

# *Структура молекулярных жидкостей*

*Майкл П. Аллен и Карл П. Мейсон*

*Физическая лаборатория имени Х. Х. Уиллса, Королевский форт Университета  
Бристоля, Тиндалл-авеню, Бристоль BS8 1TL, Великобритания*

*Энрике де Мигель*

*Департамент атомной физики, Севильский молекулярно-ядерный университет,  
Испания*

*Иоахим Штельцер*

*Институт теоретической и прикладной физики Университета Штутгарта,  
Германия*

## *Аннотация*

*Мы представляем метод вычисления методом компьютерного моделирования прямой корреляционной функции  $c(1; 2)$  для молекулярной жидкости в форме сферического гармонического расширения. Это позволяет нам проверять на самом фундаментальном уровне предсказания структуры молекулярных жидкостей с использованием функционала плотности и методов интегральных уравнений. В качестве примера мы тестируем некоторые простые ансамбли для  $c(1; 2)$  для вытянутых жестких эллипсоидов вращения.*

Структура в атомных и молекулярных жидкостях описывается парного распределения  $g(r_1; r_2; \hat{u}_1; \hat{u}_2) = g(1; 2)$ , где  $r_1; r_2$  являются координатами массы частиц,  $1, 2$ , и  $\hat{u}_1; \hat{u}_2$ , ориентации (мы во всем сосредоточимся на случай осесимметричных молекул, имеющих центр обращения). Для некоторых целей соответствующей корреляционной функции  $H(1; 2) = \alpha(1; 2)$  является более удобным, чем  $\alpha(1; 2)$  и это, естественно, расширили в комплекте угловых функций, которые зависят от разделительной  $P = J_{BP_{12}Dж}$ , где  $P_{12} = P_1 P_2 [1\{5\}]$ . Существует два распространенных варианта: один, основанный на лабораторной системе отсчета, дающий коэффициенты расширения  $h^{mnl}(r)$ , и другой, использующий систему отсчета, основанную на  $);,$

$$h(1; 2) = \sum h^{mnl}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) Y^n(\hat{u}_2) : \quad (1)$$

Здесь  $Y^n(\hat{u}_1; \hat{u}_2; \hat{u})$  являются вращательными инвариантами (как определено в ссылке [6]) и  $Y^m(\hat{u}_1)$  являются сферическими гармониками;  $\hat{u}$  - единичный вектор в направлении  $r_{12}$ . Для выбранной молекулярной симметрии,  $m; n; l$  все четны, и существует  $m \leq n$  симметрия. Коэффициенты  $h_{mn}$  называются "хи-преобразованиями"  $h^{mnl}$ ; оба набора возникают естественным образом в теоретических предсказаниях структуры молекулярных жидкостей [6{9}]. Они легко вычисляются с помощью компьютерного моделирования [10,11], и некоторые из них могут быть определены экспериментально.

Прямая корреляционная функция  $c(1; 2)$  традиционно определяется с помощью уравнения Орнштейна-Цернике [2]

$$h(1; 2) = c(1; 2) + 4 \int dr_3 d\hat{u}_3 h(1; 3)c(3; 2) \quad (2)$$

где  $\rho$  - плотность чисел. (Мы всюду ограничиваемся изотропной, однородной жидкой фазой).  $c(1; 2)$  по своей сути является функцией меньшего диапазона, в приведенном выше соотношении выступающей в качестве ядра... Хотя эксперименты и симуляции не дают прямого пути к этой функции, она имеет такое же значение, как  $h(1; 2)$  в статистической механике жидкостей, и в последние годы наблюдается резкий рост интереса к  $c(1; 2)$ . Это связано с быстрым развитием функциональных теорий плотности  $ex$  жидкости путем функционального дифференцирования по  $);,$

$$c(1; 2) = \frac{1}{\rho^2} (F^{ex} = k_B T) = (1) (2) (3)$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана, а  $T$  - температура. Это выражение приводит к различным теориям как однородных, так и неоднородных жидкостей, в основном основанным на предположениях относительно  $c(1; 2)$  в рассматриваемой системе или в некоторой системе отсчета, используемой в качестве основы анализа возмущений. Теория Онзагера [14] об изотропно-

нематическом фазовом переходе в жидких кристаллах, например, является теорией функционала плотности во всем, кроме названия. Также можно выразить условие механической стабильности изотропной фазы относительно нематического жидкого кристалла в терминах коэффициентов расширения  $c(1; 2)$  [15{17}]; это дает приблизительную оценку местоположения термодинамического фазового перехода между двумя фазами.

Теории функционала плотности дополняют интегральным уравнениям (ну-перкуссионная цепь, перкуссионный механизм и их разработки). Тесты этих теорий, как правило, выполняются путем сравнения предсказанных  $h(1; 2)$  функций с результатами компьютерного моделирования [11]; лишь в единичных случаях, и только для атомной жидкостей на сегодняшний день, есть сравнения между теорией и результатами моделирования  $c(1; 2)$ . Наше понимание атомной жидкая структура обладает уже значительно развитой на самой успешной из этих подходов для жестких сфер ссылка жидкости, и наши владения в себе достаточно точные аналитические формы для жестких сфер прямые корреляционные функции  $c_{\alpha\beta}(R=; )$  за время полного круга из упаковки фракции, в которой жидкость является стабильной (является жесткой сферы диаметром  $u = 3=6$ ) [2]. Теории структуры в молекулярных жидкостях часто используют аналог, относящийся к  $c(1; 2)$  к этой форме в виде твердой сферы (см. Позже).

Все из приведенных наблюдений дают сильную мотивацию для определения прямого соответствия

функция связи

из результатов моделирования для молекулярных жидкостей, и сравнение непосредственно с теоретическими прогнозами., В этой статье мы представляем такое сравнение для жидкостей, состоящих из твердых эллипсоидов вращения, простейшего обобщения твердых сфер, но эти методы одинаково хорошо применимы к другим молекулам, имеющим ту же симметрию,

и их легко обобщить. Блюм [3{5] (см. Также [1]) выразил уравнение Орнштейн-Зерникев обратной-

пробел ( $k$ -пробел) формы

$$h_{mn}(k) = c_{mn}(k) + (1) \quad h_{mj}(k) e_{jn}.$$

$$\text{или} \quad H(k) = C(k) + (1) \quad H(k) C(k) \quad (4)$$

т. е. формально отдельное матричное уравнение для каждого  $k$ . В практических приложениях (бесконечные)

матрицы  $H$  и  $C$  усекаются, В этих уравнениях  $H(k)$  является  $H_1(k)$ . Это является в свою очередь в Фурье-Бесселя преобразование в  $\chi_l(p)$ :

$$\sim_1 \quad , \quad 2 \quad \wedge_1 \quad \wedge_1$$

$H(k) = 4 \int_0^R dx$  так называемая "шляпа"

преобразование  $s \rightarrow x$  и  $dx = ds$

$H(x)$  является самой обычной Лежандра функции. Эти уравнения применяются в частности молекулярной симметрии упомянутых выше; для полного детально проконсультировать [19].

Возможна прямая инверсия данных моделирования в  $k$ -пространстве с помощью уравнения (4); для наших целей более удобно принять версию реального пространства, которая опирается на факторизацию Винера-Хопфа. впервые предложена Бакстером для случая атомных жидкостей [18], а теперь также является частью стандартной литературы по теории молекулярных жидкостей [1,19,20].

It is possible to write

$$rC^{\wedge}(r) = Q^{\circ}(r) + 2 \int_0^R ds Q^{\circ}(s)Q^T(s-r) \quad (5a)$$

$$r\hat{H}(r) = Q(r) + 2 \int_0^R ds (r-s)\hat{H}(r-s)Q(s) \quad (5b)$$

где новая матрица  $Q(r)$  и  $Q^T(r) = dQ/dr$ ;  $Q^T$  - транспонирование  $Q$ . Здесь  $H^{\wedge}(r) = H(r)$ , и аналогично для  $Q(r)$ . Предполагается, что разделение  $R$  существует так,  $H(r) = 0$ ,  $Q^T(r) = 0$  и  $C^{\wedge}(r) = 0$  для  $r > R$ . Мы используем что  $Q$

уравнение (5b) для определения  $Q^T(r)$  и  $H(r)$  из данных моделирования  $H(r)$  через  $Q$

итерационная схема, основанная на подходе Jolly et al. [21] и Диксон и Хатчинсон [22] Для атомарного случая. Подробности будут даны в отдельной публикации. Мы знаем, что сходимость легко достигается за несколько десятков итераций при  $n_{max} = 4; 6; 8$ ; принять  $n_{max} = 8$  легко (как это бывает при решении интегральных уравнений [7,8,11]) для точного определения наиболее интересующих здесь функций (при  $m; n = 0; 2; 4$ ).

После того, как схема сходится, уравнение (5a) используется для определения  $C(r)$  непосредственно по квадратуре. При очень малом  $r$  эта процедура неточна из-за коэффициента  $r$  слева; существует небольшое различие между двумя большими величинами справа. Чтобы избежать этого, мы разделим оба уравнения eqn (5a) и eqn (5b) относительно  $r$ , вычитаем и допустим  $r \neq 0$ . Некоторая перестановка и интеграция по частям дает

$$C^{\wedge}(0) \hat{H}(0) = 2 \int_0^r dr r \hat{H}(r) Q^o(r) - Q^o(r) Q^{oT}(r) + Q^o(0) Q^{oT}(0) : (6)$$

Это позволяет нам точно вычислить  $C(r)$  и аналогичные значения  $C^{\wedge}(r)$  получают путем интерполяции. Наконец, искомые функции  $C(r)$  получают из  $C^{\wedge}(r)$  путем инвертирования преобразования шляпы.

Мы произвели эту процедуру для жестких эллипсоидов вращения при различных удлинениях и плотностях; эти результаты будут полностью представлены в другом месте. Здесь мы приводим избранные результаты для эллипсоидов удлинения  $e = a=b=3$ , где  $a$  - большая ось,  $b$  - малая ось, при плотности

равна половине плотности в плотной упаковке (фракция упаковки = 0.37). Проведена стандартная молекулярная динамика «столкновение за столкновением» для системы из  $N = 512$  молекул в усеченных октаэдрических периодических границах, длина которой составила примерно 107 столкновений. Полная информация о методе доступна в других работах [23]. Значения  $h_{\text{HP}}(r)$  были рассчитаны непосредственно в симуляциях как средние значения для 20000 равноудаленных конформаций и сведены в таблицу с интервалами  $r = 0:01b$ .

Для иллюстрации сравним наши результаты для  $c(1; 2)$  с некоторыми распространенными анзацами, используемыми в теоретических предсказаниях  $h(1; 2)$ . Возможно, самый простой из них принадлежит Парсонсу [24] и Ли [25,26] и сводится к принятию предельной формы низкой плотности  $c(1; 2) \approx f(1; 2)$  и вставьте коэффициент масштабирования, зависящий от плотности:  $c_{\text{Parsons}}(1; 2) = \gamma f(1; 2)$ . Функция  $f(1; 2) = 1$  для  $r(1; 2)$ ,  $f(1; 2) = 0$  для  $r > (1; 2)$ , где  $(1; 2) = (\sigma/\sigma^*)$  — максимальное расстояние сближения для заданных ориентаций молекул и центрального вектора. Как и прежде, есть фракция упаковки, а выбор  $\gamma = (\sigma/\sigma^*)^4 = (1/4)$  порождает точное уравнение состояния в случае твердых сфер.

Второй известный анзац принадлежит Пинну [27,28] и Вульффу [29]:  $c_{\text{Pinn}}(1; 2) = chs(r = (1; 2); \sigma)$ , где  $chs$  — функция твердой сферы, вычисленная при той же доле упаковки как молекулярный идентификатор и  $(1; 2)$  описано выше. Этот подход недавно был адаптирован Марко [30]:  $c_{\text{Marko}}(1; 2) = [1 + P_2(u^{\wedge}1) chs(r = (1; 2); \sigma)]$ , где  $P_2$  является вторым полиномом Лежандра и зависит от удлинения и доли упаковки способом, определяемым процедурой оптимизации, основанной на интегральном уравнении Перкуса-Йевики.

Наконец, Vaus et al. [31] предлагают разложение на множители:  $c_{\text{Vaus}}(1; 2) = \gamma chs(r = \sigma; \sigma^*)$ , где

$\gamma = \frac{V_{\text{eff}}}{V_{\text{ellipsoid}}}$  — это функция, представляющая исключенный объем  $V_{\text{eff}}$ ,  $V_{\text{ellipsoid}}$  — эффективный диаметр  $\sigma$  выбран для того, чтобы сделать  $V_{\text{eff}} = 3/6$  равным молекулярному объему эллипсоида, и снова  $\sigma$  является упаковочной долей молекулярного  $\text{id}$ .

При расчете параметра Марко [30] использовал простую аналитическую аппроксимацию к  $(1; 2)$  определено гауссовским наложением предписаний Берна и Печукаса [32]; префактор  $\gamma$  теории Бауса [31] также легче всего выразить в этом приближении.

*Для последовательности и простоты мы делаем это приближение во всех теориях, с которыми мы сравниваем наши результаты, хотя следует иметь в виду, что небольшие, но систематические улучшения будут результатом использования точного эллипсоидного контактного разделения (1; 2), соответствующий симуляции (см. ниже).*

На рисунке показаны сравнения между моделированием и теорией для выбора  $\sigma(r)$  коэффициентов. Расстояния измеряются в единицах, основанных на диаметре эллипсоида,  $b = 1$ . Отметим, что все функции имеют короткий диапазон действия и очень быстро затухают за пределами области перекрытия  $r$

3. Масштабирование по Парсонсу функции Mayer  $f(1; 2)$  работает умеренно успешно в области частичного перекрытия  $1 < r < 3$ , придавая, , то здесь оно терпит неудачу. Приближение Пинна также довольно хорошее, особенно там, где  $m$  и  $n$  или  $p$  равно нулю. Там, где оба этих индекса отличны от нуля, особенно для тех компонент, которые не обращаются в нуль как  $r \rightarrow 0$ , приближение Пинна разрушается внутри внутреннего ядра, где, как хорошо известно, оно предсказывает изотропную функцию в этом пределе. Форма Марко представляет собой улучшение по сравнению с базовым приближением Пинна в ядре для  $m = n$  предел. Также для этого компонента очевидны недостатки  $f(1; 2)$ : слабый всплеск в результатах моделирования при  $r = 2$  появляется при большем  $r$  во всех этих теориях, тогда как положение пика правильно задано (например, для теории рисунке  $f(1; 2)$ ). Наконец, факторизованная форма, предложенная Баусом и др., работает довольно плохо: только  $m = n$  компонент не обращаются в нуль, каждая кривая имеет идентичную форму, включая ступенчатый разрыв при эффективном диаметре 0, и функция не может воспроизвести изменения знака, наблюдаемые для  $r > 1$  в некоторых компонентах.

В кратком изложении определение пропредставляет новый взгляд на эту функцию, которая лежит в основе многих теорий структуры жидкостей. В области частичного перекрытия для с твердым эллипсоидом простых Хансатцев для  $s(1; 2)$  на удивление успешны при подгонке сферических компонент низшего порядка, но требуют некоторого систематического улучшения для подбора на более высоком порядке и на более коротком, по сравнению с предыдущим, расстоянии. Замена контактного расстояния  $f(1; 2)$  на приближительную форму Берна-Печукаса в теоретических обработках отрицательно влияет на некоторые компоненты более высокого порядка. Ожидается, что дальнейшее изучение определенных с помощью моделирования функции прямой корреляции помогут нам лучше понять структуру молекулярной жидкости. Особенно многообещающим является возможное использование  $s(1; 2)$  для расчета упругих констант жидких кристаллов [33]. Более подробное изучение твердого эллипсоида и связанных с ним систем в различных точках состояния, сравнение с теориями интегральных уравнений и анализ термодинамических свойств, связанных с  $s(1; 2)$ , будут предметом будущих статей.

*Финансовая поддержка для М.Р.А. и С.Р.М. от инженерных и физических наук*

*Мы выражаем признательность Исследовательскому совету. Поддержка Е. de М. была оказана университетами Бристоля и Севильи .....Выражаем благодарность за финансовую поддержку для J.S. со стороны Deutsche Forschungs- gemeinschaft в рамках гранта № Tr 154/7-2.*

- [1] C. Gray and K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids* (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- [2] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1986).
- [3] L. Blum and A. J. Torruella, *J. Chem. Phys.* 56, 303 (1972).
- [4] L. Blum, *J. Chem. Phys.* 57, 1862 (1972).
- [5] L. Blum, *J. Chem. Phys.* 58, 3295 (1973).
- [6] P. H. Fries and G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* 82, 429 (1985).
- [7] A. Perera, P. G. Kusalik, and G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* 87, 1295 (1987).
- [8] A. Perera, P. G. Kusalik, and G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* 89, 5969 (1988).
- [9] A. Perera and G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* 89, 5861 (1988).
- [10] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, hardback ed. (Clarendon Press, Oxford, 1987), isbn 0{19{855375{7, 385pp.
- [11] J. Talbot, A. Perera, and G. N. Patey, *Molec. Phys.* 70, 285 (1990).
- [12] R. Evans, in *Liquids at Interfaces*, edited by J. Charvolin, J. F. Joanny, and J. Zinn-Justin (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1989), Chap. 1, pp. 1{98, les Houches, Session XLVIII 1988.
- [13] R. Evans, in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, edited by D. Henderson (Dekker, New York, 1992), Chap. 3, pp. 85{175.
- [14] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51, 627 (1949).
- [15] J. Stecki and A. Kloczkowski, *J. Phys., Paris c3*, 40 (1979).
- [16] J. Stecki and A. Kloczkowski, *Molec. Phys.* 51, 42 (1981).
- [17] A. Perera, G. N. Patey, and J. J. Weis, *J. Chem. Phys.* 89, 6941 (1988).
- [18] R. J. Baxter, *Phys. Rev.* 154, 170 (1967).
- [19] L. Blum and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 74, 1902 (1981).
- [20] L. Blum, P. T. Cummings, and R. Bratko, *J. Chem. Phys.* 92, 3741 (1990).
- [21] D. L. Jolly, B. C. Freasier, and R. J. Bearman, *Chem. Phys.* 15, 237 (1976).
- [22] M. Dixon and P. Hutchinson, *Molec. Phys.* 33, 1663 (1977).
- [23] M. P. Allen, G. T. Evans, D. Frenkel, and B. Mulder, *Adv. Chem. Phys.* 86, 1 (1993).
- [24] J. D. Parsons, *Phys. Rev. A* 19, 1225 (1979).
- [25] S.-D. Lee, *J. Chem. Phys.* 87, 4972 (1987).
- [26] S.-D. Lee, *J. Chem. Phys.* 89, 7036 (1989).
- [27] R. Pynn, *Sol. St. Commun.* 14, 29 (1974).
- [28] R. Pynn, *J. Chem. Phys.* 60, 4579 (1974).
- [29] A. Wulf, *J. Chem. Phys.* 67, 2254 (1977).
- [30] J. F. Marko, *Phys. Rev. A* 39, 2050 (1989), note that in earlier papers the prefactor contained a different sign.
- [31] M. Baus, J. L. Colot, X. G. Wu, and H. Xu, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2184 (1987).
- [32] B. J. Berne and P. Pechukas, *J. Chem. Phys.* 64, 4213 (1972).
- [33] J. Stelzer, L. Longa, and H.-R. Trebin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 262, 455 (1995).

РИС 1. Выбраны компоненты функции прямой корреляции с  $ml = 000, 020, 040, 220, 221, 440$ , из моделирования (толстая сплошная линия) в сравнении с теоретическими анзацами благодаря: Парсонса [24] и Ли [25,26] (точки), Пинна [27,28] и Вульфа [29] (пунктирная линия), Марко [30] (тонкая сплошная линия) и Бауса [31] (пунктирная линия).

