

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ТОНКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК*

MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATION OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS AND THIN LIQUID CRYSTAL FILMS

А. Л. Цыкало и А. Д. Багмет

Кафедра криогенных установок,

Одесский технологический институт холодильной промышленности, Одесса**

(Поступила в редакцию 10-го февраля 1978 г.)

Molecular dynamics study of the structure characteristics of nematic liquid crystal (distribution functions of mass centers, order parameters ($\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$), distribution functions of orientations), the characteristics of dynamic behaviour of molecules (autocorrelation velocity functions, selfdiffusion tensor components) and the thermodynamic properties were performed. The properties of thin films of nematic liquid crystals were investigated too.

1. Введение

Применение метода молекулярной динамики представляется одним из наиболее перспективных направлений в расчетно-теоретическом исследовании важнейших свойств жидких кристаллов. Основные преимущества этого метода перед традиционно используемыми состоят в возможности строгого решения статистической задачи для заданного межмолекулярного взаимодействия, определения как термодинамических, так и переносных свойств жидких кристаллов, исследования тонких характеристик структуры вещества и динамического поведения его частиц, которые не всегда могут быть определены экспериментальным путем. Между тем другие существующие молекулярно-статистические теории нематического состояния (теория Майера-Саупе и её модификации [1, 2], теория масштабных частиц [3], решеточные

* Presented at the Second Liquid Crystal Conference of Socialist Countries, Sunny Beach, Bulgaria, September 27-30, 1977.

** Address: Technological Institute of Refrigerating Industry, Petra Velikogo St. 1/3, 270000 Odessa, USSR.

модели [4]) не позволяют решить эту задачу без привлечения допущений, влияние которых трудно оценить (пренебрежение ближними корреляциями в ориентациях частиц, приближение среднего молекулярного поля и т.п.).

Эффективность молекулярно-динамического метода исследования состоит также в том, что сравнение результатов машинных и реальных экспериментов может служить целям проверки и совершенствования модельных потенциалов взаимодействия молекул жидкокристаллических веществ. Кроме того, результаты машинного моделирования представляют собой эталон для определения надежности приближенных статистических теорий (прямое сравнение с опытными данными может приводить к неверным выводам из-за отсутствия точных сведений о форме потенциалов взаимодействия и о роли многочастичных сил).

Двумерные системы эллипсов были изучены ранее методами Монте-Карло [5] и молекулярной динамики [6]. Эти работы подтвердили важную роль формы молекулы в возникновении двумерной нематической структуры, однако из-за вычислительных трудностей трехмерная система методом Монте-Карло изучена не была [7]. Исследование изотропной фазы позволило установить её стабильность до плотностей, значительно больших предела, предсказанного теорией масштабных частиц. К сожалению, результаты работы [7] не согласуются с выводами аналогичного исследования [8]. Авторы работы [6] ограничились изучением лишь одного состояния системы.

2. Методика молекулярно-динамического моделирования жидких кристаллов и их тонких пленок

Молекулярно-динамические машинные „эксперименты“ осуществляются путем интегрирования уравнений движения частиц, помещенных в основной образец (имеющий форму куба или прямоугольного параллелепипеда) [9, 10]. В результате можно определить траекторию системы в фазовом пространстве и получить полную информацию о мгновенных и о средних значениях любых функций динамических переменных. В связи с тем, что многие нематические жидкие кристаллы могут быть успешно изучены на основе использования модели цилиндрически симметричных молекул [11], в настоящей работе молекулы полагались имеющими форму вытянутых эллипсоидов вращения и взаимодействующими между собой по парно-аддитивному потенциалу, учитывающему основные вклады в энергию взаимодействия молекул нематических веществ — анизотропные силы отталкивания и дисперсионного притяжения (потенциалы ϕ_2 и ϕ_4 по [10]). При этом отношения осей эллипсоидов вращения составляли 2.5; 3.0; 3.5. Уравнения движения, таким образом, учитывали 5 степеней свободы каждой молекулы. Использование периодических граничных условий, наложенных на грани основного образца (содержавшего 168 частиц), позволило изучать по существу бесконечную трансляционно-периодическую систему.

Интегрирование уравнений движения осуществлялось по конечно-разностной схеме Бимона [12], причем все расчеты проводились в приведенной форме. Для

приведения использовались энергетический (ε_0) и дистанционный (σ_{\perp}) параметры потенциала, а также масса молекулы (m). Приведенный временной шаг интегрирования составлял 0.005. Вращение молекул описывалось декартовыми координатами единичного вектора, определяющего направление длинной оси молекулы.

Начальное расположение центров масс молекул было полностью упорядоченным (параметр порядка $\langle P_2 \rangle = 1$). Начальная ориентация молекул задавалась таким образом, что направление директора \vec{n} совпадало с осью x декартовой системы координат. В процессе моделирования направление \vec{n} оставалось практически неизменным. Усреднение функций динамических переменных осуществлялось примерно за 1000 временных шагов после достижения равновесия.

При моделировании нематической пленки изучалась система 168 эллипсоидальных частиц, помещенных в основной образец — прямоугольный параллелепипед с ребрами $L_x = L_y < L_z$. С двух сторон образец был ограничен плоскими энергетически однородными поверхностями, перпендикулярными оси z ; на остальные грани образца накладывались обычные периодические граничные условия. Использование условия симметрии относительно „средней“ плоскости, параллельной стенкам и рассекающей пополам основной образец, позволило без увеличения затрат машинного времени изучать систему практически удвоенной толщины.

Взаимодействие частиц между собой соответствовало анизотропному парному потенциалу ϕ_4 [10]. Потенциал взаимодействия молекула–энергетически однородная стенка учитывал анизотропные силы отталкивания и дисперсионного притяжения и имел форму обобщенного потенциала Mu с параметрами ε и σ , зависящими от ориентации молекулы относительно стенки

$$\phi(\vec{u}, r) = \frac{2\pi}{3} \frac{\varepsilon_{1-c}}{\sigma_{1-c}^2} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{1-c}}{r} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{1-c}}{r} \right)^3 \right], \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1-c} &= \varepsilon_{0_{1-c}} (1 - \chi^2 u_x^2)^{-1/2}, \\ \sigma_{1-c} &= \sigma_{0_{1-c}} [1 - \chi u_z^2 / (1 - \chi^2 u_x^2)]^{-1/2}, \\ \chi &= (\sigma_{\parallel}^2 - \sigma_{\perp}^2) / (\sigma_{\parallel}^2 + \sigma_{\perp}^2), \end{aligned}$$

где u_x и u_z — проекции единичного вектора \vec{u} , определяющего направление длинной оси молекулы на соответствующую ось координат. Минимуму энергии взаимодействия соответствовала ориентация молекул вдоль оси x (эта ось соответствует направлению „легкого“ ориентирования).

При исследовании тонких нематических пленок было принято $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = 3.0$ и $\varepsilon_{0_{1-c}} = 5\varepsilon_0$. Начальные условия соответствовали равномерному распределению центров масс частиц по объему образца и низкой ориентационной упорядоченности ($\langle P_2 \rangle \simeq 0.06$). Для перехода системы в состояние равновесия потребовалось более 2000 временных шагов. Усреднение функций динамических переменных осуществлялось за 720 шагов. Результаты молекулярно-динамических „экспериментов“, выполненных для температуры $T^* = 0.75$ и двух значений плотности ($\rho^* = 0.25$ и 0.32), привели к качественно аналогичным результатам.

3. Основные расчетные соотношения

Трансляционная упорядоченность систем изучалась путем определения обычных радиальных функций распределения $g(r)$, которые находились по соотношению, известному для изотропных жидкостей [9]

$$g(r) = \Delta n(r)/4\pi r^2 \rho \Delta r, \quad (2)$$

где $\Delta n(r)$ — число центров частиц на расстоянии r от заданного центра, в шаровом слое $4\pi r^2 \Delta r$. Усреднение функции $g(r)$ проводилось по всем частицам основного образца и по траектории системы (по времени). Кроме того, рассчитывалась двумерная функция распределения $g_{\perp}(r)$ в плоскости, перпендикулярной директору \vec{n} .

Ориентационная упорядоченность системы цилиндрически симметричных частиц полностью определяется функцией распределения $f(\cos \theta)$, характеризующей вероятность расположения длинных осей молекул под углом θ к директору \vec{n} . Средние значения характеристик A , связанных с нематическим порядком, могут быть представлены в виде

$$\langle A(\cos \theta) \rangle = \int_{-1}^1 A(\cos \theta) f(\cos \theta) d(\cos \theta). \quad (3)$$

Определение функции $f(\cos \theta)$ опытным путем представляет серьезные трудности. Большинство экспериментальных методов позволяет найти лишь младшие коэффициенты $\langle P_2 \rangle$ разложения $f(\cos \theta)$ в ряд по полиномам Лежандра

$$f(\cos \theta) = \sum_l \frac{2l+1}{2} \langle P_l(\cos \theta) \rangle P_l(\cos \theta), \quad (4)$$

где l — чётное число (в силу эквивалентности \vec{n} и $-\vec{n}$). Значительный теоретический и практический интерес представляет установление количества параметров $\langle P_l \rangle$, достаточных для надежной характеристики нематической упорядоченности.

Особенности поступательного движения частиц в системе исследовались с помощью временных автокорреляционных функций линейных скоростей

$$\psi_{\alpha}(t) = \langle v_{\alpha}(0)v_{\alpha}(t) \rangle / \langle v_{\alpha}(0)v_{\alpha}(0) \rangle, \quad (\alpha = x, y, z) \quad (5)$$

где $v_{\alpha}(t)$ — проекция линейной скорости частицы на соответствующую ось декартовой системы координат. При этом изучалось движение частиц в направлениях, параллельном и перпендикулярном директору. В области состояний изотропной жидкости временные автокорреляционные функции $\psi_x(t)$, $\psi_y(t)$ и $\psi_z(t)$ совпадают в пределах статистических ошибок.

Коэффициенты самодиффузии системы были определены интегрированием $\psi(t)$ по времени:

$$D_{\alpha} = \langle v_{\alpha}^2 \rangle \int_0^{\infty} \psi_{\alpha}(t) dt, \quad (\alpha = x, y, z). \quad (6)$$

Согласно принятым обозначениям компонент тензора самодиффузии, параллельный \vec{n} , есть $D_{\parallel} = D_x$, а перпендикулярный \vec{n} есть $D_{\perp} = D_y = D_z$. Усредненный коэффициент самодиффузии рассчитывался по выражению

$$D_0 = \frac{1}{3}(D_{\parallel} + 2D_{\perp}). \quad (7)$$

Кроме того, коэффициент самодиффузии определялся по наклону линейной зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени

$$D_{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r_{\alpha}(t) - r_{\alpha}(0)]^2 \rangle}{2t}, \quad (\alpha = x, y, z) \quad (8)$$

где r_{α} — проекция вектора \vec{r} , определяющего расположение центра масс частицы.

Вращательное движение частиц в системе исследовалось с помощью временных автокорреляционных функций угловых скоростей

$$\psi_{\omega}(t) = \langle \vec{\omega}(0) \cdot \vec{\omega}(t) \rangle / \langle \vec{\omega}(0) \cdot \vec{\omega}(0) \rangle \quad (9)$$

и реориентационных временных корреляционных функций — векторной ($l = 1$) и тензорной ($l = 2$)

$$\psi_l(t) = \langle P_l[\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)] \rangle. \quad (10)$$

Временные автокорреляционные функции $\psi_{\alpha}(t)$ и $\psi_{\omega}(t)$ определяют соответствующие времена корреляции

$$\tau = \int_0^{\infty} \psi(t) dt. \quad (11)$$

По известной автокорреляционной функции угловых скоростей $\psi_{\omega}(t)$ определяется коэффициент вращательной диффузии

$$D_{\omega} = \frac{1}{2} \langle \omega^2 \rangle \int_0^{\infty} \psi_{\omega}(t) dt. \quad (12)$$

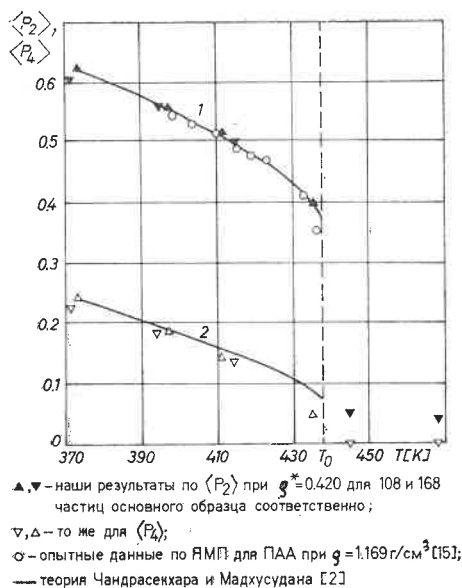
Эти функции и величины τ определяют характер вращательного движения молекул, играющего важную роль в интерпретации диэлектрической релаксации, инфракрасного поглощения, релеевского и комбинационного рассеяния света, рассеяния нейтронов, ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса.

При изучении тонких нематических пленок для определения зависимости локальной плотности числа частиц от расстояния до стенки основной образец разбивался на 80 одинаковых слоев (толщиной примерно $0.2 \sigma_0$) плоскостями, параллельными стенкам. По количеству частиц в каждом слое определялись унарные функции распределения. При исследовании ориентационной упорядоченности молекул пленки при различных расстояниях от стенки пространство между стенками разбивалось на слои толщиной $1.04 \sigma_0$. Определение основных характеристик осуществлялось путем, аналогичным описанному выше, однако влияние стенки вызывало соответствующие изменения этих характеристик.

4. Результаты и их обсуждение

Функции распределения центров масс молекул $g(r)$ и $g_{\perp}(r)$ нематической системы имели качественный характер, присущий обычной жидкости (высокий первый максимум и быстрое затухание последующих максимумов) и свидетельствующий о наличии ближнего и отсутствии дальнего порядка в расположении центров. Функция $g_{\perp}(r)$ в нематической фазе имела более выраженные осцилляции. Однако это различие уменьшалось по мере приближения состояния системы к изотропно-жидкому, при котором обе функции $g(r)$ и $g_{\perp}(r)$ совпадали в пределах погрешности молекулярно-динамического „эксперимента“. Найденное нами для *n*-азоксианизола (ПАО) интегрированием $g(r)$ среднее число частиц в первой координационной сфере при 400 К (6.6) при использовании потенциала взаимодействия с $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3.0$ хорошо согласуется с опытным значением 6.5 [13], найденным рентгенографическим путем при $T = 395$ К в магнитном поле $16000 G^1$.

Сравнение результатов определения температурной зависимости $\langle P_2 \rangle$ с помощью молекулярно-динамических „экспериментов“ с опытными данными по рассеянию рентгеновских лучей и ядерному магнитному резонансу [14, 15] свиде-



Черт. 1. Температурные зависимости параметров порядка $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ при постоянной плотности системы: 1 — $\langle P_2 \rangle$, 2 — $\langle P_4 \rangle$

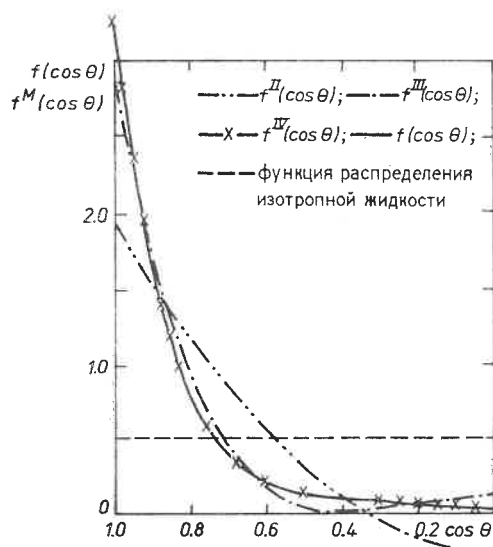
тельствует о согласии в пределах точности молекулярно-динамического метода (параметры потенциала: $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3.0$; $\sigma_0 = 5.01 \text{ \AA}$; $\varepsilon_0/K = 520$ К). Определение температурной зависимости $\langle P_2 \rangle$ ПАО при постоянной плотности ($\rho = 1.169 \text{ г/см}^3$)

¹ Использование модели $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 2.5$ привело к более высокому значению первого координационного числа (7.5).

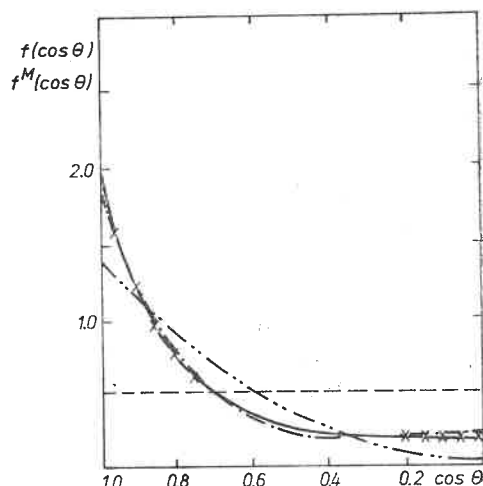
привело к хорошему согласию с опытными данными по ядерному магнитному резонансу [20] (чертеж 1). Специально осуществленный „эксперимент“ при температуре 470 К показал переход системы в изотропное состояние.

Найденные нами значения $\langle P_4 \rangle$ ПАА (чертеж 1) оказались согласующимися в пределах допусков с данными по рассеянию нейтронов [16]. Отметим, что результаты теории Майера-Саупе по $\langle P_4 \rangle$ существенно отличаются от опытных значений. Следует отметить, что использованные нами молекулярно-динамические модели не приводят к отрицательным значениям $\langle P_4 \rangle$ в области нематической мезофазы (при уменьшении ориентационной упорядоченности параметр $\langle P_4 \rangle$ приближался к нулю, оставаясь положительным). В некоторых случаях наблюдались отрицательные значения параметра $\langle P_6 \rangle$, но при этом его абсолютные значения не превышали статистических ошибок расчета.

Рассчитанные функции распределения $f(\cos \theta)$ для различных состояний нематической мезофазы имели острый максимум при $\theta = 0$ (чертежи 2,3).



Черт. 2



Черт. 3

Черт. 2. Полная $f(\cos \theta)$ и усеченные $f^M(\cos \theta)$ ориентационные функции распределения для состояния высокой упорядоченности ($\langle P_2 \rangle = 0.58$; $\langle P_4 \rangle = 0.22$; $\langle P_6 \rangle = 0.05$)

Черт. 3. Полная $f(\cos \theta)$ и усеченные $f^M(\cos \theta)$ ориентационные функции распределения для состояния низкой упорядоченности ($\langle P_2 \rangle = 0.36$; $\langle P_4 \rangle = 0.09$; $\langle P_6 \rangle = 0.01$). Обозначения чертежа 2

Изменение состояния системы в направлении уменьшения общего ориентационного порядка приводило к уменьшению величины максимума и крутизны кривой (функция $f(\theta)$ приближалась к соответствующей изотропной жидкости). Найденные нами функции распределения $f(\cos \theta)$ качественно согласуются с опытными данными по рассеянию рентгеновских лучей для ПАА [17, 18]. Однако выводы о количественном соответствии сделать затруднительно, поскольку опыты проводились

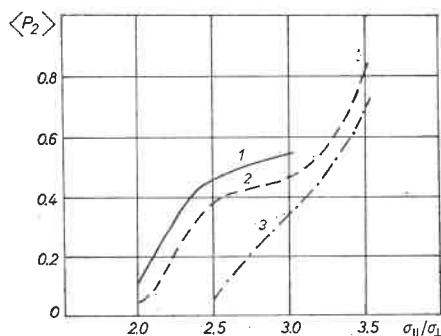
при невысоких ориентирующих воздействиях и характеризуют свойства недостаточно упорядоченного жидкокристаллического макрообразца; молекулярно-динамический „эксперимент“ определяет свойства микрообласти нематической фазы.

Определенный интерес представляет определение количества членов ряда (4), достаточных для удовлетворительного представления $f(\cos \theta)$ и соответствующего количества параметров $\langle P_1 \rangle$. Прямое сравнение найденных молекулярно-динамическим методом функций $f(\cos \theta)$ и „усеченных“ функций $f^M(\cos \theta)$ (здесь M — число учтенных членов ряда) свидетельствует о том, что при высокой ориентационной упорядоченности системы ($\langle P_2 \rangle = 0.58$) необходим учет параметров $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$ и $\langle P_6 \rangle$ (чертеж 2). Однако для состояний низкой упорядоченности ($\langle P_2 \rangle = 0.36$) достаточен учет $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ (чертеж 3).

Использованная нами молекулярная модель с параметрами $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3.0$; $\sigma_0 = 5.30 \text{ \AA}$ и $\varepsilon_0/K = 400 \text{ K}$ позволила прийти к хорошему согласию с опытными данными по температурной зависимости $\langle P_2 \rangle$ метоксибензилиденбутиланилина (МББА) [19]. Однако зависимость $\langle P_4 \rangle$ от T несколько отличается от результатов, полученных методом рамановского рассеяния [21] и спектральными методами [22, 23]. Кроме того, наблюдается отличие молекулярно-динамической функции распределения $f(\cos \theta)$ от опытной для МББА в области температуры перехода в изотропную жидкость (при малых значениях $\cos \theta$). Это может служить указанием на некоторую неадекватность модели жестких цилиндрически симметричных частиц реальному МББА.

Результаты молекулярно-динамического моделирования, выполненного для полного потенциала (ϕ_2) и для отталкивательного (ϕ_3) потенциала [10], качественно близки между собой и свидетельствуют о том, что структура нематических систем определяется, в основном, отталкивательной частью межмолекулярного потенциала. Силы притяжения играют, по-видимому, второстепенную роль, хотя способствуют дополнительному упорядочению и несколько влияют на количественные характеристики. Эти выводы подтверждаются результатами недавних экспериментальных [24, 25] и теоретических работ [26].

Влияние несферичности частиц и плотности упаковки на ориентационную упорядоченность (параметр $\langle P_2 \rangle$) в системе эллипсоидальных отталкивающихся



Черт. 4. Зависимость параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ от степени несферичности частиц $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ при постоянном коэффициенте упаковки системы η : 1 — $\eta = 0.55$; 2 — $\eta = 0.53$; 3 — $\eta = 0.50$

частиц (потенциал ϕ_3 [10]) было нами специально изучено. Результаты представлены на чертеже 4 и свидетельствуют о том, что ориентационная упорядоченность системы возрастает по мере увеличения несферичности частиц и плотности упаковки. Обратят на себя внимание существование некоторого критического отношения осей $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$, ниже которого жидкокристаллическое состояние не возникает.

При исследовании динамических свойств нематических жидких кристаллов проводился анализ характера движения частиц в направлении, параллельном директору (автокорреляционная функция линейных скоростей $\psi_{\parallel}(t) \equiv \psi_x(t)$), и перпендикулярном директору ($\psi_{\perp}(t) = [\psi_y(t) + \psi_z(t)]/2$). В то время, как для изотропной жидкости $\psi_{\parallel}(t)$ и $\psi_{\perp}(t)$ совпадают в пределах статистической точности расчета, в нематической мезофазе вид этих функций резко различен. Функция $\psi_{\parallel}(t)$ убывает значительно медленнее, имеет единственный минимум в отрицательной области и затем плавно приближается к нулю; функция $\psi_{\perp}(t)$ убывает быстрее и представляет собой осциллирующую функцию. Последнее является следствием упругой реакции ближайших соседей на перемещение частицы в направлении, перпендикулярном директору. Каждая частица в результате взаимодействия с окружением меняет направление своего движения на обратное, о чем свидетельствуют явно выраженные отрицательные области обеих функций. Такие особенности автокорреляционных функций отражают различный характер поступательного движения частиц в направлениях, параллельном и перпендикулярном директору \vec{n} и свидетельствуют о более свободном перемещении молекул вдоль оси нематического порядка.

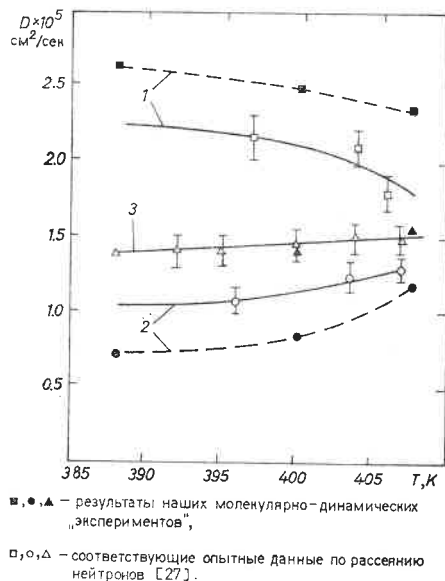
Использование выражения (6) позволило определить компоненты тензора самодиффузии системы. При этом оказалось, что отношение этих компонентов D_{\parallel}/D_{\perp} существенно зависит от степени ориентационной упорядоченности (параметр $\langle P_2 \rangle$) и соответственно от отношения осей молекулы $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ (при одинаковых коэффициентах упаковки и температуре). Так, при увеличении $\langle P_2 \rangle$ от 0.38 ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 2.5$) до 0.81 ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3.5$) отношение D_{\parallel}/D_{\perp} возрастает от 1.8 до 6.8, хотя усредненный коэффициент самодиффузии D_0 (выражение (7)) изменяется при этом незначительно.

На чертеже 5 представлены найденные нами температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{\parallel} , D_{\perp} и D_0 , которые сравниваются с опытными данными по рассеянию нейтронов в ПАА [27]. Наблюдается хорошее количественное соответствие расчетных и опытных зависимостей, однако в молекулярно-динамической модели отношение D_{\parallel}/D_{\perp} выше, чем соответствующее данным [27]. Следует иметь в виду, что опыты по рассеянию проводились при невысокой напряженности магнитного поля (1750 G), в то время как совершенствование ориентации кристалла продолжается до напряженности порядка 20000 G [28]. Таким образом, причиной наблюдаемых количественных расхождений может быть недостаточно хорошая ориентация образца в опытах по рассеянию.

Отметим, что при расчетах коэффициентов самодиффузии использовались параметры парного потенциала, найденные при сравнении расчетной и опытной температурных зависимостей $\langle P \rangle_2$ и приведенные выше. Использование выражений

типа (8) для расчета D_{\parallel} и D_{\perp} привело к аналогичным результатам, причем оказалось, что время формирования коэффициентов самодиффузии для ПАА составило величину порядка 4×10^{-12} с.

Автокорреляционные функции угловых скоростей (выражение (9)) изученных нематических систем быстро убывали со временем и имели глубокую отрицательную область. Это свидетельствует о высокой вероятности изменения направления вра-



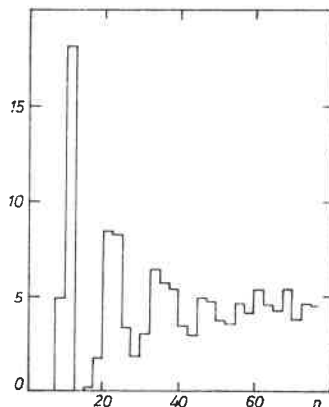
Черт. 5. Температурные зависимости компонентов тензора самодиффузии ПАА. Вертикальные штрихи характеризуют допуски опытных значений

щения молекулы на обратное в результате столкновения. Близкий характер функций $\psi_{\omega}(t)$ в нематическом и изотропножидком состояниях свидетельствует о сходстве вращательного движения в них. Коэффициент вращательной диффузии, найденный по соотношению (12), составил для модели ПАА $D_{\omega} = 0.4 \times 10^{10} \text{ C}^{-1}$ ($T = 406 \text{ K}$, $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3.0$), что разумно согласуется с опытной оценкой $10^{10} \div 10^{11} \text{ C}^{-1}$ [29].

Реориентационные корреляционные функции $\psi_l(t)$ ($l = 1, 2$), найденные по выражению (10), весьма медленно убывали со временем (это свидетельствует о том, что переориентация частиц затруднена и объясняет вероятность возникновения метастабильных состояний). На очень малых временах $\psi_l(t)$ имеет гауссову форму (вращение свободного ротатора), а на больших временах — экспоненциальный характер. Отношение времен корреляции τ_1/τ_2 для изученных нематических систем оказалось близким к трем, что свидетельствует о диффузионном характере вращательного броуновского движения [30].

Чертеж 6 демонстрирует распределение локальной плотности числа частиц в тонкой нематической пленке в зависимости от расстояния от энергетически одно-

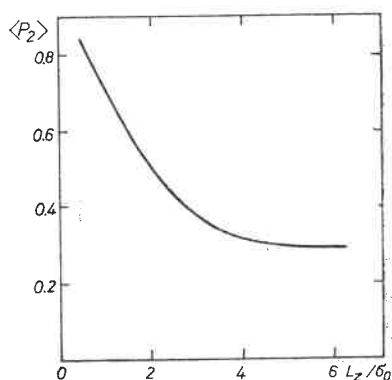
родной плоской стенки. Из гистограммы видно, что первоначально однородное распределение частиц нарушается и у стенки образуется ряд молекулярных слоев (им соответствуют выраженные пики распределения плотности числа частиц). Важно подчеркнуть, что первый пристенный слой четко отделен от остальных



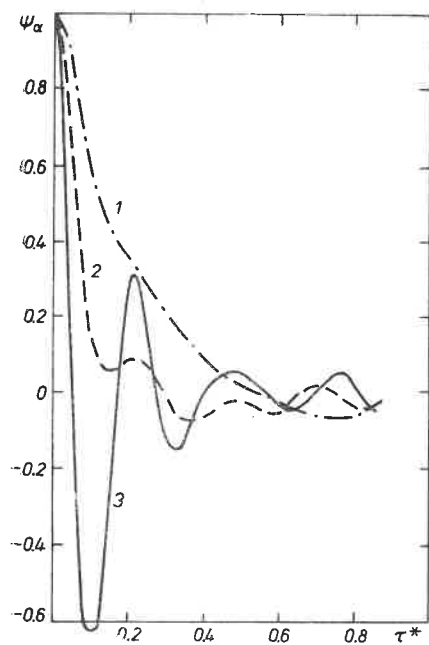
Черт. 6. Гистограмма распределения плотности числа молекул в тонкой нематической пленке в зависимости от расстояния от стенки

и практически не обменивается частицами с остальным объемом. На расстояниях $L_z \gtrsim 5\sigma_0$, где энергия взаимодействия молекул со стенкой незначительна, функция распределения близка к единице (однородное распределение).

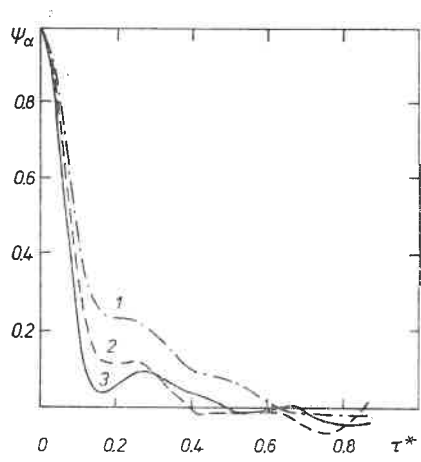
На чертеже 7 представлена зависимость параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ пленки от расстояния от стенки. По мере удаления от стенки параметр $\langle P_2 \rangle$ уменьшается от 0.85 до 0.30. Последнее значение, повидимому, соответствует однородному состоянию системы. Отметим, что направление директора \vec{n} как всей системы, так и её



Черт. 7. Зависимость параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ тонкой нематической пленки от расстояния от стенки



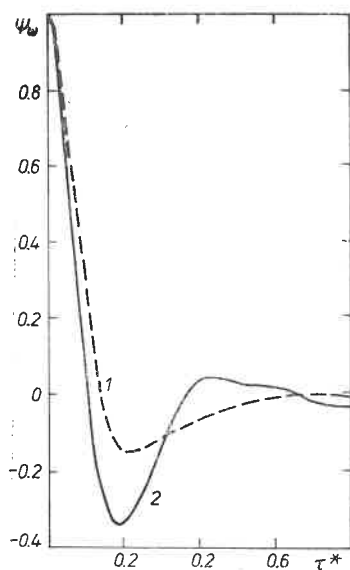
Черт. 8



Черт. 9

Черт. 8. Автокорреляционная функция ψ_α линейных скоростей в первом (пристенном) слое нематической тонкой пленки ($\alpha = x, y, z$); 1 — функция ψ_x (по направлению директора \vec{n}); 2 — функция ψ_y (перпендикулярно директору \vec{n} и параллельно стенке); 3 — функция ψ_z (перпендикулярно директору \vec{n} и стенке)

Черт. 9. Автокорреляционная функция ψ_α линейных скоростей в шестом (удаленном от стенки) слое нематической тонкой пленки ($\alpha = x, y, z$). Обозначения чертежа 8



Черт. 10. Автокорреляционная функция ψ_ω угловых скоростей молекул нематической тонкой пленки: 1 — первый (пристенный) слой; 2 — шестой (удаленный от стенки) слой

отдельных слоев оказалось близким к направлению оси x независимо от расстояния этих слоев до стенки.

Динамические характеристики (автокорреляционные функции линейных и угловых скоростей) первого (пристенного) слоя ($\langle P_2 \rangle = 0.85$) и шестого (удаленного от стенки) слоя ($\langle P_2 \rangle = 0.30$) представлены на чертежах 8—10. Вид автокорреляционных функций линейных скоростей свидетельствует о резко отличном характере поступательного движения в этих слоях. Так, в пристенном слое (чертеж 8) молекулы относительно свободно перемещаются вдоль стенки в направлении, параллельном директору \vec{n} . Однако в направлении, перпендикулярном \vec{n} движение весьма затруднено. Динамическое поведение частиц в шестом (удаленном от стенки) слое сходно с поведением частиц гомогенной системы невысокой плотности (чертеж 9). Особенности вращательного движения молекул в пристенном и удаленном от стенки слоях демонстрирует чертеж 10. Компоненты тензоров самодиффузии пристенного слоя D_x^* и D_y^* оказались равными 0.136 и 0.038 соответственно; D_z практически было равно нулю (ось z перпендикулярна стенке). Соответствующие значения для удаленного от стенки слоя составляли 0.072; 0.062 и 0.043 соответственно.

5. Выводы

Применение сравнительно простой, но реалистичной молекулярно-динамической модели нематической фазы позволяет правильно воспроизвести температурные зависимости параметра порядка $\langle P_2 \rangle$, предсказать тонкие характеристики структуры ПАА — температурные зависимости параметров $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$, а также функций распределения $f(\cos \theta)$, установить область существования нематического жидкого кристалла. Для правильного описания ориентационной упорядоченности молекул нематической мезофазы в общем случае необходим учет как параметра $\langle P_2 \rangle$, так и $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$. Динамические характеристики системы (автокорреляционные функции линейных и угловых скоростей) и компоненты тензора самодиффузии, найденные методом молекулярной динамики, также согласуются с опытными данными и современными теоретическими представлениями.

Выполненные исследования свидетельствуют о существенном влиянии ограничивающей поверхности на структуру и динамические свойства тонких нематических жидкокристаллических пленок и о перспективности использования метода молекулярной динамики для изучения этих сложных объектов. Однако молекулярно-динамическое исследование пленок по сравнению с моделированием объемных образцов требует значительно больших затрат машинного времени в связи с увеличением времени перехода системы в состояние равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **13a**, 564 (1958); **14a**, 882 (1959); **15a**, 287 (1960).
- [2] S. Chandrasekhar, N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **10**, 151 (1970).
- [3] M. A. Cotter, *Phys. Rev.* **A10**, 625 (1974).
- [4] M. A. Cotter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **35**, 33 (1976).

- [5] J. Vieillard-Baron, *J. Chem. Phys.* **56**, 4729 (1972).
- [6] J. Kushick, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **64**, 1362 (1976).
- [7] J. Vieillard-Baron, *Mol. Phys.* **28**, 809 (1974).
- [8] G. A. Few, M. Rigby, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 433 (1973).
- [9] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964).
- [10] А. Л. Цыкало, А. Д. Багмет, *Кристаллография* **21**, 1101 (1976).
- [11] E. V. Priestley, *RCA Rev.* **35**, 144 (1974).
- [12] D. Veeman, *J. Comput. Phys.* **20**, 130 (1976).
- [13] В. М. Чайковский, *Ученые записки Ивановского гос. пед. института* **77**, 90 (1970).
- [14] И. Г. Чистяков, *Ученые записки Ивановского гос. пед. института* **99**, 19 (1972).
- [15] E. Voilini, S. K. Ghosh, *J. Appl. Phys.* **46**, 78 (1975).
- [16] M. Kohli, K. Ottness, R. Pynn, T. Riste, *Z. Phys.* **B24**, 147 (1976).
- [17] И. Г. Чистяков, В. М. Чайковский, *Кристаллография* **18**, 293 (1973).
- [18] В. В. Андрушкевич, *Сб. Жидкие кристаллы*, Иваново 1976.
- [19] Л. М. Блинов и др., *Кристаллография* **20**, 1245 (1975).
- [20] J. R. McColl, C. S. Chih, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 85 (1972).
- [21] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, E. V. Priestley, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1552 (1973).
- [22] В. К. Долганов, *Тезисы II Конференции социалистических стран по жидким кристаллам, Солнечный берег, сентябрь 1977, стр. 164.*
- [23] И. Дозов, И. Пенчев, *Тезисы II Конференции социалистических стран по жидким кристаллам, Солнечный берег, сентябрь 1977, стр. 163.*
- [24] G. R. Alms, T. D. Gierke, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **61**, 4083 (1974).
- [25] С. М. Стишов, В. А. Иванов, В. Н. Качинский, *Письма ЖЭТФ* **24**, 329 (1976).
- [26] A. Wulf, *J. Chem. Phys.* **64**, 104 (1976).
- [27] K. Ottness, R. Pynn, J. A. Janik, J. M. Janik, *Phys. Lett.* **38A**, 335 (1972).
- [28] И. Г. Чистяков, *Сб. докладов II Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново 3 (1973).*
- [29] J. Töpler, V. Alefeld, T. Springer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **26**, 297 (1974).
- [30] К. А. Валиев, Е. М. Иванов, *Успехи физических наук* **109**, 31 (1973).