

Динамические и диэлектрические свойства жидких кристаллов

© А.В. Захаров, Л.В. Миранцев

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

E-mail: miran@microm.ipme.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 9 апреля 2002 г.)

Методами молекулярной динамики (МД) и статистико-механической (СМ) теории были исследованы структурные свойства, коэффициенты статической ϵ_j и релаксационной $\epsilon_j(\omega)$ диэлектрической проницаемости ($j = \parallel, \perp$), временные корреляционные функции $\phi_{i0}^1(t)$ ($i = 0, 1$), $\phi_{00}^2(t)$ и времена ориентационных релаксаций $\tau_{i0}^1(t)$ ($i = 0, 1$) молекул 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ) в нематической фазе. Коэффициенты ϵ_j вычислены в рамках теории, основанной на СМ-описании анизотропных систем, учитывающей как трансляционные и ориентационные, так и смешанные корреляции. Функции $\phi_{i0}^1(t)$, $\phi_{00}^2(t)$ и времена $\tau_{i0}^1(t)$ рассчитаны методом МД для жидкокристаллических систем, моделируемых реалистичными взаимодействиями между атомами внутри молекул 5ЦБ и между атомами различных молекул. Расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными для 5ЦБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32084).

Характерной чертой таких анизотропных систем, как жидкие кристаллы (ЖК), является наличие дальнего ориентационного порядка, обусловленного анизотропной природой межмолекулярного взаимодействия. Существует несколько теоретических методов, позволяющих исследовать связь между измеряемыми макроскопическими свойствами и микроскопической структурой этих ЖК-систем [1]. Среди них, по-видимому, наиболее ценными являются методы статистико-механической (СМ) теории и вычислительные методы молекулярной динамики (МД), поскольку, они, с одной стороны, позволяют непосредственно рассчитать макроскопические характеристики ЖК, исходя из разумных приближений и модельных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, а с другой — дают возможность определить усредненные характеристики системы, основываясь на реалистичных взаимодействиях как между атомами внутри молекул, образующих анизотропную систему, так и между атомами различных молекул [1,2].

В настоящей работе мы, комбинируя эти методы, исследуем динамические и диэлектрические свойства нематической фазы 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ). Для этого используются временные корреляционные функции (ВКФ), времена ориентационных релаксаций и ориентационные функции распределения (ОФР), полученные методом МД [3,4]. Выбор нематической фазы 5ЦБ продиктован прежде всего простотой фазовой диаграммы этого соединения и удобным для проведения экспериментов интервалом существования нематической фазы (295–307 К) [5]. Измерения диэлектрических характеристик нематических ЖК (НЖК) вызывают интерес исследователей с самого начала изучения ЖК-материалов [6–11]. Однако прямые измерения коэффициентов диэлектрической проницаемости и самодиффузии достаточно сложны. В связи с этим теоретические исследования приобретают дополнительное значение, так как позволяют ответить на ряд фунда-

ментальных вопросов. Например, о том, как влияют микроскопические параметры системы, определяющие характер межмолекулярных взаимодействий, на такие измеряемые макроскопические характеристики, как коэффициент самодиффузии или времена ориентационной релаксации реальных ЖК. В настоящей работе использована СМ-теория, основанная на методе условных распределений [12] и позволяющая учесть не только трансляционные и ориентационные корреляции молекул, но и смешанные корреляции. В качестве модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия был выбран дипольный потенциал Гей–Берне (ГБ) [13]. При этом диполи считались ориентированными вдоль длинных осей молекул, образующих ЖК. Экспериментально установлено, что мезогенные молекулы, которые образуют цианобифенильные соединения, состоят из жесткого ядра и прикрепленных к нему гибких углеводородных цепей [5]. Гибкость этих цепей во многом определяет физические свойства ЖК. Эти молекулы также обладают достаточно большим дипольным моментом ($\sim 4.5\text{--}5\text{ D}$ [14]), направленным от полярного ядра к „хвосту“ молекулы. В рамках СМ-теории в температурном интервале существования нематической фазы были рассчитаны бинарная корреляционная функция (БКФ) распределения и ОФР 5ЦБ. Методом МД были получены ВКФ, что позволило рассчитать времена ориентационных релаксаций, причем эти вычисления были проведены с использованием реалистичных потенциалов межатомаого взаимодействия [3,4].

Статья построена следующим образом. В разделе 1 сформулированы основные положения СМ-описания системы взаимодействующих диполей, в рамках которого были вычислены ОФР, БКФ и параметры порядка (ПП). Результаты вычисления времен релаксации, коэффициентов статической и релаксационной диэлектрической проницаемости НЖК, образованного молекулами 5ЦБ, приведены в разделах 2 и 3.

1. Бинарная корреляционная функция

Проблема вычисления БКФ для нематической фазы 5ЦБ была решена в рамках равновесной статистической механики [15], основанной на методе условных распределений [12]. Была рассмотрена однокомпонентная система эллипсоидальных молекул с длиной σ_{\parallel} и шириной σ_{\perp} в объеме V и при температуре T . При этом весь объем, занимаемый системой, был разбит на N ячеек с объемом $v = N/V$. В качестве первого приближения были учтены лишь такие состояния системы, когда в каждой ячейке находилось по одной молекуле [16]. Потенциальная энергия такой системы была выбрана в виде $U = \sum_{i < j} \Phi(i, j)$, где $\Phi(i, j)$ — парный потенциал межмолекулярного взаимодействия, $i \equiv (\mathbf{r}_i, \mathbf{e}_i)$, \mathbf{r}_i и \mathbf{e}_i — векторы, определяющие положение и ориентацию i -й молекулы. Интегрированием величины $\exp[-U/k_B T]$ (где k_B — постоянная Больцмана), которая представляет собой плотность вероятности обнаружения системы в точках $1, 2, 3, \dots, N$ при температуре T [12,15], можно определить частичные функции распределения: $F(i)$ — одночастичную функцию распределения, имеющую смысл плотности вероятности обнаружения частицы внутри ячейки i , $F(i, j)$ — двухчастичную функцию распределения, представляющую собой плотность вероятности обнаружения двух частиц в двух различных ячейках i и j соответственно, и т.д. [12,16]. В настоящей работе ограничимся учетом лишь двухъячеечных корреляций.

Функции $F(i)$ и $F(i, j)$ могут быть записаны в виде потенциалов средних сил (ПСС) [12,16]

$$F(i) = \frac{\Psi(i)}{\int \Psi_i(i) d(i)}, \quad (1)$$

$$F(i, j) = F(i)F(j)V(i, j)\Psi_{i,j}^{-1}(i)\Psi_{j,i}^{-1}(j), \quad (2)$$

где $\Psi_j(j) = \prod_{i \neq j} \Psi_{j,i}(j)$, $\int d(j) \equiv \int_v d\mathbf{r}_j \int_{\alpha} d\mathbf{e}_j$, $V(i, j) = \exp[-\Phi(i, j)/k_B T]$, α — объем, ассоциированный с ориентациями i -й молекулы. Функции $F(i)$ автоматически удовлетворяют условию нормировки $\int F(i) d(i) = 1$,

а условие $F(i) = \int F(i, j) d(j)$, связывающее одночастичную и бинарную функции распределения, позволяет получить замкнутое интегральное уравнение (ИУ) для ПСС $\Psi_{i,j}(i)$ [12,16]

$$\Psi_{i,j}(i) = \int_j V(i, j)\Psi_{j,i}^{-1}(j)F(j)d(j). \quad (3)$$

Уравнение (3) может быть решено только численным методом, детали которого подробно описаны в работах [16,17]. Располагая решением $\Psi_{i,j}(i)$, можем с помощью уравнения (2) рассчитать бинарную функцию $F(i, j)$, ОФР $f_0(\cos \beta_i) = \int F(i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{e}_i$, где φ_i —

азимутальный угол единичного вектора \mathbf{e}_i , а также параметры порядка ЖК-системы

$$\bar{P}_{2L} = \int_i F(i) P_{2L}(\cos \beta_i) d(i), \quad (4)$$

корреляторы

$$\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \rangle = \int_i d(i) \int_j d(j) F(i, j) (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j), \quad (5)$$

$$\bar{\chi} = \int_i d(i) F(i) \cos(2\pi z_i/d) P_2(\cos \beta_i) \quad (6)$$

и свободную энергию Гельмгольца

$$f = \frac{F}{N} = -k_B T \ln \int_i d(i) \Psi_i(i). \quad (7)$$

Здесь P_{2L} — полиномы Лежандра, $L = 1, 2, 3$, β — полярный угол, образованный длинной осью молекулы и директором \mathbf{n} , направленным вдоль оси z , d — расстояние между двумя слоями смектической А-фазы. Параметр $\bar{\chi}$ есть мера амплитуды волны плотности слоистой структуры фазы. Нематическая фаза характеризуется значениями $\bar{\chi} = 0$, и $P_{2L} \neq 0$. Ядро ИУ (3) $V(i, j)$ определяется парным потенциалом межмолекулярного взаимодействия $\Phi(i, j) = \Phi_{GB}(i, j) + \Phi_{DD}(i, j)$, выбранного в виде суммы потенциалов ГБ и диполь-дипольного взаимодействия. Первый потенциал может быть записан в виде $\Phi_{GB}(i, j) = 4\varepsilon_0 \varepsilon (R^{-12} - R^{-6})$, где $R = (r - \sigma + \sigma_{\perp})/\sigma_{\perp}$, $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Величины σ и ε представляют собой ширину и глубину потенциальной ямы соответственно и зависят от ориентации единичных векторов $\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j$ (где $\mathbf{e} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$), геометрического параметра молекулы $\gamma = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ и двух экспоненциальных параметров ν и μ , которые входят в выражение для $\varepsilon = \varepsilon_1^{\nu}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) \varepsilon_2^{\mu}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e})$. Выражения для ε_1 и ε_2 приведены в [13]. Потенциал диполь-дипольного взаимодействия выбран в виде $\Phi_{DD}(i, j) = \frac{\Delta^2}{r^3} [(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j) - 3(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e})(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e})]$, где Δ — величина дипольного момента молекулы 5ЦБ ($\Delta \sim 5$ D [14]). В наших вычислениях использовались следующие значения параметров межмолекулярного взаимодействия: $\gamma = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3$, ($\sigma_{\parallel} \approx 1.8$ nm, $\sigma_{\perp} \approx 0.6$ nm), $\nu = 2.0$, $\mu = 0.98$ и $\varepsilon_0 = 2.07 \cdot 10^{-21}$ J, а также некоторые безразмерные величины: плотность $\rho = N\sigma_{\perp}^3/V \approx 0.512$, соответствующая плотности 5ЦБ 10^3 kg/m³, температура $\Theta = k_B T/\varepsilon_0$ и безразмерный дипольный момент $\mu^* = \frac{\Delta}{(\varepsilon_0 \sigma_{\perp}^3)^{1/2}} \approx 2.5$. Следует отметить, что вычисления были проведены только для кубической структуры с шестью ближайшими соседями и двенадцатью следующими. При этом мы решали восемнадцать нелинейных ИУ (3) в пятимерном пространстве. В МД-вычислениях были учтены 120 молекул ЦБ, помещенных в кубическую ячейку с ребром 3.65 nm,

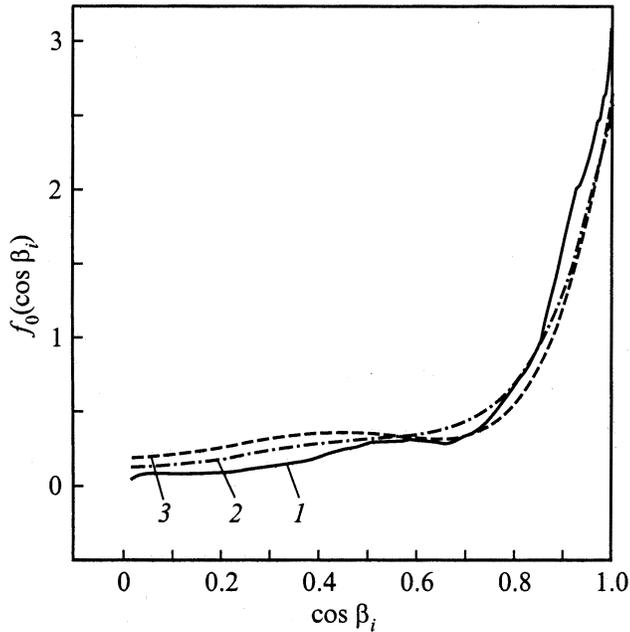


Рис. 1. Ориентационная функция распределения молекул 5ЦБ при температуре 300 К, рассчитанная методом МД (1) и методом СМ-теории с учетом (2) и без учета (3) диполь-дипольного взаимодействия.

что соответствует плотности 10^3 kg/m^3 . Температура поддерживалась постоянной, равной 300 К ($\Theta = 2.0$). Уравнение движения молекул 5ЦБ решалось с помощью алгоритма Верле [18] с шагом 2 fs [3,4]. Начальная конфигурация соответствовала смектической фазе 5ЦБ [4]. Ориентация директора \mathbf{n} была определена с помощью матрицы $Q_{zz}^{vv'}$ [19]

$$Q_{zz}^{vv'} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} (3 \cos \beta_{zv}^j \cos \beta_{zv'}^j - \delta_{vv'}), \quad (8)$$

где N — число молекул 5ЦБ, β_{zv}^j — угол между длинной осью молекулы j и осью v , связанной с кубической ячейкой. Молекулярные координаты системы были сконструированы с использованием собственных векторов тензора момента инерции [3,4]. Диагонализация матрицы $Q_{zz}^{vv'}$ позволила определить все собственные векторы, наибольший из которых соответствовал направлению директора \mathbf{n} . На рис. 1 представлены результаты вычисления ОФР $f_0(\cos \beta_i)$, полученные методом МД с учетом потенциальной энергии системы, состоящей из внутри- и межмолекулярного вкладов [3,4], а также рассчитанные в рамках ИУ для полярной ($\mu^* \approx 2.5$) и неполярной ($\mu^* = 0$) систем при температуре 300 К. Учитывая тот факт, что результаты были получены с использованием различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, их совпадение следует признать хорошим. Также были вычислены ПП \bar{P}_2 и \bar{P}_4 в рамках СМ-теории ($\bar{P}_2 = 0.78$, $\bar{P}_4 = 0.35$) и метода МД ($\bar{P}_2 = 0.504$, $\bar{P}_4 = 0.188$). Теоретические результаты сравнивались с экспериментальными данными,

полученными методом ЯМР [20]: $\bar{P}_2 = 0.61$, $\bar{P}_4 = 0.15$. Следует отметить, что значения ПП, рассчитанные в рамках метода МД при использовании различных параметризаций потенциальной энергии системы [3,4,20] и систем координат молекул [21], значительно отличаются друг от друга [22]: $0.5 \leq \bar{P}_2 \leq 0.72$; $0.18 \leq \bar{P}_4 \leq 0.31$. Интерпретация экспериментальных результатов также зависит от выбора координатной системы [23]. Во всем интервале существования нематической фазы 5ЦБ значение параметра $\bar{\chi}$ было равным $\bar{\chi} = 9.5 \cdot 10^{-2}$, что подтверждает нематический характер фазы. Также было обнаружено, что при учете только ближайших соседей безразмерная свободная энергия Гельмгольца системы f/ε_0 составляет -15.55 , а при учете ближайших и следующих соседей она равна -15.67 . Столь незначительное изменение этой интегральной характеристики показывает, что в рамках статистической теории, учитывающей трансляционные, ориентационные и смешанные корреляции, учет ближайших и следующих соседей является вполне разумным.

2. Статическая диэлектрическая проницаемость нематического жидкого кристалла

Статическая диэлектрическая проницаемость изотропной жидкости определяется скалярной величиной ε_i [24]; диэлектрические свойства одноосных ЖК-систем характеризуются уже двумя компонентами тензора статической диэлектрической проницаемости ε_{ij} : параллельной ($\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{zz}$) и перпендикулярной ($\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$) направлению директора \mathbf{n} [5]. В случае неполярных ЖК разность между ε_{\parallel} и ε_{\perp} незначительна, в то время как для полярных ЖК, таких как 5ЦБ, эта разность становится существенной. Для этих двух компонент среднее значение диэлектрической проницаемости $\bar{\varepsilon}$ можно определить как

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel}}{3}. \quad (9)$$

Для 5ЦБ при температуре фазового перехода нематик-изотропная жидкость T_{NI} величина $\delta\varepsilon_{NI} = \bar{\varepsilon} - \varepsilon_i$ отрицательна и $\bar{\varepsilon}$ медленно убывает с уменьшением температуры [5]. Согласно молекулярной теории, предложенной в [25], компоненты тензора диэлектрической проницаемости могут быть вычислены с помощью квадратного уравнения

$$\varepsilon_j^2 - B_j \varepsilon_j - D_j = 0, \quad (10)$$

где $B_j = \frac{A_j + 1 - y_j}{1 + y_j}$, $D_j = \frac{y_j}{1 + y_j}$ ($j = \parallel, \perp$). Неизвестные коэффициенты A_j и y_j являются функциями t_j и ε_j соответственно. При этом величина t_j определяется

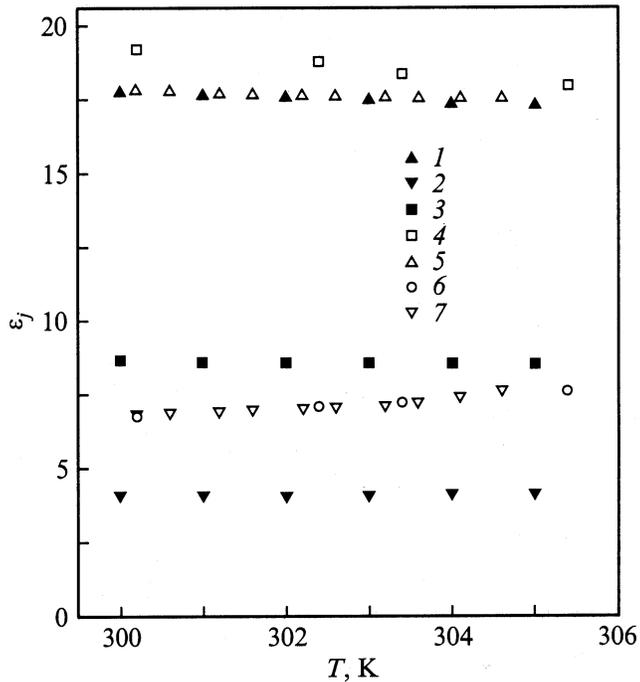


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов статической диэлектрической проницаемости ϵ_j ($j = \parallel, \perp$) 5ЦБ. 1–3 — значения, рассчитанные с помощью уравнений (9), (10): 1 — ϵ_{\parallel} , 2 — ϵ_{\perp} , 3 — $\bar{\epsilon}$; 4–7 — экспериментальные данные [6,11]: 4, 5 — ϵ_{\parallel} , 6, 7 — ϵ_{\perp} .

выражением

$$t_j = \left\langle \mathbf{e}_j \cdot \sum_{m \in R_0} \mathbf{e}_m \right\rangle, \quad (11)$$

где $m \neq j$, а $\langle \dots \rangle$ определено уравнением (5). Суммирование в (11) распространяется на все диполи, находящиеся внутри сферы радиусом R_0 с центром в j -й молекуле. Все корреляторы типа $\langle \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_m \rangle$ могут быть вычислены в рамках СМ-теории, описанной в разделе 1. Выражения для A_j и y_j имеют вид [25]

$$A_j = \frac{4\pi\mu^*2}{\Theta} t_j, \quad y_{\parallel} = \frac{\xi}{\Omega} \left(1 - \frac{1}{\Omega^{1/2}} \operatorname{tg}^{-1} \Omega^{1/2} \right),$$

$$y_{\perp} = \frac{1}{\Omega} \left(-1 + \frac{\xi}{\Omega^{1/2}} \operatorname{tg}^{-1} \Omega^{1/2} \right). \quad (12)$$

Здесь $\Omega = \xi - 1$, $\xi = \epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}$. Решение уравнения (10) было получено численно с помощью итерационной процедуры

$$\epsilon_j^{[k+1]} = \frac{B_j(\epsilon_j^{[k]})}{2} + \left[\frac{B_j^2(\epsilon_j^{[k]})}{4} + D_j(\epsilon_j^{[k]}) \right]^{1/2}, \quad (13)$$

где k — номер итерации. На рис. 2 представлены температурные зависимости величин ϵ_j ($j = \parallel, \perp$), рассчитанные с помощью уравнения (10) с использованием корреляторов t_j , вычисленных в рамках СМ-теории.

Здесь же приведены экспериментальные данные для коэффициентов статической диэлектрической проницаемости нематической фазы 5ЦБ [6,11]. Совпадение расчетных и экспериментальных значений следует признать хорошим.

3. Диэлектрическая релаксация и времена релаксаций 5ЦБ

Тензор релаксаций диэлектрической проницаемости 5ЦБ $\epsilon_{ik}(\omega) = \operatorname{Re} \epsilon_{ik}(\omega) - i \operatorname{Im} \epsilon_{ik}(\omega)$, измеренный в широком частотном диапазоне ($1 \text{ kHz} \leq \omega/2\pi \leq 13 \text{ MHz}$ [9]), обнаруживает дебаевский характер частотной релаксации. Для одноосных нематиков в лабораторной системе координат с осью z , совпадающей с направлением директора \mathbf{n} , компоненты тензора $\epsilon_{ik}(\omega)$ могут быть записаны в виде [26]

$$\frac{\epsilon_i(\omega) - 1}{\epsilon_j - 1} = 1 - i\omega \int_0^{\infty} C_j(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (14)$$

где $C_j(t)$ — компоненты тензора дипольной автокорреляционной функции. Они имеют вид

$$C_{\parallel} = \langle e_z(0)e_z(t) \rangle = \Phi_{00}^1(t), \quad (15)$$

$$C_{\perp} = \langle e_x(0)e_x(t) \rangle = \langle e_y(0)e_y(t) \rangle = \Phi_{10}^1(t). \quad (16)$$

Здесь $\Phi_{i0}^1(t)$ ($i = 0, 1$) является ВКФ первого ранга, e_{α} ($e_{\alpha} \equiv e_{i\alpha}$) — проекции единичного вектора \mathbf{e} на оси α ($\alpha = x, y, z$). Функции $\Phi_{i0}^1(t)$ могут быть записаны в экспоненциальном виде [2]

$$\Phi_{00}^1(t) = \Phi_{00}^1(0) \exp(-t/\tau_{00}^1) = \frac{1 + 2\bar{P}_2}{3} \exp(-t/\tau_{00}^1), \quad (17)$$

$$\Phi_{10}^1(t) = \Phi_{10}^1(0) \exp(-t/\tau_{10}^1) = \frac{1 - \bar{P}_2}{3} \exp(-t/\tau_{10}^1). \quad (18)$$

Теперь уравнение (14) может быть переписано в виде

$$\frac{\epsilon_{\parallel}(\omega) - 1}{\epsilon_{\parallel} - 1} = 1 - \Phi_{00}^1(0) \frac{i\omega\tau_{00}^1}{1 + i\omega\tau_{00}^1}, \quad (19)$$

$$\frac{\epsilon_{\perp}(\omega) - 1}{\epsilon_{\perp} - 1} = 1 - \Phi_{10}^1(0) \frac{i\omega\tau_{10}^1}{1 + i\omega\tau_{10}^1}. \quad (20)$$

Следует отметить, что различные спектроскопические методы позволяют определить времена релаксации τ_{mn}^L и ВКФ Φ_{mn}^L для соответствующего значения L . Так, ВКФ первого ранга ($L = 1$) могут быть определены методами инфракрасной и диэлектрической спектроскопии [27], а ВКФ второго ранга ($L = 2$) — методами ЯМР [28]. Три ВКФ $\Phi_{i0}^1(t)$ ($j = 0, 1$), $\Phi_{00}^2(t)$, рассчитанные с помощью метода МД, описанного в разделе 1, представлены на рис. 3. Техника вычисления этих функций, а также времен ориентационных релаксаций τ_{i0}^1 ($i = 0, 1$)

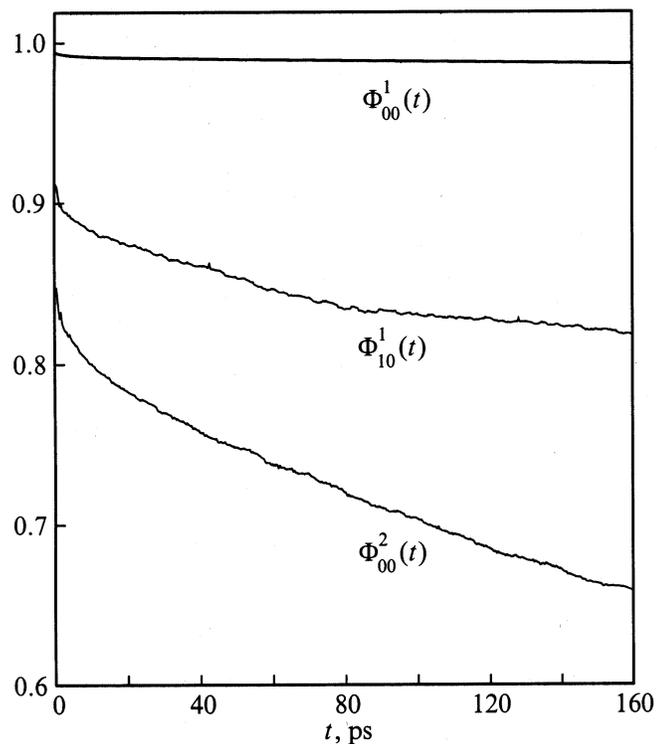


Рис. 3. Временные корреляционные функции молекул 5ЦБ в нематической фазе, рассчитанные методом МД.

подробно описана в [3,4]. В таблице представлены результаты вычислений времен релаксации τ_{i0}^1 для нематической фазы 5ЦБ при температуре 300 К, выполненных с помощью МД, и значения этих же времен релаксации, полученные методами ЯМР [29].

Времена ориентационных релаксаций τ_{i0}^1 ($i = 0, 1$), рассчитанные методом МД и определенные с помощью ЯМР, молекул 5ЦБ в нематической фазе при температуре 300 К

Метод МД		Метод ЯМР	
τ_{00}^1, ns	τ_{10}^1, ns	τ_{00}^1, ns	τ_{10}^1, ns
38.6	3.66	28.9	2.83

Располагая временами релаксации τ_{i0}^1 ($i = 0, 1$), с помощью уравнений (19), (20) можно рассчитать коэффициенты тензора комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_j(\omega)$ ($j = \parallel, \perp$). На рис. 4 представлены результаты расчета действительной $\text{Re } \varepsilon_j(\omega)$ и мнимой $\text{Im } \varepsilon_j(\omega)$ компонент $\varepsilon_j(\omega)$ для нематической фазы 5ЦБ при температуре 300 К. Значение частоты $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, при которой наблюдается максимум диэлектрических потерь как продольной $\text{Im } \varepsilon_{\parallel}(\omega)$, так и поперечной $\text{Im } \varepsilon_{\perp}(\omega)$ компонент $\varepsilon_j(\omega)$, очень близко к величине $\nu_{\text{exp}} \approx 6 \text{ MHz}$, полученной экспериментально для нематической фазы 5ЦБ при атмосферном давлении [9].

Таким образом, в настоящей работе исследованы динамические и диэлектрические свойства НЖК, образованного молекулами 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила, как в рамках СМ-теории, основанной на методе условных распределений, так и методом МД с использованием реалистичных потенциалов межатомных взаимодействий. Это позволило нам рассчитать ориентационные функции распределения $f_0(\cos \beta_i)$ молекул 5ЦБ, параметры порядка \bar{P}_{2L} ($L = 1, 2$), ориентационные корреляторы $\langle \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \rangle$, коэффициенты статической ε_j ($j = \parallel, \perp$) и релаксационной $\varepsilon_j(\omega)$ диэлектрических проницаемостей, времена ориентационных релаксаций τ_{i0}^1 ($i = 0, 1$), временные корреляционные функции Φ_{i0}^1 ($i = 0, 1$) и $\Phi_{00}^2(t)$ и провести сравнение полученных результатов с существующими экспериментальными данными и результатами, полученными в рамках других, независимых теоретических подходов. Так, например, полученные нами времена релаксаций τ_{i0}^1 ($i = 0, 1$) и параметр порядка $\bar{P}_2 = 0.504$ ($T = 300 \text{ K}$) позволяют рассчитать с помощью уравнения $\tau_{i0}^1 = [D_{\perp}(2 + \bar{P}_2)/(1 - \bar{P}_2)]^{-1}$ [27] коэффициент вращательной самодиффузии D_{\perp} молекул 5ЦБ и сравнить полученный результат ($D_{\perp} = 1.4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) с данными ЯМР-эксперимента ($D_{\perp} = 5.32 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) [29]. Все это дает основание сделать вывод о том, что комбинация методов МД и СМ-теории является ценным инструментом для исследования макро- и микроскопических свойств реальных ЖК-соединений.

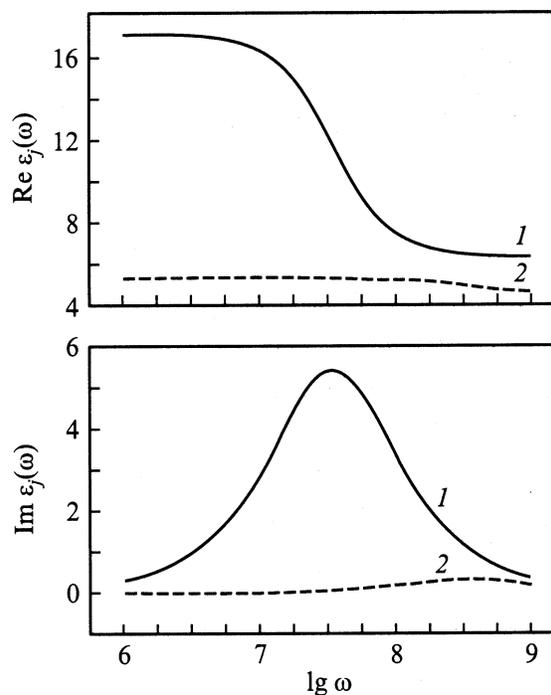


Рис. 4. Действительная и мнимая части тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_j(\omega)$, ($j = \parallel, \perp$), рассчитанные с помощью уравнений (19), (20) при температуре 300 К. 1 — продольная, 2 — поперечная составляющая $\varepsilon_j(\omega)$, ($\omega/2\pi$ в Hz).

Список литературы

- [1] P.G. de Gennes, J. Prost. *The Physical of Liquid Crystals*. 2nd ed. Oxford University Press, Oxford (1995). P. 360.
- [2] G.R. Luckhurst, C.A. Veracini. *Molecular Dynamics of Liquid Crystals*. Kluwer Academic, Dordrecht (1994). P. 280.
- [3] A.V. Zakharov, A.V. Komolkin, A. Maliniak. *Phys. Rev.* **E59**, 6802 (1999).
- [4] A.V. Zakharov, A. Maliniak. *Eur. Phys. J.* **E4**, 435 (2001).
- [5] W.H. de Jeu. *Physical Properties of Liquid Crystal Materials*. Gordon and Breach, N. Y. (1986). P. 240.
- [6] D.A. Dunmur, M.R. Manterfield, W.H. Miller, J.K. Dunleavy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **45**, 127 (1978).
- [7] D.A. Dunmur, K. Toriyama. *Liq. Cryst.* **1**, 169 (1986).
- [8] J. Jadzyn, S. Czerbas, G. Czechowski, A. Burczyk, R. Dabrowski. *Liq. Cryst.* **26**, 432 (1999).
- [9] S. Urban, A. Wurflinger, B. Gestblom. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2787 (1999).
- [10] D. Demus, T. Inukai. *Liq. Cryst.* **26**, 1257 (1999).
- [11] S.R. Sarma. *Mol. Phys.* **78**, 733 (1993).
- [12] Л.А. Ротт. *Статистическая теория молекулярных систем*. Наука, М. (1978). 340 с.
- [13] J.G. Gay, B.J. Berne. *J. Chem. Phys.* **74**, 3316 (1981).
- [14] K.P. Gueu, E. Magnassau, A. Proutiere. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **132**, 303 (1986).
- [15] R. Balescu. *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*. John Willey and Sons, N. Y. (1978). P. 440.
- [16] A.V. Zakharov. *Physica* **A166**, 540 (1990); **A175**, 327 (1991); *Phys. Rev.* **E51**, 5880 (1995).
- [17] A.V. Zakharov, S. Romano. *Phys. Rev.* **E58**, 7428 (1998).
- [18] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford (1989). P. 350.
- [19] R. Eppenga, D. Frenkel. *Mol. Phys.* **52**, 1303 (1984).
- [20] R.Y. Dong. *Phys. Rev.* **E57**, 4316 (1998).
- [21] A.V. Komolkin, A. Laaksonen, A. Maliniak. *J. Chem. Phys.* **101**, 4103 (1994).
- [22] C.W. Cross, B.M. Fung. *J. Chem. Phys.* **101**, 6839 (1994).
- [23] T. Koboyashi, H. Yoshida, A.D.L. Chandani, S. Kobinata, S. Mada. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136**, 267 (1986).
- [24] G.S. Rushbrooke. *Introduction to Statistical Mechanics*. Clarendon Press, Oxford (1949). P. 310.
- [25] D.M.F. Edwards, P.A. Madden. *Mol. Phys.* **48**, 471 (1983).
- [26] G.R. Luckhurst, C. Zannoni. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A343**, 389 (1975).
- [27] I. Dozov, N. Kirov, M.P. Fontana. *J. Chem. Phys.* **81**, 2585 (1984).
- [28] R.Y. Dong. *Nuclear Magnetic Resonance in Liquid Crystals*. 2nd ed. Springer-Verlag, N. Y. (1997). P. 225.
- [29] A.V. Zakharov, R.Y. Dong. *Phys. Rev.* **E64**, 031 701 (2001).