

СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ: МОДУЛИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПРУГОСТИ¹

The moduli of orientational elasticity is calculated on the basis of the theory earliar developed.

В работе [1] была получена замкнутая система интегральных уравнений для двух младших функций распределения в случае нецентрального взаимодействия между частицами. Она имеет

$$\varphi_1(\Omega_1) = -\frac{\rho}{Q} \int d\Omega_2 \exp[-\varphi_1(\Omega_2)] h_2(1,2); \quad (1)$$

$$\frac{[1 + \exp(c_1(\Omega_2))] [\exp(-\omega_2(1,2)) - 1]}{1 + \exp(c_1(\Omega_2) - \omega_2(1,2))} = \int d\Omega_3 \rho_1(\Omega_3) h_2(1,3) \times \\ \times \left\{ h_2(2,3) - \frac{1 + \exp(c_1(\Omega_3))}{1 + \exp(c_1(\Omega_3) - \omega_2(2,3))} (\exp(-\omega_2(2,3)) - 1) \right\}. \quad (2)$$

Здесь

$$Q = \int_{\Omega} d\Omega_1 \exp(-\varphi_1(\Omega_1)); \quad (3)$$

$$c_1(\Omega_1) = -\varphi_1(\Omega_1) - \ln \frac{Q}{\Omega}; \quad (4)$$

$$\rho_1(\Omega_1) = \frac{\rho}{Q} \exp(-\varphi_1(\Omega_1)); \quad (5)$$

$$h_2(1,2) = \exp\{-[\beta\Phi(1,2) + \omega_2(1,2)]\} - 1, \quad (6)$$

где Φ -потенциал межчастичного взаимодействия; $\rho = N/V$; $\beta = 1/\Theta$, $\Theta = k_B T$, -постоянная Больцмана; T -абсолютная температура; V -объем системы из N частиц; Ω -объем в пространстве угловых переменных. Цифровые аргументы двухчастичных функций обозначают номера частиц, координаты их центров масс и соответствующие угловые переменные. Одночастичная функция (5) представляет собой равномерное распределение по пространственным, но не по угловым переменным, совокупность которых обозначена Ω_1 . Интервал интегрирования по простран-

¹ Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований РФ

венным переменным в (1) и (2) является бесконечным вследствие обычной процедуры перехода к термодинамическому пределу.

Решение приведенной системы уравнений, рассмотренное в работе [2], позволяет найти одночастичную функцию распределения, что, в свою очередь, дает возможность рассмотреть уникальные свойства нематических жидких кристаллов - их ориентационную упругость, характеризующую модулями Франка.

Для этого воспользуемся результатами разработанной ранее статистической теории и расчетными формулами для модулей Франка [3], полученными при помощи распространенной аппроксимации прямой корреляционной функции вида $c(r, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = c(r / \sigma(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2))$, где r - расстояние между центрами масс двух молекул; $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ - единичные векторы, задающие их ориентации; σ - параметр потенциала Гэя-Берне [4].

Модули Франка определены выражениями

$$K_{11} = Ls^2 \left[\frac{1-\chi}{2\chi} (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos^4 \vartheta \rangle) + \frac{3}{4} (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - 2 \langle \cos^4 \vartheta \rangle + \langle \cos^6 \vartheta \rangle) \right] \cdot (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos^4 \vartheta \rangle); \quad (7)$$

$$K_{22} = Ls^2 \left[\frac{1-\chi}{\chi} (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos^4 \vartheta \rangle) + \frac{1}{4} (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - 2 \langle \cos^4 \vartheta \rangle + \langle \cos^6 \vartheta \rangle) \right] \times (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos^4 \vartheta \rangle); \quad (8)$$

$$K_{33} = Ls^2 \left[\frac{1-\chi}{2\chi} (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos^4 \vartheta \rangle) + \langle \cos^4 \vartheta \rangle - \langle \cos^6 \vartheta \rangle \right] \times (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos^4 \vartheta \rangle); \quad (9)$$

$$L = 3\pi M(b\rho)^2 (\sigma_0 \chi)^3 \left(1 + \frac{3}{14} \chi^2 \right) / \beta(1-\chi)^2; \quad (10)$$

$$b = 4\pi\rho\sigma_0^3 m\chi^2 \left(1 + \frac{3}{14} \chi^2 \right) / 3(1-\chi); \quad (11)$$

$$s = \langle P_2 \rangle = \int_{\Omega} d\Omega P_2(\vartheta) \rho_1(\Omega); \quad (12)$$

$$M = - \int_0^{\infty} y^4 c(y); \quad (13)$$

$$m = - \int_0^{\infty} y^2 c(y) dy, \quad (14)$$

где P_2 - полином Лежандра, ϑ -угол между осью молекулы и некоторым фиксированным направлением; $y=r/\sigma$, $c(y)$ -прямая корреляционная функция для системы сферических частиц; σ , σ_0 , χ - параметры потенциала Гэя-Берне [4].

Вводя среднее значение

$$K = \frac{1}{3}(K_{11} + K_{22} + K_{33}), \quad (15)$$

получим следующие формулы для безразмерных констант Франка:

$$k_{11} = \frac{K_{11}}{K} = 1 + \frac{5\chi}{2(3-\chi)} - \frac{9\chi}{2(3-\chi)} z; \quad (16)$$

$$k_{22} = \frac{K_{22}}{K} = 1 - \frac{\chi}{2(3-\chi)} - \frac{3\chi}{2(3-\chi)} z; \quad (17)$$

$$k_{33} = \frac{K_{33}}{K} = 1 - \frac{2\chi}{(3-\chi)} + \frac{6\chi}{(3-\chi)} z; \quad (18)$$

$$z = \frac{\langle \cos^4 \vartheta \rangle - \langle \cos^6 \vartheta \rangle}{\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos^4 \vartheta \rangle}. \quad (19)$$

Угловые скобки означают усреднение с помощью одночастичной функции распределения $\rho_1(\vartheta)$, полученной в результате решения системы уравнений (1)-(6).

На рисунках 1-6 сопоставлены модули Франка, рассчитанные по формулам (1)-(14) (кривые 1) и полученные методами молекулярной динамики (кривые 2) [5]: на рисунках 1-3 представлены зависимости от плотности, а на рисунках 4-6 - от температуры. Качественное согласие имеет место, а количественные различия обусловлены приближениями, сделанными как при выводе и решении интегральных уравнений, так и при получении указанных формул, а также погрешностями молекулярно-динамического расчета.

На рисунке 7 представлены безразмерные модули Франка, рассчитанные по формулам (16) - (18) с учетом (15) и (19) как функции плотности при $\Theta=1.0$, а на рисунке 8 - отношения второго и третьего модулей к первому.

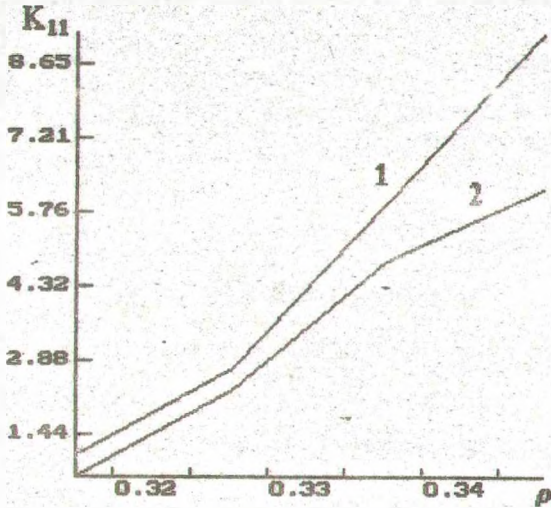


Рис.1. Результаты расчетов: 1- данная работа, 2- молекулярная динамика.

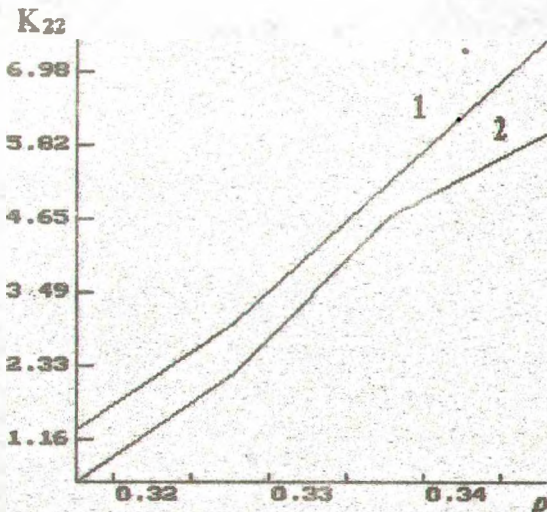


Рис. 2. Результаты расчетов: 1- данная работа, 2- молекулярная динамика.

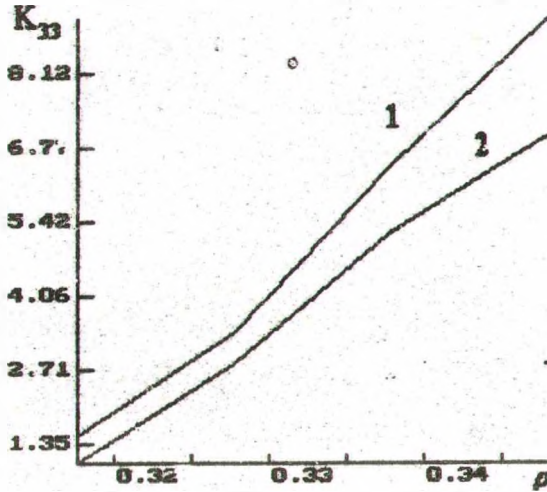


Рис. 3. Результаты расчетов: 1- данная работа, 2- молекулярная динамика.

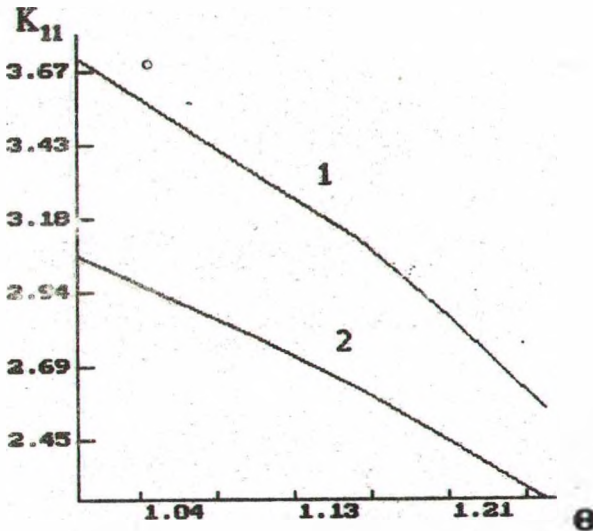


Рис. 4. Результаты расчетов: 1- данная работа, 2- молекулярная динамика.

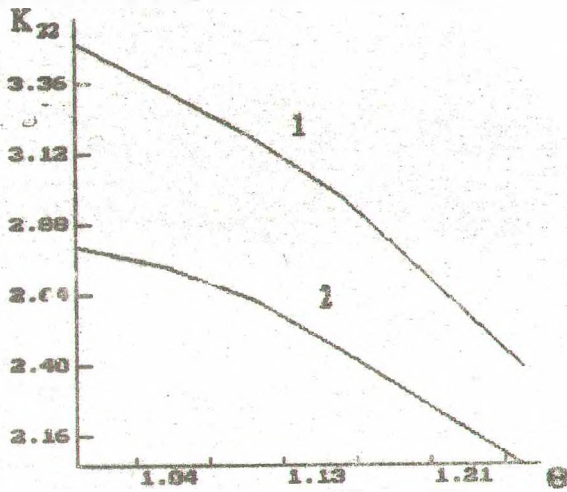


Рис. 5. Результаты расчетов: 1- данная работа, 2- молекулярная динамика.

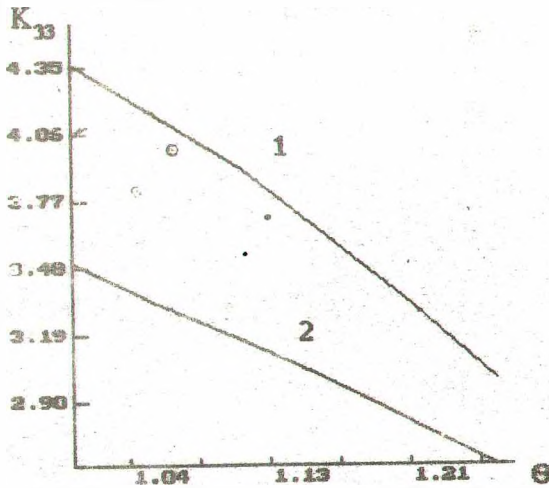


Рис. 6. Результаты расчетов: 1- данная работа, 2- молекулярная динамика.

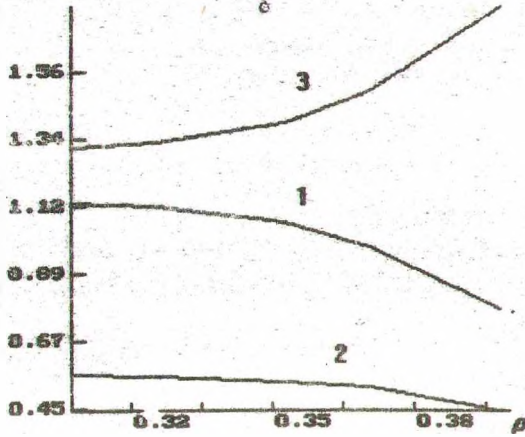


Рис. 7. 1- k_{11} ; 2- k_{22} ; 3- k_{33} .

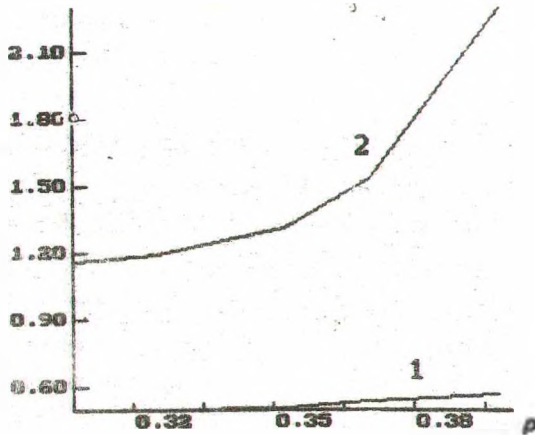


Рис. 8. 1 - k_{22}/k_{11} ; 2 - k_{33}/k_{11} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов В.В. Уравнения для равновесных функций распределения систем с ориентационными степенями свободы // Вестн АН РБ. Сер. физ.-мат. наук (в печати).
2. Белов В.В. Статистико-механическое описание свойств модельной системы с нецентральным взаимодействием // Труды БГТУ, вып. 3. Сер. V. - Физ.-мат. науки Мн: БГТУ. - С.57-64.

3. Немцов В.Б. Флуктуации тензорного параметра порядка в неоднородных нематических жидких кристаллах и их равновесная ориентационная упругость//Теор. и прикл. механика. - Мн.: Вышэйшая школа. 1987, вып. 14. - С.16-23.
4. Gay J.G., Berne B.J. Modification of the overlap potential to nematic a linear site-site potential//J. Chem. Phys., 1981. V.74. P.3316-3319.
5. Stelzer J., Longa L., Trebir H.B. Molecular dynamics simulation of a Gay-Berne nematic liquid crystal: Elastic properties from direct correlation functions// J. Chem. Phys.-1995. V.103, № 8. -P.3098-3107.

УДК 531.19:541.

Г.С. Бокун, доцент,
В.С. Вихренко, профессор

САМОДИФФУЗИЯ В СЛУЧАЙНО НЕОДНОРОДНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

The general expression for the self-diffusion coefficient of a particle in a randomly nonuniform thermodynamic system is obtained.

В твердых телах тепловые средние квадратичные отклонения частиц от узлов решетки малы по сравнению с параметром решетки, и для решения многих задач может быть применена решеточная модель. Эта модель часто используется для описания диффузии и самодиффузии частиц кристалла [1 - 3]. Ниже в ее рамках проанализируем взаимосвязь между статистико-термодинамическими характеристиками твердого тела и случайными блужданиями его частиц при наличии микронеоднородностей структуры.

Не конкретизируя структуру кристалла, будем изучать поведение подсистемы дефектов, в качестве которых могут выступать примесные частицы, вакансии в кристаллической решетке или межузельные частицы основных компонентов, составляющих кристалл.

Равновесное распределение примесных частиц определяется гиббсовским распределением

$$F_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \left(Q_n^{(N)} \right)^{-1} \exp\{-\beta U_n\}, \quad (1)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$ - обратная температура, \mathbf{q}_j - радиус-вектор - j-го узла, U_n - энергия подсистемы n дефектов

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \Phi_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{q}_i), \quad (2)$$