

# Локальный ориентационный порядок в модели Штокмаера

В. Н. Блинов<sup>1)</sup>, В. Л. Голо<sup>1)</sup>

Механико-математический факультет, МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 августа 2012 г.

В работе приводится новый метод анализа фазового поведения жидкости Штокмаера, основанный на локальном анализе ориентационного порядка. Вводится величина, позволяющая количественно описать степень упорядоченности частиц на малых расстояниях. С ее помощью производится анализ фазовой диаграммы рассматриваемой модели.

Исследование жидкостей дипольных сфер, представляющих собой ансамбль частиц, попарное взаимодействие между которыми сочетает в себе дальнедействующие диполь-дипольные силы с короткодействующими потенциалами, в последние годы вызывает интерес в связи с исследованием феррожидкостей. Модели дипольных сфер представляют собой простейшие приближения данных физических объектов [1].

Одной из самых распространенных моделей, рассматриваемых в данном контексте, является модель Штокмаера, представляющая собой ансамбль сферических частиц радиуса  $a$  с точечным диполем  $\mathbf{d}$  в центре. Каждая пара таких частиц взаимодействует между собой через электростатическое диполь-дипольное взаимодействие вида

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

и через Леннард-Джонсовское взаимодействие

$$U_{LJ}^{ij} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{2a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^{12} - \left( \frac{2a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^6 \right],$$

где  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -й частицы. Полная энергия всей системы равна сумме написанных выше выражений по каждой паре частиц. Теоретический анализ данной модели сводится к вычислению статистической суммы, из которой затем можно вывести уравнение состояния и другие статистические характеристики [2]. Однако подобные вычисления для жидкости Штокмаера крайне сложны. Провести их без каких-либо упрощений не представляется возможным. Ввиду этого такие задачи, как исследование фазовой диаграммы данной модели, сегодня решают преимущественно с использованием компьютера. Подобным образом динамика таких систем может быть исследована как теоретически [3], так и при

помощи численных методов [4]. Мы будем использовать обозначения, введенные в работе [5]. Так, приведенной плотностью мы будем называть величину  $\rho^* = 8Na^3/V$ , где  $V$  – объем ячейки,  $N$  – число частиц,  $a$  – радиус частицы. При низких концентрациях дипольных частиц (сильно разбавленные растворы;  $\rho^* \sim 0.001$ ), фазовое поведение модели исследовано достаточно подробно [4–8]. Было показано, что существует две фазы, изотропная газовая и изотропная жидкость из цепочек (рис. 1), переход между кото-

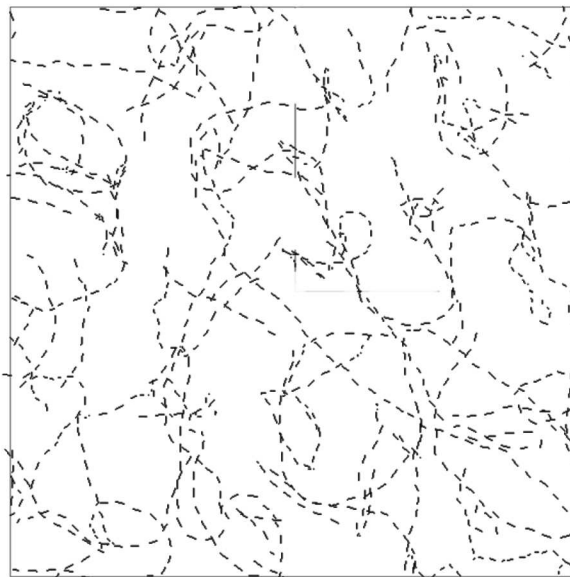


Рис. 1. Цепочечная фаза жидкости Штокмаера

рыми является переходом первого рода. Кроме того, исследовано влияние подобных цепочек на реологические свойства феррожидкостей [9]. Изучено также и влияние капель, которые образуются вместо цепочек при небольшом увеличении концентрации [10]. Определенные результаты достигнуты и на противоположном конце области концентраций. Так, исследовалось поведение систем дипольных сфер при кон-

<sup>1)</sup> e-mail: blinov.veniamin@gmail.com; voislav.golo@gmail.com

центрациях, близких к  $\rho^* \sim 1$  [11]. В этом случае упаковка частиц достаточно плотна, а потому смещения частиц практически не происходит. Таким образом, модель превращается в дипольный аналог трехмерного магнетика. Менее всего исследована область умеренных концентраций,  $\rho^* \sim 0.3$ . Это связано со значительными вычислительными трудностями, возникающими в этом случае вследствие существенного влияния конформационной энтропии агрегатов частиц на ландшафт свободной энергии. Целью данной работы является изучение фазовых свойств системы при таких концентрациях.

Несмотря на малое количество информации о фазах модели Штокмаера при промежуточных концентрациях, относительно поведения модели все же можно сделать определенные выводы. Так, влияние диполь-дипольных взаимодействий при низких температурах приведет к тому, что две находящиеся рядом частицы будут ориентированы друг за другом, т.е. их диполи будут сонаправлены. Отсюда возникает гипотеза о том, что в произвольной фазе жидкости Штокмаера при достаточно низкой температуре диполи находящихся на близком расстоянии частиц должны быть сонаправлены. Чтобы придать сформулированной гипотезе количественную форму, можно ввести следующий параметр локального ориентационного порядка:

$$L(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{N} \sum_{0 \leq j \leq N} \frac{a^2}{|\mathbf{d}_i||\mathbf{d}_j|} \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j}{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2}.$$

Однако удобнее работать с другой величиной, которая определяется соотношением

$$G = \left\langle \sum_{i=0}^N L(\mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (1)$$

где угловые скобки обозначают термодинамическое усреднение. Данный параметр введен таким образом, что любая пара частиц, чьи диполи сонаправлены, увеличивает его, причем это увеличение тем больше, чем ближе находятся частицы. С противоположно направленными диполями все наоборот: они уменьшают  $L$  (и  $G$ ), причем имеется обратная зависимость этого уменьшения от расстояния между частицами. В результате введенный параметр  $G$  описывает локальную ориентационную упорядоченность, т.е. измеряет степень сонаправленности стоящих рядом частиц. Важное для нас следствие состоит в том, что  $G$  принимает нулевое значение в ориентационно неупорядоченной фазе и значение, существенно отличное от нуля, в фазе с локальным ориентационным порядком. В частности, для хорошо изученного

случая малых концентраций данная величина имеет нулевое значение для газовой фазы и значение, существенно отличное от нулевого (положительное), для жидкости из цепочек. Такое поведение позволяет использовать этот параметр как индикатор фазового перехода *неупорядоченная жидкость*  $\rightarrow$  *локально упорядоченная жидкость* при малых концентрациях. Важным является тот факт, что локальный порядок может присутствовать в системах как с дальним порядком, так и без него. Как показывают наши вычисления, при выбранных параметрах системы ( $a = 1$ ,  $d = 5$ ,  $\epsilon = 0.25$ ), низкой температуре и умеренных концентрациях ( $\rho^* \sim 0.5$ ) на масштабах порядка 16 радиусов частиц диполи ориентационно упорядочены (смотрят примерно в одну сторону). Однако уже на расстояниях порядка 40 радиусов этот порядок отсутствует (согласно анализу мгновенных конфигураций системы и поведения функции  $C(R)$ , введенной ниже). Другими словами, есть некоторый характерный масштаб  $S$ , на котором имеет место ориентационный порядок и вне которого он нарушается. Изменение величины диполя ведет к изменению и величины  $S$ . Так, для значения  $d = 6$  наблюдается увеличение значения  $S$  до 20 радиусов частиц. Характер этой зависимости требует дальнейшего изучения.

Отметим, что параметр порядка, чувствительный к локальной ориентации, может иметь и другую форму. Так, вместо квадрата расстояния в знаменателе выражения для  $L$  можно поставить другую степень, экспоненту или любую функцию. Наш выбор связан прежде всего с удобством вычисления, поскольку все переменные величины, которые здесь используются, оказываются уже посчитанными при вычислении потенциальной энергии. Кроме того, подобный параметр может быть легко сконструирован и для систем частиц, которым энергетически выгодно располагаться под некоторым углом друг к другу. В этом случае в числителе будет стоять скалярное произведение в другой метрике.

В качестве единицы измерения температуры  $T^*$  будем использовать величину, получаемую следующим образом. Ориентируясь на коллоидные системы, возьмем радиус частицы равным  $\sim 10^3 \text{ \AA}$ , что по порядку величин соответствует размеру коллоидной частицы. Величину диполей возьмем по порядку равной  $\sim 10 \text{ D}$ . В этом приближении мы можем оценить порядок энергии диполь-дипольного взаимодействия, которая вносит ощутимый вклад при образовании упорядоченной фазы:

$$U_{dd} = \frac{d^2}{a^3} \sim 10^{-13} \text{ эрг.}$$

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

$$kT/kT^* \approx 0.41.$$

Другими словами,  $0.41kT^*$  в наших единицах соответствует температуре в 300 К. Принимая во внимание тот факт, что получаемые нами величины температуры имеют тот же порядок, можно заключить, что такой выбор параметров модели Штокмаера дает хорошее качественное описание рассматриваемых явлений. В задаче имеется три характерных энергетических масштаба. Во-первых, это тепловая энергия, равная  $k_bT$ . Вторым масштабом является значение дипольной энергии (ДД), которое для двух соприкасающихся частиц можно оценить как  $d^2/(2a)^3$ . Наконец, последним масштабом является величина  $4\epsilon$ , по порядку соответствующая энергии взаимодействия Леннарда–Джонса (ЛД) для двух частиц. При увеличении расстояния между частицами ДД-часть энергии будет убывать существенно медленнее ЛД. Поэтому влияние первой окажется более значительным.

Далее мы приводим результаты моделирования NVT-ансамбля частиц Штокмаера методом Монте-Карло. Число частиц обычно бралось равным 5000 (но варьировалось в ряде вычислений). Для ускорения сходимости применялись методы отжига [12] и parallel tempering [13]. Значение  $d$  диполей варьировалось в окрестности значения 5. Радиус частицы  $a$  был фиксирован и равен 1. Параметр потенциала Леннарда–Джонса был взят равным  $\epsilon = 1/4$ . Применялись периодические граничные условия. В качестве элементарной ячейки был взят куб. Важным отличием данной работы от всех предыдущих является рассмотрение больших систем и большего радиуса обрезания диполь-дипольных взаимодействий (в нашем случае он составляет 15 диаметров частиц). Это позволило провести анализ системы на масштабах в несколько десятков частиц.

Рассмотрим характерные температурные зависимости локального параметра порядка  $G$  и потенциальной энергии, полученные на основании проведенных вычислений (рис. 2 и 3).

Обратим внимание на следующие области графика 2:

- область  $A$  ( $0.01 \leq kT^* \leq 0.42$ ) соответствует фазе с локальным ориентационным порядком;
- область  $B$  ( $0.42 \leq kT^* \leq 0.65$ ) соответствует фазовому переходу неупорядоченная жидкость  $\rightarrow$  жидкость с локальным ориентационным порядком;

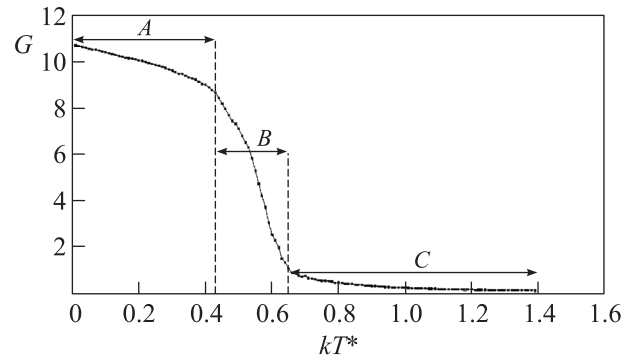


Рис. 2. Зависимость параметра порядка  $G$  от температуры. Плотность  $\rho^* = 0.16$ , число частиц  $N = 5000$

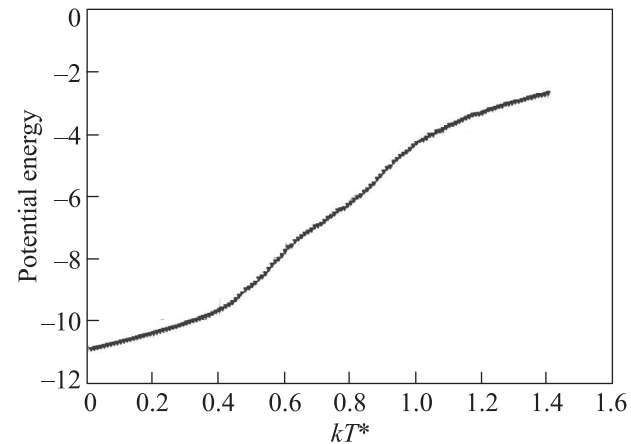


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии от температуры. Плотность  $\rho^* = 0.16$ , число частиц  $N = 5000$

– область  $C$  ( $0.65 \leq kT^* \leq 1.40$ ) соответствует фазе с отсутствием ориентационного порядка.

Графики с рис. 2 и 3 и само описание фазового поведения с помощью параметра порядка  $G$  и являются основными результатами нашей работы. Введенный нами параметр порядка позволяет изучить фазовую диаграмму системы значительно более аккуратно и наглядно, чем в предыдущих работах. На основании вычисленного нами параметра порядка  $G$  мы построили полную фазовую диаграмму модели (рис. 4). Области  $A, B, C$  графика 2 соответствуют зонам выше кривой  $c$ , между  $c$  и  $b$  и ниже  $b$ . Кривая  $a$  соответствует переходу газ  $\rightarrow$  изотропная жидкость. Рассмотренная выше температурная зависимость параметра порядка (рис. 2) есть ни что иное как вертикальное сечение (т.е. при фиксированной плотности) данной диаграммы. Таким образом, три основные сплошные линии ( $a, b$  и  $c$ ) разделяют фазовую диаграмму рис. 4 на четыре части:

– зона над  $c$  соответствует фазам с локальным ориентационным порядком;

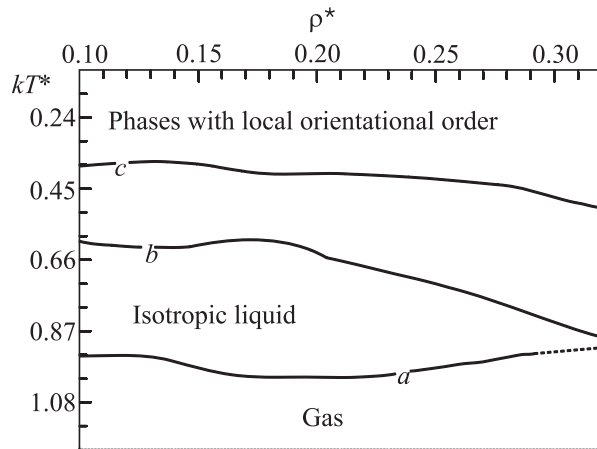


Рис. 4. Фазовая диаграмма жидкости Штокмаера, построенная на основе локального параметра порядка. Сплошные линии  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответствуют границам зон

- часть диаграммы между  $b$  и  $c$  – зона перехода (появление локально общей ориентации диполей);
- зона между линиями  $b$  и  $a$  соответствует анизотропной жидкости;
- ниже  $a$  расположены точки, в которых модель имеет газообразное состояние.

Результаты расчета позволяют нам визуализировать расположение частиц в найденных выше различных фазовых состояниях модели Штокмаера. Так, под кривой  $a$  на рис. 4 модель имеет газовую фазу и частицы обладают равномерным распределением как по координатам, так и по направлению диполей. Зона же между  $b$  и  $a$  характеризуется появлением флуктуаций плотности: появляются более плотные кластеры из частиц и значительные участки без частиц.

При уменьшении температуры за линию  $b$  (вверх на приведенных фазовых диаграммах) наблюдается переход, выражающийся в зарождении локального порядка. На этом этапе в плотных частях жидкости появляются вихревые участки и участки сонаправленных диполей. По нашему мнению, особенности данного перехода обусловлены двумя фактами. Это, во-первых, значительное влияние энтропии на свободную энергию модели в окрестностях фазового перехода. Во-вторых, фазовые переходы в таких системах могут иметь малые значения энергий, необходимых для перестроения частиц [14]. По этим причинам переход может сопровождаться прыжками через несколько метастабильных состояний и происходить по-разному (с точки зрения конфигураций частиц) при различных параметрах модели.

Помимо самого перехода, интерес также представляет разнообразие низкотемпературных фаз. При понижении температуры ниже границы, обозна-

ченной на фазовой диаграмме буквой  $c$ , исследуемая модель образует локально упорядоченную фазу. На рассматриваемом участке концентраций нам удалось различить три вида упорядоченных состояний:

- жидкость из торических глобул, диполи частиц которых образуют вихри;
- фаза, напоминающая паутину. Она представляет собой сложные структуры из нитей. При этом рядом стоящие диполи сонаправлены и направлены по касательной к нити. Толщина такой нити связана с масштабом ближнего порядка  $S$ . Нити могут разветвляться и образовывать петли;
- фаза из чередующихся антипараллельных слоев с сонаправленными диполями. Каждый такой слой имеет гексагональную упаковку.

Вопрос о том, происходит ли фазовый переход между этими фазами с изменением концентрации, остается открытым. Он будет изучен в отдельной работе.

Изменение введенной нами величины  $G$  имеет определенный физический смысл. Так, из неупорядоченной фазы жидкость Штокмаера переходит в локально упорядоченную. Появление локального порядка, в свою очередь, существенно изменяет свойства рассматриваемой модели. Особенно интересен этот аспект в отношении низкотемпературных фаз при концентрациях  $\rho^*$  порядка 0.3. При этих условиях модель Штокмаера образует фазу, аналогичную показанной на рис. 1, однако составленную из более толстых нитей. Другими словами, образующие ее цепочки состоят не из единичных частиц, а из нескольких, создавая структуру, напоминающую паутину. Такая структура с локальным порядком будет физически разительно отличаться от аналогичной структуры без локального ориентационного порядка: несмотря на похожую плотность фазы, при температурах выше критической упругость и вязкость такой жидкости окажутся совсем иными, чем в случае локально упорядоченной фазы. Локально упорядоченные нити образовавшейся паутины значительно более упруги, чем скопления частиц без ориентационного порядка. Можно сравнить переход в локально упорядоченную фазу с появлением некоторого “каркаса”. Такое значительное изменение физических свойств логично отождествить с некоторым фазовым переходом в системе. Следуя общей теории Ландау фазовых переходов второго рода, мы предлагаем использовать величину  $L$  (или  $G$ ) в качестве параметра порядка, описывающего данный переход в локально упорядоченную фазу. Приведенные выше результаты визуализации структур указывают на существенную роль дефектов структуры (вихрей). В этом

смысле наблюдаемое нами возникновение локального порядка имеет некоторую аналогию с переходами Березинского–Костерлица–Таулеса (БКТ). Физически введенную выше величину  $G$  можно выразить с помощью производной от корреляционной функции направления диполей

$$C(R) = \int_0^R \frac{\mathbf{d}(0) \cdot \mathbf{d}(\mathbf{r})}{r^2} dr d\phi d\theta,$$

где  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  – величина диполя в точке  $\mathbf{r}$ . Такую функцию в принципе можно измерить, например по магнитному рассеянию нейтронов или по линейному отклику на внешнее поле. Проинтегрировав ее, можно получить параметр  $G$ .

Как было отмечено ранее, локальный порядок может присутствовать как при наличии дальнего, так и без него. Наши вычисления пока не позволяют сделать четких выводов о том, как ведут себя диполи при значительном увеличении расстояния между частицами, т.е. убывает ли корреляционная функция, например, как степенная или экспоненциальная.

Итак, в данной работе мы предложили новый метод анализа структур и фазовых переходов феррожидкостей, основанный на вычислении локального ориентационного параметра порядка. Введенный мезоскопический параметр локального порядка позволил количественно описать степень локальной упорядоченности системы. Он может быть использован как параметр порядка для фазового перехода к локально упорядоченным фазам.

Предлагаемая нами методика может оказаться полезной при исследовании других веществ, обладающих локальной симметрией, например жидких кристаллов [14, 15] или самособирающихся систем. Изучение модели Штокмаера может также быть полезным при исследовании структурных свойств воды. Каждая молекула воды имеет значительный дипольный момент. Потенциал Леннарда-Джонса хорошо описывает взаимодействия между частицами и используется, например, в молекулярно-динамических водных моделях TIP3P и TIP4P. Сочетание этих факторов наталкивает на мысль о разумности рассмотрения жидкости Штокмаера в качестве грубой модели воды. Более того, представления о воде как о локальном кристалле существуют достаточно давно [16]. Рассматриваемая модель предлагает представление воды как локального жидкого кристалла. Мы ни в коем случае не претендуем на описание структуры воды, а лишь предлагаем новый метод, который

может оказаться полезным для изучения феноменов, связанных, например, с ее диэлектрическими свойствами [17].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты # 10-01-00748 и 11-02-01462а), программы “Ведущие научные школы РФ” (грант # НШ-3224.2010.1), гранта Правительства РФ для господдержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в ФГБОУ ВПО “Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова” (договор # 11.G34.31.0054) и ФЦП “Кадры”. Авторы выражают благодарность Е.И. Кацу за полезные дискуссии по тематике данной работы.

1. Р. Розенцвейг, *Феррогидродинамика*, М.: Мир, 1989.
2. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берг, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, М.: Изд. иностранной литературы, 1961.
3. А. Ю. Зубарев, А. В. Юшков, *ЖЭТФ* **114**(3), 892 (1998).
4. J. Bartke and R. Hentschke, *Phys. Rev. E* **75**, 061503 (2007).
5. J.-J. Weis and D. Levesque, *Adv. Polym. Sci.* **185**, 163 (2005).
6. K. V. Workum and J. F. Douglas, *Phys. Rev. E* **71**, 031502 (2005).
7. D. Wey and G. N. Patey, *Phys. Rev. Lett.* **68**(13), 2043 (1992).
8. P. J. Camp, J. C. Shelley, and G. N. Patey, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 115 (2000).
9. A. Yu. Zubarev and L. Yu. Iskakova, *Phys. Rev. E* **61**, 5410 (2000).
10. A. Yu. Zubarev and L. Yu. Iskakova, *J. Phys.: Cond. Mat.* **18**, s2771 (2006).
11. A.-P. Hynninen and M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 138303 (2005).
12. D. Vanderbilt and S. G. Louie, *J. Comp. Phys.* **56**(2), 259 (1984).
13. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Academic press, 2002.
14. С. А. Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, М.: Наука, 1981.
15. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, М.: Мир, 1977.
16. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Л.: Наука, 1975.
17. P. O. Fedichev, L. I. Menshikov, G. S. Bordensky, and A. O. Orlov, *Pis'ma v ZhETF* **94**(5), 433 (2011).