

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ МОДЕЛИ ШТОКМАЕРА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА

В.Н. Блинов

МГУ им. М.В.Ломоносова, механико-математический факультет

blinov.venaimin@gmail.com

Поступила 18.03.2012

В данной работе вводится новый параметр порядка, позволяющий описать фазы жидкости Штокмаера. На его основе мы строим фазовую диаграмму в области приведённых плотностей $0.1 \leq \rho^* \leq 0.32$. Указанный параметр порядка позволяет исследовать фазовый переход неупорядоченная жидкость \rightarrow жидкость с локальным ориентационным порядком.

УДК 538.9, 519.245

1. Введение

В данной работе используется мезоскопический подход к исследованию жидкости Штокмаера, заключающийся в рассмотрении большого числа отдельных частиц. Этот путь исследования сочетает преимущества микроскопического подхода с возможностью наблюдения некоторых макроскопических эффектов.

В частности, такой подход оказывается плодотворным для модели Штокмаера, своеобразие которой состоит в наличии фазового перехода в состояние, напоминающее жидкий кристалл. Отличие от жидкокристаллической фазы состоит в том, что ориентационная упорядоченность имеет место на мезо- и отсутствует на макромасштабах.

Таким образом, это явление требует для своего описания введения необычного параметра порядка, который способен регистрировать мезоскопическую ориентационную упорядоченность.

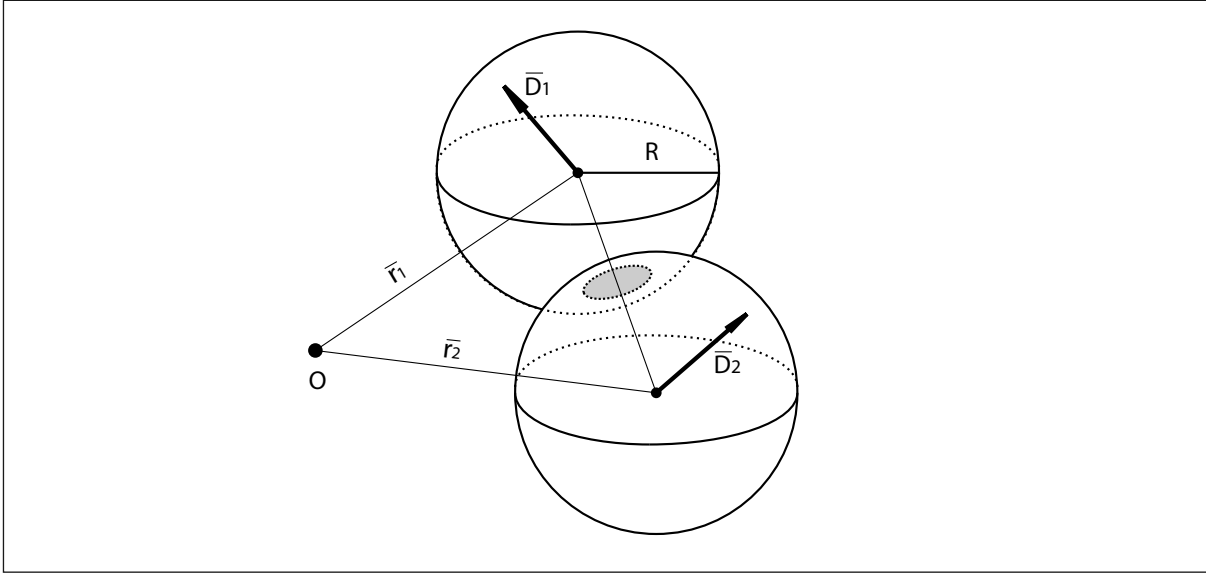


Рис. 1: Две частицы модели Штокмаера.

1.1. Модель

В данной работе изучается модель, представляющая собой газ диполей, дополнительно взаимодействующих между собой в соответствии с потенциалом Леннарда-Джонса. Полная потенциальная энергия модели имеет вид

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} [U_{lj}^{ij} + U_{dd}^{ij}]$$

где

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

и

$$U_{dd}^{ij} = \frac{\vec{D}_i \cdot \vec{D}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} - 3 \frac{(\vec{D}_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))(\vec{D}_j \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^5}.$$

При этом, r_i радиус-вектор частицы номером i , а D_i – величина её диполя. Параметры ϵ и R характеризуют потенциал Леннарда-Джонса

Исследование модели Штокмаера использует преимущественно численные методы. Значительная часть результатов, полученных до 2005 года приведена в обзоре [1].

Проведённые ранее исследования показали, что модель Штокмаера образует изотропную фазу при высокой температуре. С другой стороны при достаточно высокой концентрации и низкой температуре наблюдаются фазы, которые принято считать кристаллическими, [2, 3]. Ввиду этого в данной системе можно ожидать наличия фазовых переходов.

Так, ранее было получено наличие перехода из *изотропной* жидкости в *ориентационно упорядоченную* в разбавленных растворах модели Штокмаера, [4,5,6,7]. Упорядоченная жидкость в этом случае образована цепочками частиц, причём в каждой цепочке диполи соседних звеньев сонаправлены, рис. 2.

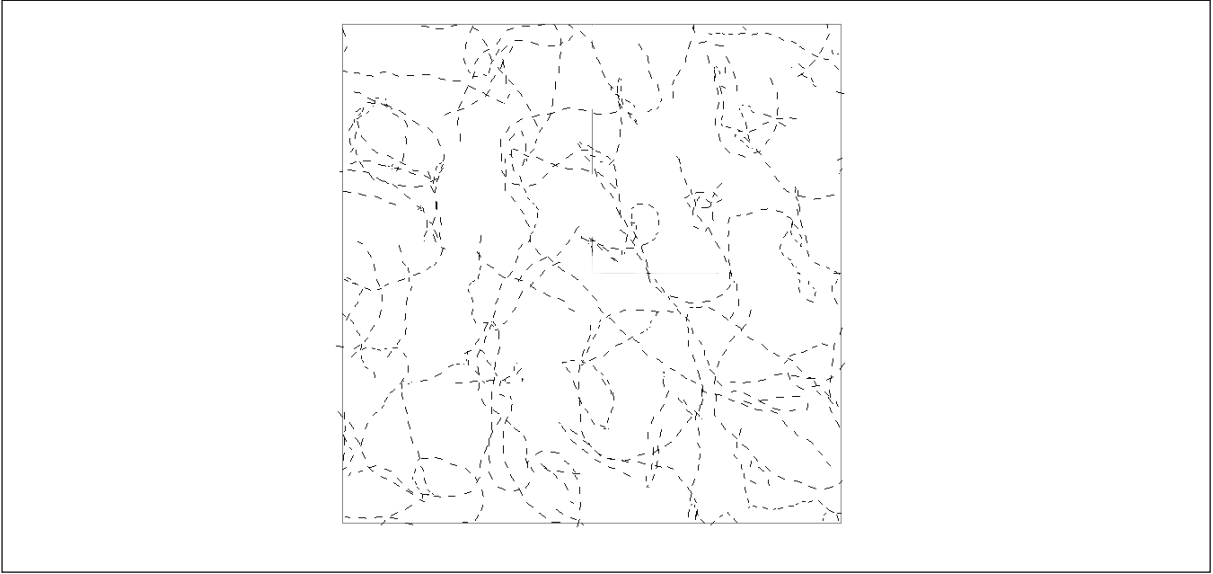


Рис. 2: Ориентационно упорядоченная жидкость Штокмаера.

Поскольку первичный интерес к подобным моделям состоит в их применении к описанию эффектов в магнитных жидкостях, расчёты часто производятся во внешнем поле, и изучается зависимость поведения системы от значения последнего. При этом введение внешнего поля порождает выделенное направление в системе, а потому может существенным образом повлиять на поведение изучаемой модели. Несмотря на большое количество работ по модели Штокмаера, подробная фазовая диаграмма, включающая зависимости от значений диполей и других параметров потенциала, до сих пор не была описана в литературе. Кроме того, особый интерес представляют энтропийные эффекты и их влияние на структуру жидкости Штокмаера в окрестности зоны фазового перехода.

1.2. Параметры порядка в ЖК

Ориентационную упорядоченность в жидких кристаллах принято описывать параметром порядка, что позволяет включить явление фазового перехода *неупорядоченная жидкость* \rightarrow *жидкий кристалл* в общую теорию фазовых переходов второго рода, [8].

В рамках теории Ландау этот переход в случае нематического жидкого кристалла описывается тензорным параметром порядка Де Жена Q_{ij} , [8, 9], с компонентами

$$Q_{ij} = \langle l_i l_j \rangle - \frac{1}{3} \langle l_k l_k \rangle \delta_{ij},$$

которые представляют собой локальные средние от квадратичных комбинаций, образованных проекциями ортами длинной молекулярной оси l . В этом выражении δ_{ij} – символ Кронекера, \vec{l} – векторы, описывающие направления молекулы, а треугольные скобки означают термодинамическое осреднение.

Отметим, что этот параметр порядка *глобальный*, то есть, для его отличия от нуля необходима значительная упорядоченность всего объёма с малыми изменениями оси нематика в разных частях жидкого кристалла. Однако, как показывает числен-

ное моделирование жидкости Штокмаера, в рассматриваемой модели имеет место ориентационный порядок на масштабах порядка $10 - 100R$, где R – радиус частиц. Существенно, что подобные масштабы много больше расстояния между отдельными частицами, но малы с макроскопической точки зрения. Так, например, для коллоидов размер частицы составляет $\sim 10^3 \text{ \AA} = 10^{-5} \text{ cm}$, тогда упорядоченность имеет место на масштабах порядка $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}$. Подобная оценка для молекул воды даёт структуры размером $10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm}$.

С этой точки зрения, применимость нематического параметра порядка существенно ограничена свойством модели Штокмаера.

2. Локальный порядок

Как было замечено ранее, параметр порядка де Жена глобален, то есть требует всюду наличия нематической структуры. В модели Штокмаера, по-видимому, все упорядоченные структуры, образующиеся при низких температурах, имеют лишь локальный ориентационный порядок, но не имеют глобального, рис. 3.

Следуя общей теории Ландау, фазовый переход второго рода может быть описан посредством параметра порядка. В нашем случае его роль играет величина, принимающая нулевое значение в неупорядоченной фазе, и значение, существенно отличное от нуля в фазе с локальным ориентационным порядком.

Основным результатом данной работы является введение мезоскопического локального параметра порядка следующего вида

$$G = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{0 \leq i < j \leq N} \frac{R^2}{|\vec{d}_i| |\vec{d}_j|} \frac{\vec{d}_i \cdot \vec{d}_j}{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2} \right\rangle. \quad (1)$$

Все используемые в данной формуле обозначения употреблялись ранее при описании потенциалов.

Данный параметр порядка введён таким образом, что любая пара частиц, чьи диполи сонаправлены, увеличивает его, причём это увеличение тем больше, чем ближе находятся частицы. С противоположно направленными диполями всё наоборот: они уменьшают параметр порядка, причём имеется обратная зависимость этого уменьшения от расстояния между частицами. В результате, введённый параметр порядка описывает локальную упорядоченность в объёме модельной среды.

Отметим, что параметр порядка, чувствительный к локальной ориентации, может иметь и другую форму. Так, вместо квадрата расстояния в выражение 1 можно поставить другую степень, экспоненту или другую функцию, определяемую рассматриваемой моделью (в том числе и в случае, когда порядок не нематический). Наш выбор связан, прежде всего, с удобством вычисления, поскольку все переменные величины, которые здесь используются, оказываются уже посчитанными при вычислении потенциальной энергии.

Новизна данного параметра порядка состоит в том, что он позволяет количественно описать степень локальной упорядоченности системы. Несмотря на то, что локальная упорядоченность в жидкости Штокмаера была замечена и в более ранних работах, мы не смогли найти упоминаний о том, как оценить подобную характеристику количественно.

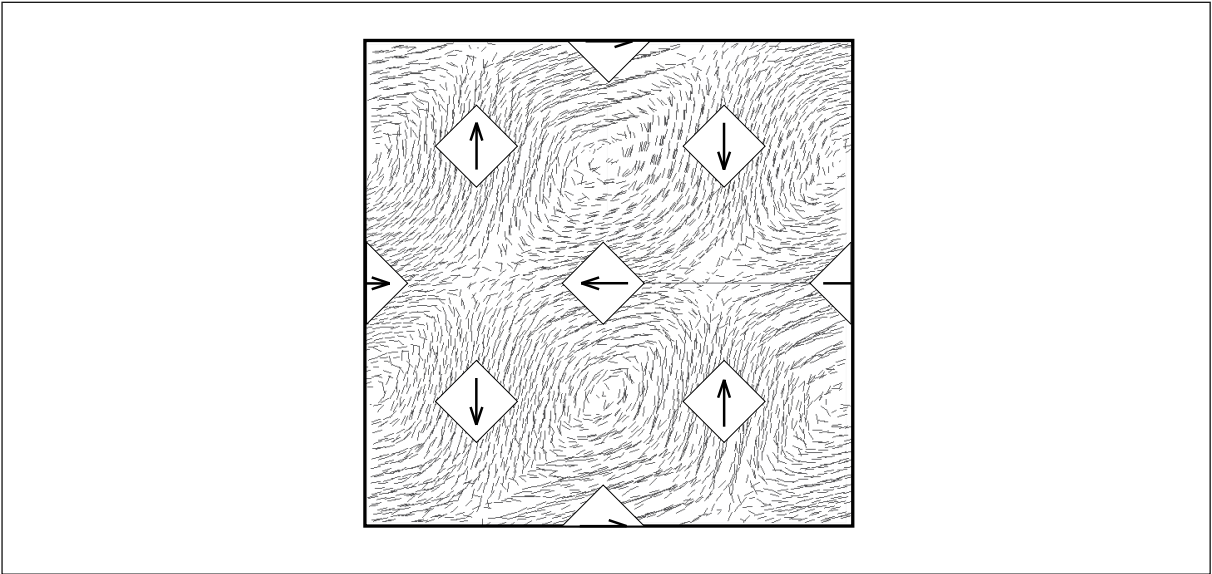


Рис. 3: Локально упорядоченная фаза без глобального порядка. На рисунке изображены проекции диполей. Стрелки обозначают локальную ориентацию диполей.

3. Численное моделирование

Проводилось моделирование термодинамического поведения модели Штокмаера в кубе с периодическими граничными условиями. При этом, следующие параметры считались постоянными: глубина потенциала Ленарда-Джонса ϵ равна 0.25 для всех частиц, по всех частицах значение дипольного момента D бралось равным 5, радиусы всех частиц R равны 1 во всех расчётах, число частиц N равно 2000 или 5000 (каждое вычисление проводилось для обеих систем во избежание ошибок).

Ввиду необходимости проведения моделирования методом Монте Карло [10] на большом отрезке температур для каждой системы, появилась необходимость ускорить расчёты. С этой целью был использован метод *отжига*, обычно применяющийся для нахождения глобального минимума функций, зависящих от многих параметров, [11].

Алгоритм начинает со случайного распределения частиц при высокой температуре (по сути, в газовой фазе). После $1 \div 2 \cdot 10^8$ шагов Монте Карло вычисление останавливается и полученная на последнем шаге система принимается в качестве начального условия для нового вычисления с теми же параметрами, но при уменьшенной температуре. Подобная модификация позволяет значительным образом (примерно в 10 раз) сократить время расчёта на каждой температуре.

Следует отметить, что, поскольку подобный метод используется для поиска глобального минимума, можно ожидать, что в пределе нулевой температуры система займёт положение глобального минимума, что согласуется с общей термодинамической теорией. Ввиду этого, данный процесс может рассматриваться физически как медленное охлаждение.

4. Результаты

Мы будем использовать обозначения, введённые в работе [1]. Так, приведённой плотностью назовём величину $\rho^* = 8NR^3/V$ где V – объём ячейки, N – число частиц, а R – радиус частицы. В данной работе нас интересует поведение системы в области $0.1 \leq \rho^* \leq 0.32$.

В качестве единицы измерения температуры T^* будем использовать величину, получаемую следующим образом. поскольку нас интересуют коллоидные системы, возьмём радиус частицы, равный $\sim 10^3 \text{ \AA} = 10^{-5} \text{ cm}$, что по порядку величин соответствует размеру коллоидной частицы. Величину диполей возьмём по порядку равной $\sim 10 \text{ Debye}$. В этом приближении мы можем оценить порядок энергии диполь-дипольного взаимодействия, которая вносит ощутимый вклад при образовании упорядоченной фазы

$$U_{dd} = \frac{D^2}{R^3} \sim \frac{100 \cdot \text{cm}^2 \cdot e^2}{(10^{-5})^3 \cdot \text{cm}^3} = 10^{-13} \text{ erg}.$$

Используя полученное число как оценку средней энергии частицы ($kT^* \sim U_{dd}$), для $T=300\text{K}$ будем иметь

$$\frac{kT}{kT^*} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{10^{-13}} \approx 0,41$$

Другими словами, $0,41kT^*$ в наших единицах соответствует температуре в 300К. Принимая во внимание тот факт, что получаемые нами величины температуры имеют тот же порядок, можно заключить, что модель Штокмаера даёт хорошее качественное описание рассматриваемых явлений.

Характерные температурные зависимости локального параметра порядка G и потенциальной энергии, полученные на основании проведённых вычислений, приведены на рисунках 4 и 5.

Обратим внимание на следующие области графика 4:

область А ($0.01 \leq kT^* \leq 0.42$) соответствует фазам локальным ориентационным порядком;

область В ($0.42 \leq kT^* \leq 0.65$) соответствует зоне фазового перехода. Поведение параметра порядка схоже с поведением намагниченности в модели Изинга, а потому указывает на фазовый переход второго рода;

область С ($0.65 \leq kT^* \leq 1.40$) соответствует области с отсутствием ориентационного порядка.

Помимо перечисленных выше областей обратим внимание на точку c' при $kT^* \approx 0,9$. В этой точке сложно заметить особенность ввиду масштаба по оси ординат графика 4. На графике 5, при этом, видно, что в точке c' график имеет разлом, то есть, разрыв производной, что свидетельствует о фазовом переходе второго рода.

Область В соответствует, при этом, фазовому переходу *неупорядоченная жидкость* \rightarrow *жидкость с локальным ориентационным порядком*.

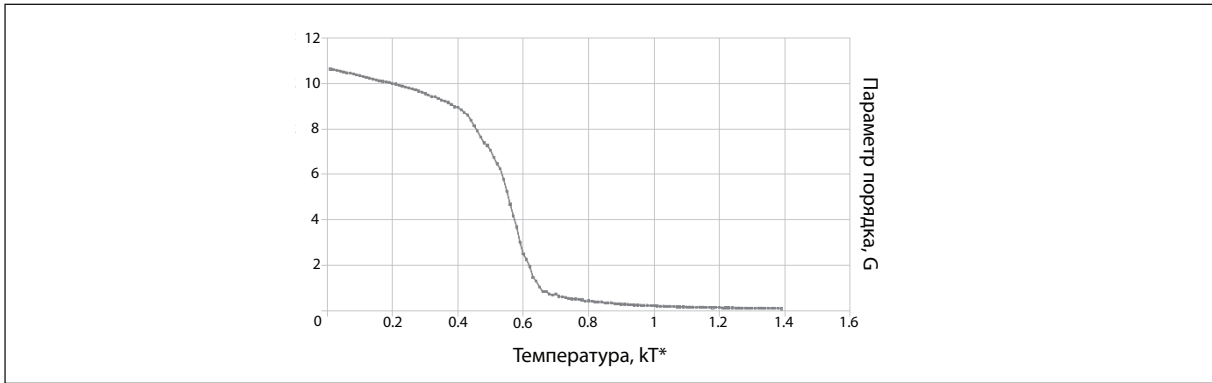


Рис. 4: Зависимость значения параметра порядка G от температуры. Плотность $\rho^* = 0,16$, число частиц $N=5000$.

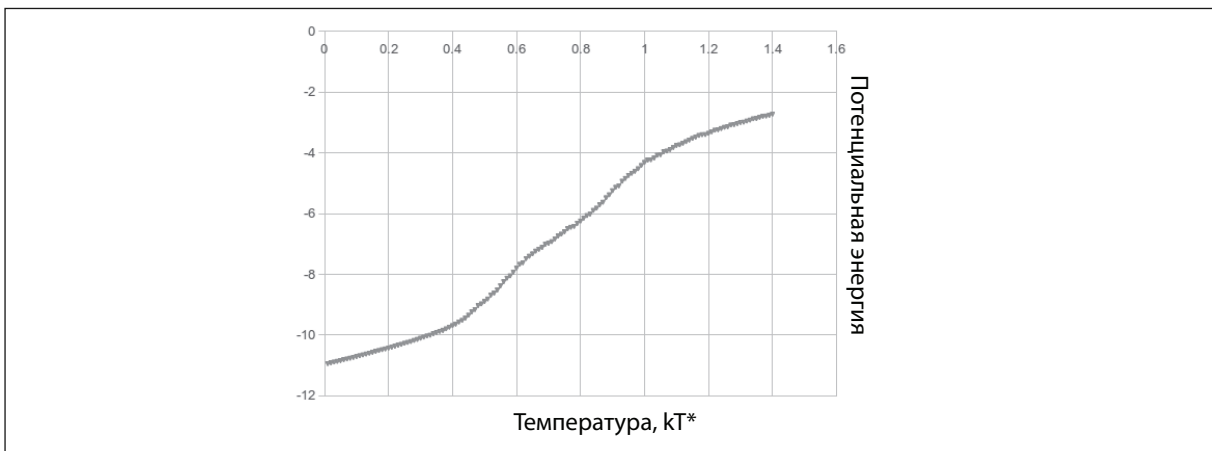


Рис. 5: Зависимость значения потенциальной энергии от температуры. Плотность $\rho^* = 0,16$, число частиц $N=5000$.

Наконец, обратим внимание ещё на две точки графика 4: $kT^* \approx 0.46$ и $kT^* \approx 0.55$. Эти точки соответствуют локальным максимумам производной параметра порядка G ; мы вернёмся к ним чуть позже.

Как видно из графиков 4 и 5, описание фазового перехода с помощью параметра порядка является более чётким и наглядным в том смысле, что его не видно на графике энергии столь же отчётливо.

Обратимся теперь к фазовой диаграмме, построенной на основании локального параметра порядка G , рис. 6. Рассмотренный выше график температурной зависимости параметра порядка 4 есть ни что иное как вертикальное сечение (то есть, при фиксированной плотности) данной диаграммы. Тогда области A, B, C графика 4 соответствуют теперь зонам выше d , между d и b , и ниже b (рис. 6). Точке c' соответствует кривая a , а локальные максимумы температурной зависимости параметра порядка (по сути, $\frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{\rho^* = const}$) обозначены пунктирной линией c .

Таким образом, три основные сплошные линии a, b, d разделяют фазовую диаграмму 6 на 4 части:

зона над d соответствует фазе с локальным ориентационным порядком;

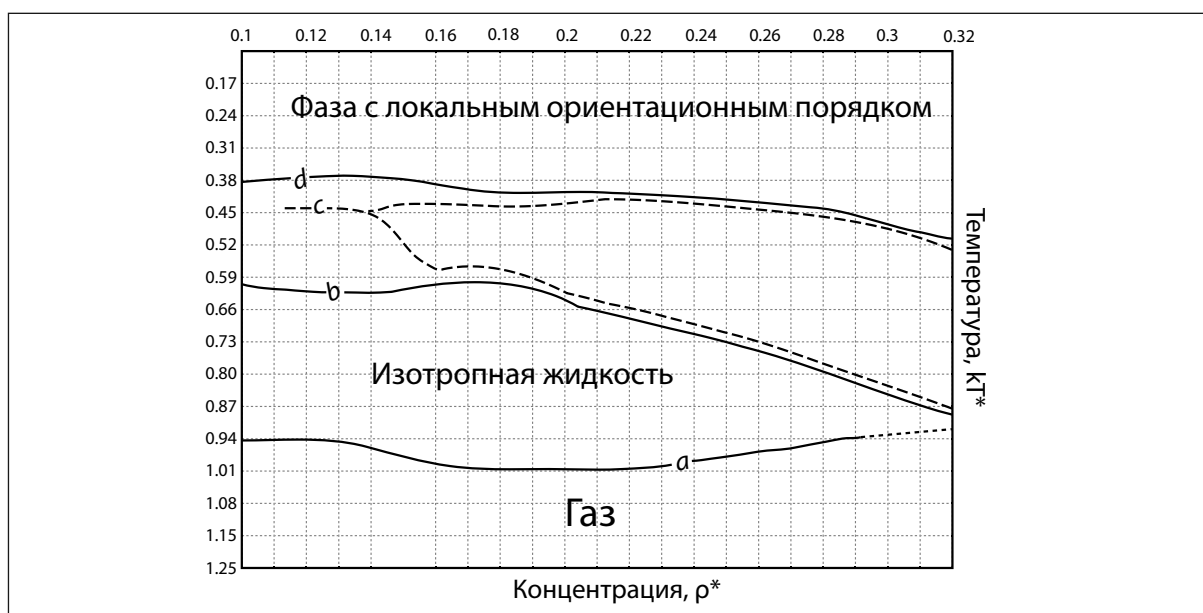


Рис. 6: Фазовая диаграмма жидкости Штокмаера, построенная на основе локального параметра порядка. Сплошные линии *a*, *b*, *d* соответствуют границам зон, пунктирная линия *c* обозначает локальные максимумы параметра порядка G в области перехода.

часть диаграммы между *b* и *d* – зона перехода (появление локально общей ориентации диполей);

зона между линиями *b* и *a* соответствует анизотропной жидкости;

наконец, ниже *a* расположены точки, в которых модель имеет газообразное состояние.

Результаты счёта показывают, что характерное расположение частиц в жидкости Штокмаера зависит как от температуры, так и от концентрации. Приведём информацию о том, какое характерное строение имеет модель Штокмаера при различных значениях температуры и концентрации. Все приведённые данные являются результатом визуального исследования конформаций при каждой отдельной температуре. Под кривой *a* модель имеет газовую фазу, и частицы имеют равномерное распределение как по координатам, так и по направлению диполей.

Далее, зона между *b* и *a* характеризуется появлением флуктуаций плотности: появляются комки из частиц, и, наоборот, значительные участки без частиц.

Далее, при уменьшении температуры за линию *b* (вверх на приведённых фазовых диаграммах) наблюдается зарождение локального порядка. На этом этапе в плотных частях жидкости появляются вихревые участки и участки сонаправленных диполей. Этот порядок, при этом, достаточно сильно искажён. При проведении охлаждения от *b* к линии *d* наблюдается каскад перестроений, каждый из которых содержит два шага:

- (1) изменение конформации вследствие сдвига частиц
- (2) смена ориентации диполей в новой конформации, полученной после первого шага.

Второй шаг каждого из перестроений происходит достаточно резко, и ему соответствует локальный максимум производной параметра порядка G . Эти точки мы обозначили пунктирной линией на рис. 6. Так, двойная линия в области высоких концентраций означает то, что нам удалось выявить два перестроения в процессе фазового перехода.

Соображения Пикина, [9], об отличиях фазового перехода в жидких кристаллах от фазового перехода второго рода по теории Ландау, наводят нас на мысль о том, что в них может иметь место подобный каскад переходов между полиморфными ЖК-фазами. Ввиду этого, мы считаем, что рассмотрение и подробное изучение этого каскада представляет особый интерес.

Отметим также, что в ходе вычислений (при более высоких концентрациях) мы наблюдали перестроение из вихревой структуры (аналогичной изображённой на рис. 3) в нематические слои (изображены на рис. 7 справа). Это перестроение напоминает переход в ХУ-модели, в которой сначала из изотропной фазы образуется фаза с вихрями, а последняя, в свою очередь, переходит в намагниченное состояние при низких температурах.

Таким образом, фазовая диаграмма модели Штокмаера, по-видимому, во многом определяется влиянием энтропии.

Помимо самого перехода, интерес также представляет разнообразие низкотемпературных фаз. При понижении температуры ниже границы, обозначенной на фазовых диаграммах d , моделируемая модель образует локально упорядоченную фазу. В рассматриваемом участке концентраций нам удалось различить три вида упорядоченных состояний (рис. 7), а именно:

жидкость из глобул, в которых диполи образуют вихри (диполи в каждой глобуле выглядят как птичье гнездо);

водорослеобразная фаза, в которой частицы образуют сложную сеть, причём диполи могут образовывать как вихри, так и нематические стебли;

фаза из чередующихся антипараллельных нематических слоёв.

Вопрос о том, есть ли фазовый переход между этими фазами по концентрациям остаётся открытым. На наш взгляд, эти преобразования являются постепенными и не имеют чёткой границы.

Отметим, что нам не удалось найти упоминаний о существовании последнего типа конформаций, несмотря на большое число публикаций по данному вопросу.

5. Выводы

Фазовое поведение модели Штокмаера всё ещё требует тщательного исследования. В частности, особый интерес представляет характер перехода *изотропная жидкость* → *жидкость с локальным ориентационным порядком* и его энтропийные особенности.

В данной работе мы предлагаем новый метод, основанный на исследовании локального ориентационного порядка интересующей нас системы. Введённый мезоско-

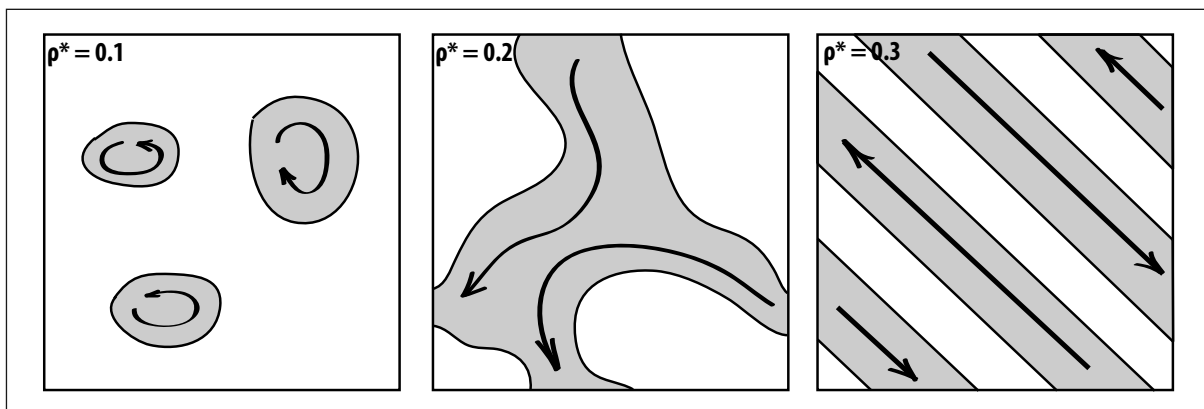


Рис. 7: Схематичные изображения трёх низкотемпературных фаз: жидкость из глобул с вихревой ориентацией диполей (слева); водорослеобразная структура (в центре); фаза, состоящая из антипараллельных нематических слоёв. Локальная ориентация диполей обозначена стрелками.

пический параметр порядка позволил описать количественно степень локальной упорядоченности системы, а также фазовый переход к локально упорядоченным фазам.

Кроме того, используемый для построения метод отжига позволил повысить скорость вычислений и получить фазу, которая ранее не была получена в литературе. Мы считаем, что данные используемые нами методы окажутся полезными в исследовании жидких кристаллов, структур и моделей в физике мягкой материи. Изучение модели Штокмаера может также быть полезным в изучении структурных свойств воды. Каждая молекула воды имеет значительный дипольный момент, а потенциал Леннарда-Джонса используется в молекулярно-динамических водных моделях TIP3P и TIP4P. Сочетание этих фактов наталкивает на мысль о разумности рассмотрения жидкости Штокмаера в качестве грубой модели воды. Более того, представления о воде как о локальном кристалле обсуждаются достаточно давно [12]. Рассматриваемая модель предлагает представление воды как локального *жидкого* кристалла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 11-02-01462-а и 10-01-00748.

Литература

1. J.-J. Weis, D. Levesque. Simple dipolar Fluids as Generic Models for Soft Matter, *Adv. Polym. Sci.* (2005) 185: 163-225.
2. B. Groh and S. Dietrich. Crystal structures and freezing of dipolar fluids, *Phys. Rev. E*, 63, 021203, 2001.
3. Antti-Pekka Hynninen and Marjolein Dijkstrac. Phase Diagram of Dipolar Hard and Soft Spheres: Manipulation of Colloidal Crystal Structures by an External Field, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 138303, 2005.
4. Philip J. Camp, J.C. Shelley, G.N. Patey. Isotropic Fluid Phases of Dipolar Hard Spheres. *Phys. Rev. Lett.*, textbf84, 1, 2000.
5. Jorg Bartke and Reinhard Hentschke. Phase behaviour of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation, *Phys. Rev. E* 75, 061503 (2007).
6. Kevin Van Workum, Jack F. Douglas. Equilibrium polymerization in the Stockmayer fluid as a model of supermolecular self-organization, *PRE* 71, 031502, 2005.
7. Dongqing Wey and G.N. Patey. Orientational order in simple dipolar liquids: computer simulation of a ferroelectric nematic phase, *Phys. Rev. Lett.* 68(13), 2043 (1992).
8. P.G. De Gennes. The physics of liquid crystals, Oxford, Clarendon Press, 1974.
9. S.A. Pikin. Structural transformations in liquid crystals, *Gordon and Breach Science Publishers*, 1991.
10. Daan Frenkel, Berend Smit. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications, *Academic press*, 2002.

11. *David Vanderbilt, Steven G Louie.* A Monte carlo simulated annealing approach to optimization over continuous variables, *J.Comp.Phys.* 56, 2, 259-271 (1984)
12. *J.I.Frenkel.* Kinetic Theory of Liquids, Oxford university press, 1946.

LOCAL ORIENTATIONAL ORDER IN THE STOCKMAYER LIQUID

V.N. Blinov

*Department of mechanics and mathematics
The Lomonosov Moscow State University*

blinov.venaimin@gmail.com

Received 18.03.2012

Phase behaviour of the Stockmayer fluid is studied with a method similar to the Monte-Carlo annealing scheme. We introduce a novel order parameter which is sensitive to the local co-orientation of the dipoles of particles in the fluid. We exhibit a phase diagram based on the behaviour of the order parameter in the density region $0.1 \leq \rho^* \leq 0.32$. Specifically, we observe and analyse a second order locally disordered fluid \rightarrow locally oriented fluid phase transition.

