

## Упругие свойства жидких кристаллов

© А.В. Захаров, М.Н. Цветкова\*, В.Г. Корсаков\*

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

\*Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
198013 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: korsakov@tu.spb.ru

(Поступила в Редакцию 4 июня 2001 г.)

Структурные и упругие свойства 4-*n*'-пентил-4'-цианоанилина (5ЦБ) в нематической жидкой фазе исследованы в рамках статистико-механической теории и методом молекулярной динамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант по фундаментальным исследованиям в области естественных наук № Е00-5.0-154).

Макроскопические свойства жидких кристаллов (ЖК) вообще и коэффициенты упругости (КУ) Франка в частности являются объектом интенсивных исследований как экспериментальными [1], так и теоретическими [2] методами. При этом во многих случаях жидкокристаллическими материалами служат гомологи цианоанилинов, в частности 4-*n*'-пентил-4'-цианоанилин (5ЦБ).

Мезогенные молекулы, которые образуют эти соединения, состоят из упругого полярного ядра, к которому прикреплены одна или несколько гибких углеводородных цепей. Гибкость цепей во многом определяет физические свойства ЖК. Эти молекулы обладают также достаточно большим дипольным моментом ( $\sim 4.5\text{--}5.0\text{ D}$  [3]), направленным от полярного ядра к хвосту молекулы, и образуют нематическую фазу в интервале низких температур (295–305 К [1]), что делает их интересным объектом экспериментальных исследований [4–7]. Прямые экспериментальные измерения КУ Франка достаточно сложны и осуществлены с точностью  $\sim 20\text{--}40\%$  [4,5]. В связи с этим теоретические исследования упругих свойств ЖК в рамках методов статистической механики [8] или численные расчеты в рамках метода молекулярной динамики (МД) [9] приобретают дополнительное значение, так как позволяют ответить на ряд фундаментальных вопросов. Например, о том, как влияют микроскопические параметры системы, определяющие характер межмолекулярного взаимодействия, на измеряемые макроскопические характеристики реальных ЖК.

В настоящей работе указанные теоретические подходы использованы для изучения упругих свойств ЖК. Статистико-механическая теория (СМТ) основана на методе условных распределений [10], который позволяет учесть не только трансляционные и ориентационные корреляции молекул, но и смешанные корреляции. В качестве модельного межмолекулярного взаимодействия был выбран дипольный потенциал Гей–Берне (GB) [11]. При этом диполи были сориентированы вдоль длинных осей молекул, образующих ЖК. В рамках СМТ в температурном интервале, соответствующем нематической фазе, были рассчитаны бинарная, прямая корреляционная функция (КФ) распределения и ориентационная функция

распределения (ОФР) 5ЦБ. В рамках метода МД также была получена ОФР и бинарная КФ, причем эти вычисления проводились с использованием реалистичных атом-атомных взаимодействий как внутри, так и между молекулами 5ЦБ [12,13].

В настоящий момент существует несколько микроскопических теорий, описывающих упругие свойства нематических ЖК (НЖК) [14–17], в которых КУ Франка  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) выражены с помощью ОФР и прямой КФ нематика. При этом ключевая проблема — определение прямой КФ нематика — была решена с различной степенью строгости. Так, в рамках СМТ парная КФ была получена с учетом трансляционных, ориентационных и смешанных корреляций, что позволило построить в рамках классического приближения Перкуса–Йевики [18] прямую КФ. В свою очередь прямая КФ в рамках метода МД была получена численным решением уравнения Орнштейна–Цернике [18], причем парная КФ была определена также в рамках метода МД. При этом как прямая, так и парная КФ были разложены в ряды по сферическим функциям и решение уравнения Орнштейна–Цернике ограничилось лишь младшими коэффициентами разложения.

Статья построена следующим образом. В разделе 1 изложены основные положения статистико-механического описания КУ Франка для НЖК. Описание равновесной СМТ, в рамках которой были рассчитаны ОФР, парная КФ и численное решение нелинейных интегральных уравнений, необходимых для построения этих функций, а также особенности МД-вычислений бинарной КФ и параметров порядка (ПП) НЖК, образованного молекулами 5ЦБ, даны в разделе 2. Результаты вычислений КУ Франка и структурных свойств 5ЦБ, а также выводы изложены в разделе 3.

### 1. Коэффициенты упругости Франка

В идеальном НЖК молекулы в среднем ориентированы вдоль направления директора  $\mathbf{n}$  [1,2]. В случае искажения идеальной конфигурации, обусловленного наличием ограничивающих НЖК поверхностей или термо-

флуктуаций, ориентация молекул начинает меняться от точки к точке и искажение поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  может быть определено с помощью минимизации функционала плотности свободной энергии

$$f = f_0 + K_{ij}n_{i,j} + K_{ijk}n_{i,jk} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} + \dots, \quad (1)$$

где  $f_0$  — функционал плотности недеформированного состояния,  $K_{ij}, K_{ijk}, K_{ijkl}$  — тензоры упругости, а  $n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}$  [1,2]. В объеме НЖК  $K_{ij} = 0$ , а вклады  $K_{ijk}n_{i,jk}$  могут быть выражены в форме [19,20]

$$f_{13} + f_{24} = k_{13} \nabla(\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n}) - (K_2 + k_{24}) \nabla[\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}], \quad (2)$$

в то время как другая важная часть функционала (1), пропорциональная квадрату производной директора, может быть записана в форме Франка [14,15]

$$f_F = \frac{1}{2} [K_1(\nabla \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \times \nabla \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2], \quad (3)$$

где  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — основные три упругие деформационные моды, соответствующие продольным, вращательным и изгибным деформациям.

Таким образом, полное выражение для свободной энергии принимает вид

$$F = \int dV f_F + \int dS(f_{13} + f_{24}) + \int dS f_s, \quad (4)$$

где  $f_{13} = k_{13} \mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla \cdot \mathbf{n})$ ,  $f_{24} = -(K_2 + k_{24}) \mathbf{k} \cdot [\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]$ ,  $\mathbf{k}$  — нормаль к поверхности  $S$ , ограничивающей объем  $V$ .

В последнее время было предложено несколько микроскопических подходов для описания коэффициентов  $K_i$  [14–17,19,21], в которых эти коэффициенты связывались со структурными характеристиками нематической фазы, такими как ОФР и прямая КФ. В наиболее общей форме выражения для КУ Франка могут быть записаны в следующем виде [14,15]:

$$K_1 = \frac{k_B T \rho^2}{2} \int r_x^2 C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) f'_0(\cos \beta_i) \times f'_0(\cos \beta_j) e_{i,x} e_{j,x} r^2 dr d\Omega d\Omega_i d\Omega_j, \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{k_B T \rho^2}{2} \int r_x^2 C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) f'_0(\cos \beta_i) \times f'_0(\cos \beta_j) e_{i,y} e_{j,y} r^2 dr d\Omega d\Omega_i d\Omega_j, \quad (6)$$

$$K_3 = \frac{k_B T \rho^2}{2} \int r_z^2 C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) f'_0(\cos \beta_i) \times f'_0(\cos \beta_j) e_{i,x} e_{j,x} r^2 dr d\Omega d\Omega_i d\Omega_j, \quad (7)$$

где  $C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)$  — прямая КФ;  $f_0(\cos \beta_i)$  — ОФР;  $\beta_i$  — полярный угол, т.е. угол между осью  $z$ , совпадающей с

направлением директора  $\mathbf{n}$ , и длинной осью молекулы  $i$ ;  $d\Omega_i = \sin \beta_i d\beta_i d\varphi_i$ ;  $d\Omega = \sin \beta_{ij} d\beta_{ij} d\varphi_{ij}$ ;  $\beta_{ij}$  и  $\varphi_{ij}$  — полярный и азимутальный углы единичного вектора  $\mathbf{e} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$ ; вектор  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ;  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_j$  — координаты центров масс молекул  $i$  и  $j$  соответственно;  $T$  — температура;  $\rho = N/V$  — плотность системы;  $k_B$  — постоянная Больцмана и, наконец,  $f'_0(\cos \beta_i)$  — производная ОФР относительно  $\cos \beta_i$ .

Существует несколько упрощенных подходов к проблеме вычисления КУ Франка [17,19–21], основанных на приближенном вычислении прямой КФ  $C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = C(r/\sigma)$ , где  $\sigma$  — параметр потенциала GB [11], зависящий от ориентации молекул  $\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j$  и единичного вектора  $\mathbf{e}$ .

Например, в подходе [8,17] КУ Франка могут быть записаны в виде

$$\frac{K_1}{K} = 1 + \lambda(5 - 9z), \quad (8)$$

$$\frac{K_2}{K} = 1 - \lambda(1 + 3z), \quad (9)$$

$$\frac{K_3}{K} = 1 - 4\lambda(1 - 3z), \quad (10)$$

где

$$z = \frac{\overline{\cos^4 \beta} - \overline{\cos^6 \beta}}{\overline{\cos^2 \beta} - \overline{\cos^4 \beta}}, \quad \lambda = \frac{\omega}{2(3 - \omega)}, \quad \omega = \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 1},$$

а величина  $\gamma = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  есть отношение длины к ширине молекулы;

$$\bar{K} = \frac{1}{3}(K_1 + K_2 + K_3) = B \bar{P}_2^2 \frac{10\bar{P}_2 - 24\bar{P}_4 + 14}{105} \frac{3 - \omega}{6\omega}. \quad (11)$$

Здесь фактор  $B$  имеет размерность силы и равен

$$B = 3M_4 b^2 \rho^2 \sigma^5 \pi \omega^3 k_B T \frac{1 + (1/14)\omega^2}{(1 - \omega^2)^2}, \quad (12)$$

$$b = 4\pi \sigma_{\perp}^3 \rho \omega^2 M_2 \frac{1 + (3/14)\omega}{(1 - \omega^2)^2}, \quad (13)$$

$$\overline{\cos^2 \beta} = \frac{2\bar{P}_2 + 1}{3},$$

$$\overline{\cos^4 \beta} = \frac{20\bar{P}_2 + 8\bar{P}_4 + 7}{35},$$

$$\overline{\cos^6 \beta} = \frac{110\bar{P}_2 + 72\bar{P}_4 + 16\bar{P}_6 + 33}{231}.$$

Безразмерный параметр  $M_{2L}$  ( $L = 1, 2$ ) равен

$$M_{2L} = - \int_0^{\infty} dr C(r) r^{2L}, \quad (14)$$

$$\bar{P}_{2L} = \int_0^{\pi} P_{2L}(\cos \beta) f_0(\cos \beta) \sin \beta d\beta \quad (15)$$

являются ПП степени  $2L$ . Здесь  $P_{2L}(\cos \beta)$  ( $L = 1, 2, 3$ ) — полиномы Лежандра четного порядка.

Таким образом, уравнения (8)–(10) позволяют вычислить КУ Франка при наличии ПП  $\bar{P}_{2L}$ , ОФР  $f_0(\cos\beta)$  и прямой КФ  $C(r)$ . В то время как расчет первых двух факторов представляют собой достаточно простую задачу, вычисление прямой КФ нематической фазы значительно сложнее.

## 2. Корреляционные функции

Проблема вычисления прямой КФ такой анизотропной системы, как нематическая фаза 5ЦБ, была решена в рамках двух независимых подходов: равновесной статистической теории [8,17,22], основанной на методе условных распределений [10], и метода МД, примененного к описанию НЖК [9,12,13]. В рамках равновесной СМТ была рассмотрена однокомпонентная система эллипсоидальных молекул длиной  $\sigma_{\parallel}$  и шириной  $\sigma_{\perp}$  в объеме  $V$  при температуре  $T$ . При этом весь объем, занимаемый системой, был разбит на  $N$  ячеек, каждая объемом  $v = V/N$ , и в качестве первого приближения были учтены лишь такие состояния системы, когда в каждой ячейке находилось по одной молекуле [8,17,22].

Потенциальная энергия такой системы может быть записана в виде  $U = \sum_{i < j} \Phi(ij)$ , где  $\Phi(ij)$  — парный межмолекулярный потенциал,  $i \equiv (\mathbf{r}_i, \mathbf{e}_i)$ , а  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{e}_i$  — векторы, определяющие положение и ориентацию молекулы  $i$ . Интегрированием величины  $\exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right]$ , представляющей собой плотность вероятности обнаружения системы в точках  $i$  при температуре  $T$  [10,18], можно ввести частные функции распределения:  $F(i)$  — одночастичная функция распределения, имеющая смысл плотности вероятности обнаружения частицы внутри ячейки  $i$ ;  $F(ij)$  — бинарная функция распределения, имеющая смысл плотности вероятности обнаружения двух частиц в двух различных ячейках ( $i$  и  $j$  соответственно), и т. д. [8,10,17,22].

В настоящем подходе мы ограничимся учетом лишь двухъячеечных корреляций. Функции  $F(i)$  и  $F(ij)$  могут быть записаны в форме потенциалов средних сил (ПСС) [8,10,17]

$$F_j(j) = \frac{\psi_j(j)}{\int d(j)\psi_j(j)}, \quad (16)$$

$$F_{ij}(ij) = F_i(i)F_j(j)V(ij)\psi_{i,j}(i)^{-1}\psi_{j,i}(j)^{-1}, \quad (17)$$

где

$$\psi_j(j) = \prod_{i \neq j} \psi_{j,i}(j), \quad \int_j d(j) = \int_{\omega} d\mathbf{r}_j d\mathbf{e}_j,$$

$$V(ij) = \exp\left[-\frac{\Phi(ij)}{k_B T}\right],$$

$$\omega = v \otimes \alpha,$$

$\alpha$  — объем, ассоциированный с ориентацией молекулы  $i$ . Одночастичная функция  $F(i)$  автоматически удовлетворяет условию нормировки  $\int d(i)F_i(i) = 1$ , а условие

$F_i(i) = \int_j d(j)F_{ij}(ij)$ , связывающее одночастичную и двухчастичную функции, позволяет нам получить замкнутое интегральное уравнение (ИУ) относительно ПСС [8,10,17,22]

$$\psi_{i,j}(i) = \int_j d(j)V(ij)\psi_{j,i}^{-1}(j)F_j(j). \quad (18)$$

Уравнение (18) может быть решено только численным методом, детали которого подробно описаны в [8,22].

Располагая решением  $\psi_{i,j}(i)$ , мы можем рассчитать бинарную функцию  $F(ij)$  и ОФР  $f_0(\cos\beta_i) = \int d\mathbf{r}_i \int d\varphi_i F(i)$ , где  $\varphi_i$  — азимутальный угол единичного вектора  $\mathbf{e}_i$ . В рамках классического приближения Перкуса–Йевики [18] выражение для прямой КФ принимает вид

$$C_{ij}(ij) = F_{ij}(ij)(1 - V^{-1}(ij)), \quad (19)$$

где  $V(ij)$  — ядро ИУ (18), определенное парным межмолекулярным потенциалом  $\Phi(ij) = \Phi_{GB}(ij) + \Phi_{dd}(ij)$ , выбранным в виде суммы потенциала GB [11] и диполь-дипольного взаимодействия. Первый потенциал может быть записан в виде  $\Phi_{GB}(ij) = 4\epsilon_0\epsilon(R^{-12} - R^{-6})$ , где  $R = (r - \sigma + \sigma_{\perp})/\sigma_{\perp}$  и  $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Величины  $\sigma$  и  $\epsilon$  [11] представляют собой ширину и глубину потенциальной ямы и зависят от ориентации единичных векторов  $\mathbf{e}_i$ ,  $\mathbf{e}_j$  и  $\mathbf{e}$ , геометрического параметра  $\gamma$  и двух экспоненциальных параметров  $\nu$  и  $\mu$ , которые включены в выражение  $\epsilon = \epsilon_1^{\nu}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)\epsilon_2^{\mu}(\mathbf{e}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)$ . Диполь-дипольное взаимодействие было выбрано в виде  $\Phi_{dd}(ij) = \frac{\Delta^2}{r^3}(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j - 3\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_i)$ , где  $\Delta$  — величина дипольного момента молекулы 5ЦБ ( $\Delta \sim 5D$  [3]).

В наших вычислениях были выбраны следующие параметры межмолекулярного взаимодействия:  $\gamma = 3$  ( $\sigma_{\parallel} \approx 1.8 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{\perp} \approx 0.59 \text{ nm}$ ),  $\nu = 2.0$ ,  $\mu = 0.98$  и  $\epsilon_0 = 2.07 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Были также использованы следующие безразмерные величины: безразмерная плотность  $\rho^* = N\sigma_{\perp}^3/N \approx 0.512$ , соответствующая плотности 5ЦБ в  $10^3 \text{ kg/m}^3$ , температура  $\Theta^* = k_B T/\epsilon_0$  и дипольный момент  $\mu^* = \frac{\Delta}{(\epsilon_0\sigma_{\perp}^3)^{1/2}} \approx 2.5$ . В МД-вычислениях были учтены 120 молекул 5ЦБ, помещенных в кубическую ячейку с величиной ребра, равной  $3.647 \text{ nm}$ , что соответствует плотности  $10^3 \text{ kg/m}^3$ . Температура поддерживалась постоянной:  $300 \text{ K}$  ( $\Theta^* = 2.0$ ) (большой канонический ансамбль).

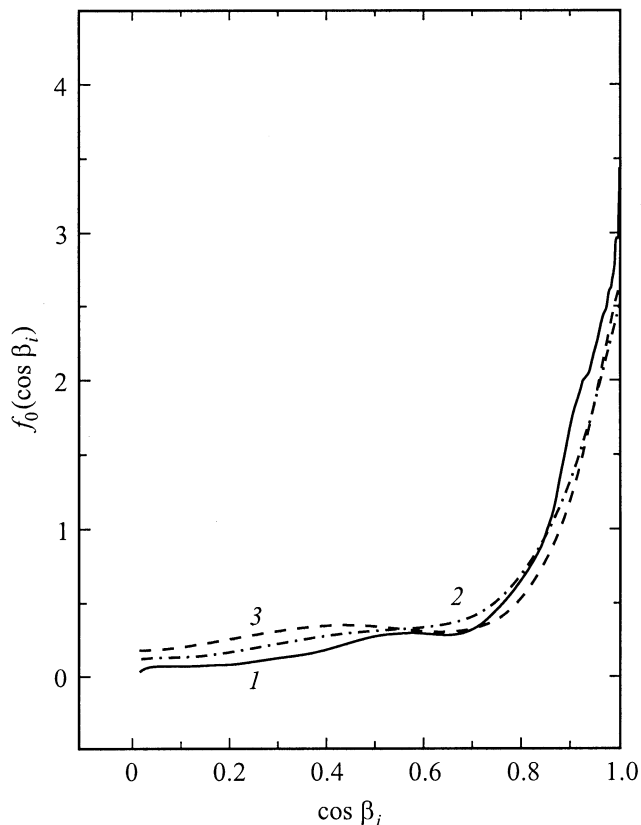
Решение уравнения движения было осуществлено с помощью алгоритма Верле [23] с шагом в  $2 \text{ fs}$ . Начальная конфигурация соответствовала смектической фазе 5ЦБ [9]. Ориентация директора  $\mathbf{n}$  была определена с помощью матрицы  $Q_{zz}^{\nu\nu'}$  [24]

$$Q_{zz}^{\nu\nu'} = \frac{1}{N_0} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{2} (3 \cos\beta_{z\nu}^j \cos\beta_{z\nu'}^j - \delta_{\nu\nu'}), \quad (20)$$

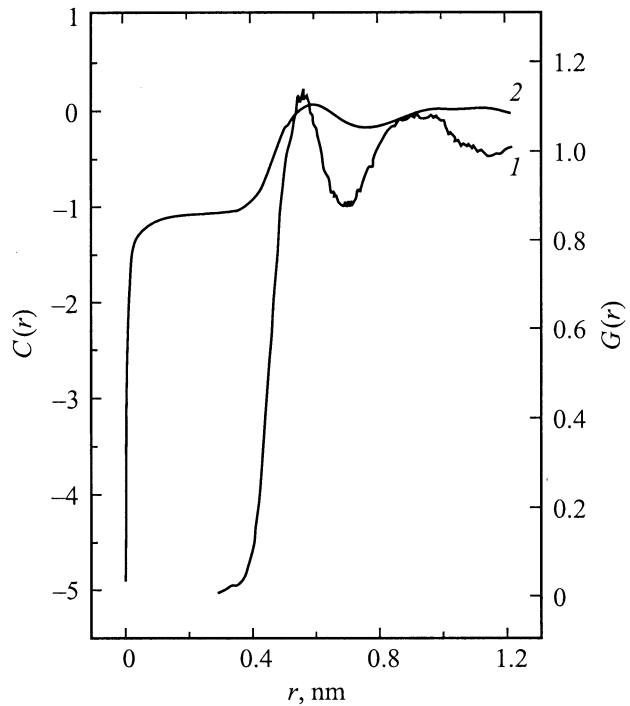
где  $N_0$  — число молекул 5ЦБ, а  $\beta_{z\nu}^j$  — угол между длинной осью молекулы  $j$  и осью  $\nu$ , связанной

с кубической ячейкой. Молекулярные координаты системы были сконструированы с использованием собственных векторов тензора момента инерции [9,12,13]. Диагонализация  $Q_{zz}^{vv'}$  дала три собственных вектора, наибольший из которых соответствовал направлению директора  $\mathbf{n}$ . На рис. 1 представлены результаты вычисления ОФР  $f_0(\cos \beta_i)$ , полученные непосредственно методом МД с учетом потенциальной энергии системы, образованной как внутри-, так и вне-атом-атомными вкладками [9,12,13], а также рассчитанные в рамках ИУ для полярной ( $\mu^* \approx 2.5$ ) и неполярной ( $\mu^* = 0$ ) систем при  $T = 300$  К. Учитывая то, что результаты были получены с использованием различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, совпадение следует признать хорошим. Более того, ПП  $\bar{P}_2$  и  $\bar{P}_4$ , вычисленные в рамках СМТ ( $\bar{P}_2 = 0.4$ ,  $\bar{P}_4 = 0.13$ ) и МД-метода ( $\bar{P}_2 = 0.504$ ,  $\bar{P}_4 = 0.188$ ), сравнивались с экспериментальными значениями, определенными методом рассеяния Рамана [25] ( $\bar{P}_2 = 0.58$ ,  $\bar{P}_4 = 0.14$ ).

Отклонения от экспериментальных данных оказались незначительными. В рамках метода МД, описанного выше, парная КФ  $F(ij)$  анизотропной системы, образованной молекулами 5ЦБ, была рассчитана при  $T = 300$  К. На рис. 2 (кривая 1) представлена радиальная функция распределения  $G(r) = \int F(ij)d\Omega_i d\Omega_j$ , где  $d\Omega = \sin \beta_{ij} d\beta_{ij} d\varphi_{ij}$ .



**Рис. 1.** Ориентационная функция распределения молекул 5ЦБ при  $T = 300$  К, рассчитанная методом МД (1), в рамках СМТ с учетом (2) и без учета (3) диполь-дипольного взаимодействия.



**Рис. 2.** Радиальная функция  $G(r)$  распределения (1) и прямая корреляционная функция  $C(r)$  распределения (2) молекул 5ЦБ при  $T = 300$  К, рассчитанные методом МД.

Уравнение Орнштейна–Цернике, которое связывает прямую и бинарную КФ,

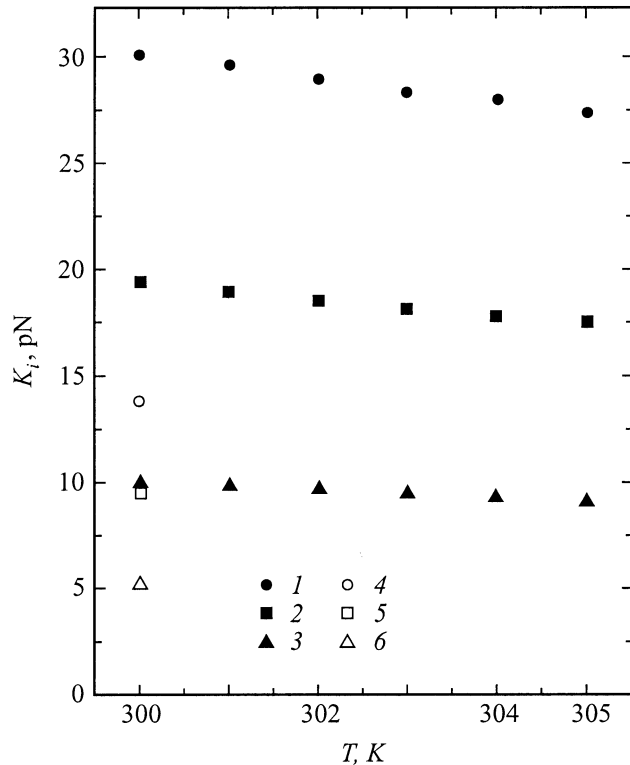
$$C(r_{12}) = G(r_{12}) - 1 - \frac{\rho}{4\pi} \int dr_3 C(r_{13})(G(r_{23}) - 1) \quad (21)$$

позволяет рассчитать прямую КФ с использованием итерационной процедуры, описанной в [9]. На рис. 2 (кривая 2) представлена радиальная часть прямой КФ, полученной численным решением уравнения (21). Таким образом, мы располагаем ОФР  $f_0(\cos \beta_i)$ , необходимыми ПП  $\bar{P}_{2L}$  и прямой КФ  $C(r)$ , что позволяет нам вычислить КУ Франка.

### 3. Результаты вычисления коэффициентов Франка и структурных свойств 5ЦБ

Вычисление коэффициентов Франка  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) с помощью уравнений (8)–(10) требует знания моментов прямой КФ  $M_{2L}$  ( $L = 1, 2$ ) и ПП  $\bar{P}_{2L}$  ( $L = 1, 2, 3$ ). Первые были рассчитаны как в рамках СМТ с помощью уравнений (19), так и в рамках МД-метода с помощью уравнения (21). На рис. 3 представлены результаты расчета абсолютных значений  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) в температурном интервале, соответствующем нематической фазе 5ЦБ.

Принимая во внимание приближенный характер уравнений (8)–(10) и точность экспериментальных измере-



**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициентов Франка  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). 1–3 — точки, рассчитанные по уравнениям (8)–(10) с учетом прямой КФ, полученной по уравнению (19) (1 —  $K_3$ , 2 —  $K_1$ , 3 —  $K_2$ ); 4–6 — точки, рассчитанные по уравнениям (8)–(10) с учетом прямой КФ, полученной с помощью уравнения (21) (4 —  $K_3$ , 5 —  $K_1$ , 6 —  $K_2$ ).

ний (20–40% [4,5]), результаты сравнения следует признать удовлетворительными. Отметим, что отношения величин  $K_3/K_1$  и  $K_2/K_1$  могут быть непосредственно измерены с большей точностью, чем сами величины  $K_i$  [1]. Результаты расчетов и измерений этих величин представлены в таблице. Располагая радиальными частями парных и прямой КФ, можно определить в рамках при-

Коэффициенты Франка\*  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и их отношения  $K_3/K_1$  и  $K_2/K_1$  для 5ЦБ при температуре 300 К

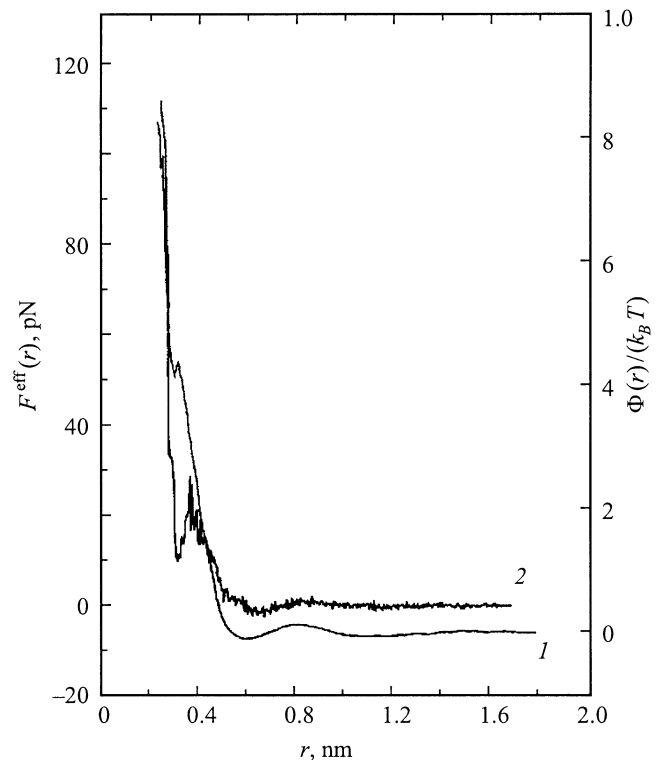
Коэффициенты Франка	Модель		Эксперимент
	СМТ	МД	
$K_1$ , pN	19.4	9.5	10.5
$K_2$ , pN	10.0	5.1	5.4
$K_3$ , pN	30.1	13.8	13.8
$K_3/K_1$	1.55	1.45	1.31
$K_2/K_1$	0.52	0.54	0.51

\*Вычисления проведены с помощью (8)–(10), причем прямая КФ была рассчитана двумя методами: в рамках СМТ по уравнению (19) и в рамках метода МД по уравнению (21). Экспериментальные данные определены техникой переходов Фредерикса [5].

ближения гиперпереплетающихся цепочек [18] радиальную часть эффективного парного взаимодействия  $\Phi(r)$

$$\frac{\Phi(r)}{k_B T} = G(r) - 1 - \ln G(r) - C(r) \quad (22)$$

и эффективную силу, действующую между двумя молекулами 5ЦБ  $F^{\text{eff}}(r) = -\frac{d\Phi(r)}{dr} \mathbf{e}$ . Результаты вычислений представлены на рис. 4. Потенциал  $\Phi(r)/k_B T$  демонстрирует ярко выраженную отталкивательную часть на расстояниях вплоть до  $\bar{r} = 0.6$  (что соответствует



**Рис. 4.** Радиальная часть эффективного межмолекулярного потенциала  $\Phi(r)/(k_B T)$ , определенная с помощью уравнения (21) (1); эффективные силы  $F^{\text{eff}}(r)$ , действующие между двумя молекулами 5ЦБ (2).

ширине молекулы 5ЦБ) и наличие малого потенциального барьера  $\Delta\Phi = \Phi(0.79) - \Phi(0.59) \cong 0.26 k_B T$ . Величина отталкивания двух молекул 5ЦБ быстро убывает с ростом расстояния и достигает нулевого значения при  $\bar{r} \cong 0.6$ . Затем с увеличением расстояния в интервале  $0.62 \leq \bar{r} \leq 0.8$  молекулы притягиваются, причем сила притяжения достигает максимального значения при  $\bar{r} \cong 0.8$  и равна примерно 2.21 pN. Далее с ростом расстояния между молекулами величина этой силы быстро стремится к нулю. Следует отметить, что эффективный потенциал  $\Phi(r)$  отличается от потенциала GB  $\Phi_{\text{GB}}(ij)$  как глубиной потенциальной ямы, так и наличием потенциального барьера. Тем не менее такие структурные характеристики, как ОФР  $f_0(\cos \beta_i)$

и ПП  $\overline{P_{2L}}$ , рассчитанные в рамках этих двух принципиально разных подходов, демонстрируют достаточно схожий характер поведения. Это в свою очередь дает основания сделать вывод о том, что правильный учет межмолекулярных корреляций позволяет сгладить различия, обусловленные выбором межмолекулярного взаимодействия. Но при вычислении таких структурных характеристик, как КУ Франка, необходим учет влияния гибкости углеводородных цепей цианобифенилов. В рамках метода МД такой учет частично осуществлен, что в конечном счете привело к лучшему по сравнению со статистической теорией согласно с экспериментальными данными. Тем не менее мы надеемся, что оба этих метода открывают независимые пути решения проблемы предсказания структурных свойств реальных ЖК.

## Список литературы

- [1] W.H. de Jeu. *Physical Properties of Liquid Crystal Materials*. Cordon and Breach, N.Y. (1980). 129 p.
- [2] P.G. de Gennes, J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford Univ. Press, Oxford (1995). 400 p.
- [3] F. Eikelschulte, S. Yakovenko, D. Paschek, A. Geiger. *Liq. Cryst.* **27**, 1137 (2000).
- [4] P.P. Karat, N.V. Madhusudana. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 239 (1977).
- [5] N.V. Madhusudana, R.P. Ratibha. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **89**, 249 (1982).
- [6] M.J. Bradshaw, E.P. Raynes, J.D. Bunning, T.E. Fabver. *J. Phys. (Paris)* **46**, 1513 (1985).
- [7] M. Hara, J. Hirakata, T. Toyooka, H. Takezoe, A. Fukuda. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **122**, 161 (1985).
- [8] A.V. Zakharov, S. Romano. *Phys. Rev.* **E58**, 7428 (1998).
- [9] A.V. Zakharov, A. Maliniak. *Euro. Phys. J.* **E4**, 85 (2001).
- [10] Л.А. Ротт. *Статистическая теория молекулярных систем*. Наука, М. (1978). 280 с.
- [11] J.G. Gay, B.J. Berne. *J. Chem. Phys.* **74**, 3316 (1981).
- [12] A.V. Komolkin, A. Maliniak. *J. Chem. Phys.* **101**, 4103 (1994).
- [13] A.V. Zakharov, A.V. Komolkin, A. Maliniak. *Phys. Rev.* **E59**, 6802 (1999).
- [14] A. Poniewierski, J. Stecki. *Mol. Phys.* **38**, 1931 (1979).
- [15] M.D. Lipkin, S.A. Rice, U. Mohanty. *J. Chem. Phys.* **82**, 472 (1985).
- [16] A.M. Somoza, P. Tarazona. *Mol. Phys.* **72**, 911 (1991).
- [17] A.V. Zakharov. *Physica* **A175**, 327 (1991).
- [18] R. Balescu. *Equilibrium and NonEquilibrium Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons, N.Y. (1978).
- [19] J. Steltzer, L. Longa, H. Trebin. *J. Chem. Phys.* **103**, 3098 (1995).
- [20] P.I.C. Teixeira, V.M. Pergamenschchik, T. Sluckin. *Mol. Phys.* **80**, 1339 (1993).
- [21] M.A. Osipov, S. Hess. *Mol. Phys.* **78**, 1191 (1993).
- [22] A.V. Zakharov, S. Romano, A. Maliniak. *Phys. Rev.* **E60**, R1142 (1999).
- [23] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Calderon Press, Oxford (1989).
- [24] R. Eppenga, D. Frenkel. *Mol. Phys.* **52**, 1303 (1984).
- [25] T. Kobayashi, H. Yoshida, A.D.L. Chandani, S. Kobinata, S. Maeda. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136**, 267 (1986).