. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 6. P. 3316.
4. Chandrasekhar S. Liquid Crystals. Cambridge. Cambridge University Press, 1992.
5. Khokhlov A.R., Semenov A.N. // Physica A. 1981. V. 108. № 2/3. P. 546.
6. Khokhlov A.R., Semenov A.N. // Physica A. 1982. V. 112. № 3. P. 605.
7. Onsager L. // Ann. (N.Y.) Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
8. Flory P. J. // Proc. R. Soc. London. Ser. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
9. Odijk T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2313.
10. Hentschke R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1192.
11. Dupre D.B., Yang R. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 11. P. 7466.
12. Fynnewever H., Yethiraj A. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 4. P. 1636.
13. Allen M.P., Wilson M.R. // Molec. Phys. 1992. V. 80. № 2. P. 277.
14. Dijkstra M., Frenkel D. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. № 6. P. 5891.
15. Kolb A. Dissertation. Mainz University, 1999.
16. Berendsen H.J.C., Postma J.P. M., van Gunsteren W.F. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
17. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulations of Liquids. Oxford: Clarendon, 1987.
18. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.

## Computer Simulation of a Liquid-Crystal System of Semirigid Rodlike Linear Molecules

N. K. Balabaev\*, A. A. Darinskii\*\*, I. M. Neelov\*\*, A. Zarembo\*\*\*, and F. Sundholm\*\*\*

\*Institute of Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences,  
pr. Nauki 4, Pushchino, Moscow oblast, 142290 Russia

\*\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\*\*Laboratory of Polymer Chemistry, University of Helsinki  
PB55, A.I. Virtasen Aukio 1, Helsinki, FIN-00014 Finland

**Abstract**—Systems consisting of semirigid linear molecules were simulated. The molecules consist of particles joined in a linear chain by continuous elastic potentials. The rigidity is ensured by introducing additional elastic potentials between all particles along the chain. The assumed elasticity coefficient provides for the consideration of sufficiently flexible linear molecules. The interaction between all particles in the system is described by the Lennard-Jones repulsive potential. Systems with various chain lengths are considered. The formation of the nematic liquid crystal phase was observed only in the system with chains consisting of eight particles. The structural characteristics, binary distribution functions, translational mobility, etc. were calculated for this system. The results are compared with the results obtained in other studies of multiparticle semirigid models of molecules capable of forming a liquid crystal phase. The appearance of a liquid crystal order is shown to be due not only to the anisotropy and flexibility but also to the distribution of the flexibility along the chain.