

## Применение аналитических и компьютерных методов моделирования систем с ориентационными взаимодействиями

© Т.О. Петрова, О.Г. Максимова, Р.А. Герасимов, А.В. Максимов

Череповецкий государственный университет,  
Череповец, Россия

E-mail: to\_87@bk.ru

Исследовано влияние температуры и констант межмолекулярного взаимодействия на ближний ориентационный порядок в двумерных пленках с потенциалом дипольного типа с помощью вариационного метода и метода Монте-Карло. Рассчитаны параметры дальнего порядка в трехмерных системах с потенциалами дипольного и квадрупольного типов.

Работа выполнена в рамках федеральных целевых программ „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“ (грант НК-263П(6)) и „Развитие научного потенциала высшей школы на 2009–2011 гг.“.

Особенности физических характеристик упорядоченных систем с ориентационными взаимодействиями связаны с их анизотропной структурой. Для их описания в данной работе применяется решеточная модель, в каждом узле которой находится анизотропная удлиненная частица (молекула) — ротатор, обладающий только вращательными степенями свободы.

Потенциальная энергия взаимодействия дипольного типа используется, например, для описания сегнетоэлектрических систем и имеет вид

$$E = - \sum_{i,j,k} K_1 \cos(\Phi_{i,j,k,i+1,j,k}) - \sum_{i,j,k} K_2 \cos(\Phi_{i,j,k,i,j+1,k}) - \sum_{i,j,k} K_3 \cos(\Phi_{i,j,k,i,j,k+1}), \quad (1)$$

где  $\Phi_{i,j,k,i',j',k'}$  — угол между ротаторами, расположенными в узлах  $i, j, k$  и  $i', j', k'$  решетки. Потенциальная энергия для систем жидкокристаллического (ЖК) типа имеет квадрупольный вид

$$E = - \sum_{i,j,k} K_1 \cos 2(\Phi_{i,j,k,i+1,j,k}) - \sum_{i,j,k} K_2 \cos 2(\Phi_{i,j,k,i,j+1,k}) - \sum_{i,j,k} K_3 \cos 2(\Phi_{i,j,k,i,j,k+1}), \quad (2)$$

где  $K_1, K_2$  и  $K_3$  — константы ориентационных взаимодействий, которые для анизотропных систем отличаются друг от друга. В формулах (1) и (2) учитываются только взаимодействия между ближайшими (соседними) ротаторами.

Для исследования влияния температуры и констант взаимодействия на значения параметра ближнего ориентационного порядка в двумерных сегнетоэлектрических пленках используется вариационный метод, изотропный вариант которого рассмотрен в [1]. Для анизотропных систем в низкотемпературном приближении для потенциалов (1) и (2) вводятся варьируемые па-

раметры  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

$$H_0(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{2} \lambda_1 K_1 \sum_{n,m} (\varphi_{n,m} - \varphi_{n-1,m})^2 + \frac{1}{2} \lambda_2 K_2 \sum_{n,m} (\varphi_{n,m} - \varphi_{n,m-1})^2. \quad (3)$$

В общем случае устойчивость рассматриваемой системы при разных температурах определяется минимумом свободной энергии. Это условие сводится к решению системы двух уравнений с двумя неизвестными параметрами  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Расчеты показали, что при  $T < T_c$  существуют ненулевые решения системы уравнений; при  $T > T_c$  существует единственное решение  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ , т.е. значения варьируемых параметров испытывают скачок, так же как параметр ближнего ориентационного порядка (рис. 1, а). Это обстоятельство свидетельствует о существовании фазового перехода первого рода из состояния с ближним ориентационным порядком в разупорядоченное изотропное состояние.

Параметры ближнего порядка были вычислены также с помощью компьютерного моделирования. Результаты расчета, полученные вариационным методом и методом Монте-Карло, полностью совпадают, что подтверждает правильность используемого компьютерного метода (рис. 1, а).

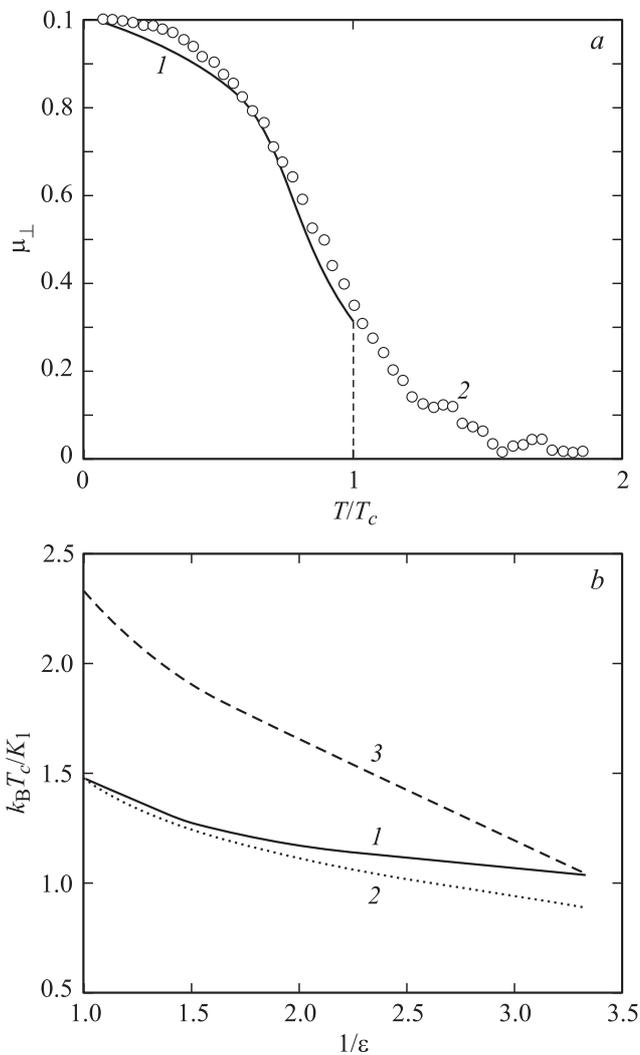
Получена зависимость точки фазового перехода от параметра анизотропии  $\varepsilon = K_2/K_1$ . Ранее в работе [2] была вычислена точка фазового перехода для системы, близкой к изотропной ( $\varepsilon \approx 1$ ), и для сильно анизотропной системы ( $\varepsilon \ll 1$ ). На рис. 1, б. приведено сравнение полученных результатов.

Для систем с потенциалом дипольного типа (1) параметр дальнего порядка вычислялся как средняя проекция единичного вектора, расположенного вдоль главной оси ротатора, на направление преимущественного упорядочения молекул, то есть  $\mu = \langle \cos(\Theta_{i,j,k}) \rangle$ . В качестве параметра дальнего порядка для трехмерных систем ЖК-типа используется фактор Цветкова  $S = 3/2 \langle \cos^2(\Theta_{i,j,k}) \rangle - 1/3$ . На рис. 2. приведено сравнение параметров дальнего порядка для систем с ориента-

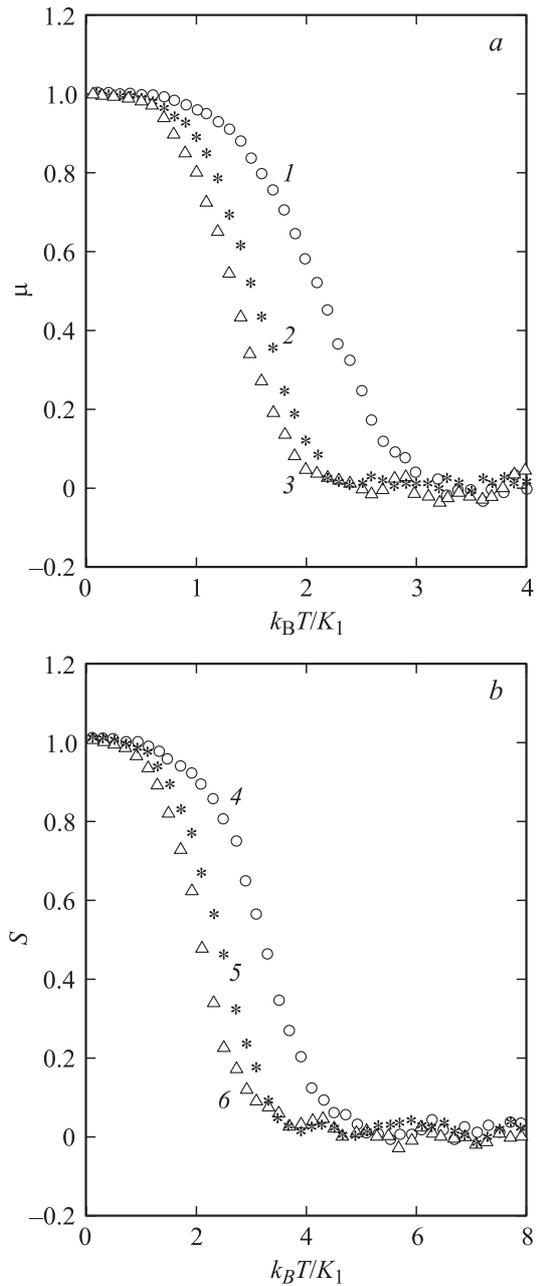
ционными взаимодействиями дипольного и квадрупольного типов. Видно, что для систем с квадрупольным типом взаимодействия температура фазового перехода выше в два раза, чем для систем с дипольным типом взаимодействия.

Результаты расчета параметра ориентационного порядка, вычисленные с помощью компьютерного моделирования для трехмерной модели сегнетоэлектрика достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при исследовании термодеполяризации сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом ПВДФ (ВДФ-ТрФЭ) [3].

В одноконстантном приближении для потенциала (1) проведена оценка константы ориентационных взаимодействий  $K_1 \approx 1.8 \cdot 10^{-21}$  J. Полученное значение константы подтверждает аналитические расчеты, приведенные в [2].



**Рис. 1.** Зависимости ближнего  $\mu_2$  ориентационного порядка от температуры, рассчитанные вариационным (1) и компьютерным (2) методами при  $\epsilon = 0.9$  (a), и зависимости критической температуры  $k_B T_c / K_1$  от параметра анизотропии  $1/\epsilon$ , вариационным (1) и компьютерным методом для системы, близкой к изотропной (2) и сильно анизотропной системы (3) [2] (b).



**Рис. 2.** Зависимости параметра дальнего ориентационного порядка от величины  $k_B T / K_1$ : a — для сегнетоэлектрических дипольных систем (1–3), b — для ЖК-систем (4–6) при разных значениях констант взаимодействий  $K_1, K_2, K_3$ : 1, 4 —  $K_1 = K_2 = K_3$ ; 2, 5 —  $K_2 = K_3 = 0.5K_1$ ; 3, 6 —  $K_2 = K_3 = 0.3K_1$ .

### Список литературы

[1] А.С. Паташинский, В.Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. Наука, М. (1975). 256 с.  
 [2] А.В. Максимов, О.Г. Максимова. // Высокомолекуляр. соединения А **45**, 9, 1476 (2003).  
 [3] А.А. Рычков, Д.А. Рычков, С.А. Трифионов. Полимерные диэлектрики. Книжный дом, СПб. (2005). 156 с.