

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 $P = J_{VP12} Дж$, 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 ρ - 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 $\epsilon(1; 2)$ [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 $\epsilon(1; 2)$. 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 $g(r) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{0}) \rangle$ 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 $\epsilon(1; 2)$ 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-Зернике обратной-

пробел (k -пробел) формы

$$h_{mn}(k) = \tilde{c}_{mn}(k) + \sum_j h_{mj}(k) e^{-j_n}.$$

$$\text{или } \mathbf{H}(k) = \tilde{C}(k) + \sum_j \mathbf{H}(k) \tilde{C}^j(k) \quad (4)$$

т. е. формально отдельное матричное уравнение для каждого k . В практических приложениях (бесконечные) матрицы \mathbf{H} и \tilde{C} усекаются, В этих уравнениях $\mathbf{H}(k)$ является $\mathbf{H}_1(k)$. Это является в свою очередь в Фурье-Бесселя преобразование в $\mathcal{H}_l(p)$:

$$\tilde{c}_{11} \quad \tilde{c}_{12} \quad \tilde{c}_{21} \quad \tilde{c}_{22}$$

$H(k) = 4 \int_0^R dx$ 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: $c_{\text{Parsons}}(1; 2) = \rho f(1; 2)$. 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 $\rho = (\sigma/\sigma^*)^3 = (1/4) = 0.125$ порождает точное уравнение состояния в случае твердых сфер.

Второй известный анзац принадлежит Пинну [27,28] и Вульффу [29]: $c_{\text{Pinn}}(1; 2) = \rho \text{chs}(r = (1; 2))$, 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]: $c_{\text{Marko}}(1; 2) = [1 + P_2(u^{\wedge}1) \rho \text{chs}(r = (1; 2))]$, 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: $c_{\text{Vaus}}(1; 2) = \rho (\sigma/\sigma^*)^3 \text{chs}(r = \sigma/\sigma^*)$, где

$(\sigma/\sigma^*)^3$ — это функция, представляющая исключенный объем e_{ects} , $e_{\text{ective diameter}}$ σ выбран для того, чтобы сделать $\sigma^3 = 6$ равным молекулярному объему эллипсоида, и снова является упаковочной долей молекулярного id .

При расчете параметра Марко [30] использовал простую аналитическую аппроксимацию к $(1; 2)$ определено гауссовским наложением предписаний Берна и Печукаса [32]; префактор ρ 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 $stn(r)$ 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 простыхансатцев для $s(1; 2)$ на удивление успешны при подгонке сферических компонентом 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 определенные 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 СевильиВыражаем 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).

