

MSC 82-04

ЖЁСТКИЕ СТЕРЖНИ НА ДВУМЕРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ЭНТРОПИЙНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

И.Ф. Шадрин

ФГБОУ ВПО государственный университет,
Наугорское шоссе, 29, Орел, 302020, Россия, e-mail: lvshadr@mail.ru

Аннотация. Компьютерное моделирование методом Монте-Карло использовано для изучения возникновения структуры в системе твёрдых стержней, находящихся на плоской (2D) поверхности. Обнаружены спонтанно возникающие структуры из стержней в виде агрегатов (кластеров) разной степени плотности и регулярности, возникающие в широком диапазоне концентраций стержней. Поиск спонтанно возникающих структур из стержней, производился по определённым правилам, применяемым к стержням имеющим общую область контакта. Правила поиска структур даются в терминах взаимного расположения стержней модифицированной теории Асакуры-Оосавы. Определены области численных значений параметров, использованных для характеристики структур. Определены некоторые статистические характеристики спонтанно возникающих структур стержней.

Ключевые слова: жёсткие стержни, агрегат, кластер, структурообразование, энтропийное взаимодействие.

1. Введение. Двумерные системы стержней с жёстким потенциалом взаимодействия привлекают исследователей довольно широкой распространённостью в природе и доступностью для аналитических и экспериментальных исследований. Экспериментально и теоретически исследуются, например, системы с вирусными частицами [1-4], псевдожидкие состояния системы стержней (вибро-оживлённые) [5-7] и компьютерное моделирование применялось для исследования подобных систем в работах [8, 9]. Как правило, в этих работах приводятся и аналитические выкладки по анализу проведённых исследований. Из классических работ [10, 11] известно, что дальний порядок в двумерных системах невозможен из-за неограниченного роста тепловых флуктуаций направлений директора ориентации и что расходимость является логарифмической. Во многих теоретических и экспериментальных работах исследуется вопрос перехода из изотропного в анизотропное состояние двумерной системы стержней с жёстким потенциалом взаимодействия, в некоторых из них этот переход обнаруживается [12, 13]. Наша работа направлена на изучение и описание локальной структуры в 2D-системах анизотропных частиц и уточнение морфологической структуры в 2D-системах посредством введения структурообразующего элемента — агрегата (кластера) [14,15]. Агрегат (кластер) — это образование из рядом расположенных стержней, пространственное расположение которых согласуется с определёнными критериями. Их можно обнаруживать и при низких, и при высоких концентрациях стержней. Некоторые мезофазы в системах жёстких стержней и их сосуществование в 2D-системах анизотропных частиц можно описать через иерархию агрегатов различной степени «плотности и упорядоченности».

2. Описание модели. Нами исследовалась континуальная двумерная система твёрдых стержней, каждый из которых представляет собой «дископрямоугольник» (см. рис.



1) с осевыми отношениями $L/D = 6; 15; 30$ (L, D — длина и диаметр стержня соответственно), между которыми имеется только «геометрическое» взаимодействие, что является характерным для лиотропных жидкокристаллических систем. Для уменьшения граничных эффектов использовались периодические граничные условия. С целью получения системы с большой плотностью заполнения стержней выбирались регулярные начальные конфигурации стержней на плоскости, далее разыгрывался процесс случайного движения стержней, и система доводилась до равновесного состояния [16]. Плотность исследованных систем варьировалась от $\rho = 0.1$ до $\rho = 0.8$ с шагом $\Delta\rho = 0.02$ (за величину $\rho = 1.0$ бралась наиболее плотная регулярная упаковка). Анализ образующейся локальной структуры стержней удобно проводить аналогично [14,15], но в терминах агрегации (кластерообразования) модифицированной теории Асакуры-Оосавы [5]. В данном случае под агрегатом понималось такое расположение стержней (рис.1), при котором для любой соседней пары стержней в агрегате выполняются следующие условия:

$$\begin{aligned} \max\{d_{ij}, d_{ji}\} &\leq \gamma D, \\ \max\{l_{ij}, l_{ji}\} &\leq \beta(L/2), \end{aligned} \quad (1)$$

где d_{ij} — длина перпендикуляра, проходящего по пространству между стержнями, опущенного из центра i -го стержня до пересечения с осью j -го стержня; l_{ij} — длина отрезка по оси от центра j -го стержня до точки пересечения с перпендикуляром, опущенным из центра i -го стержня; L и D — длина и диаметр стержня стержней соответственно; γ и β — параметры критерия кластерообразования (ПКК).

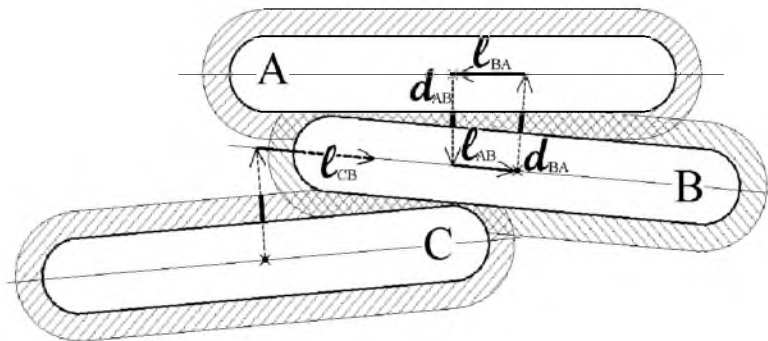


Рис. 1. Определение вхождения стержня в агрегат (кластер) согласно системе неравенств (1) при ПКК $\gamma = 1$ и $\beta = 1$. Перпендикуляры, опущенные из центров стержней, отсекают следующие отрезки для стержней A и B: $\max\{d_{AB}, d_{BA}\} < D$ (жирные и сплошные части отрезков) и $\max\{l_{AB}, l_{BA}\} < L/2$. Они входят в кластер. Перпендикуляр, опущенный из центра стержня C, пересекает ось стержня B за его пределами, поэтому стержень C не входит в кластер.

Из рис. 1 видно, что, например, при $\gamma = 1.0$ и $\beta = 1.0$ стержни A и B принадлежат одному кластеру, а стержень C не принадлежит этому кластеру, так как перпендикуляр, опущенный из центра стержня C, пересекается с осью стержня B за его пределами. Под распределением кластеров $P(n)$ понималась доля стержней системы, входящих в кластеры из n -стержней, при заданных значениях ПКК γ и β .



3. Результаты и их анализ. Из работ [14,15] следует, что агрегаты (кластеры) в системе стержней образуются в широком диапазоне концентраций. Нами исследовались концентрации от 10% до 80% и при разных осевых отношениях стержней $L/D = 6; 15; 30$. И если в области малых концентраций число агрегатов мало, то при средних и больших концентрациях большая часть стержней системы входит в кластеры. Как следует из определения агрегата (1), они могут быть рыхлыми и плотными, плохо и хорошо упорядоченными, в зависимости от того, как стержни в среднем будут располагаться в нём. Условно можно считать, что параметр критерия кластерообразования (ПКК) γ отвечает за близость поверхностей стержней друг к другу, а значит, и за плотность кластера в среднем. Параметр β отвечает за близость центров стержней в их соосном (продольном) упорядочении, следовательно, и за упорядоченность образующихся кластеров и их похожесть на смектические или столбчатые структуры. Таким образом, согласно [5], к параметрам ПКК можно предъявлять различные требования по поиску и выявлению разнообразных морфологических структур в хаотической системе стержней.

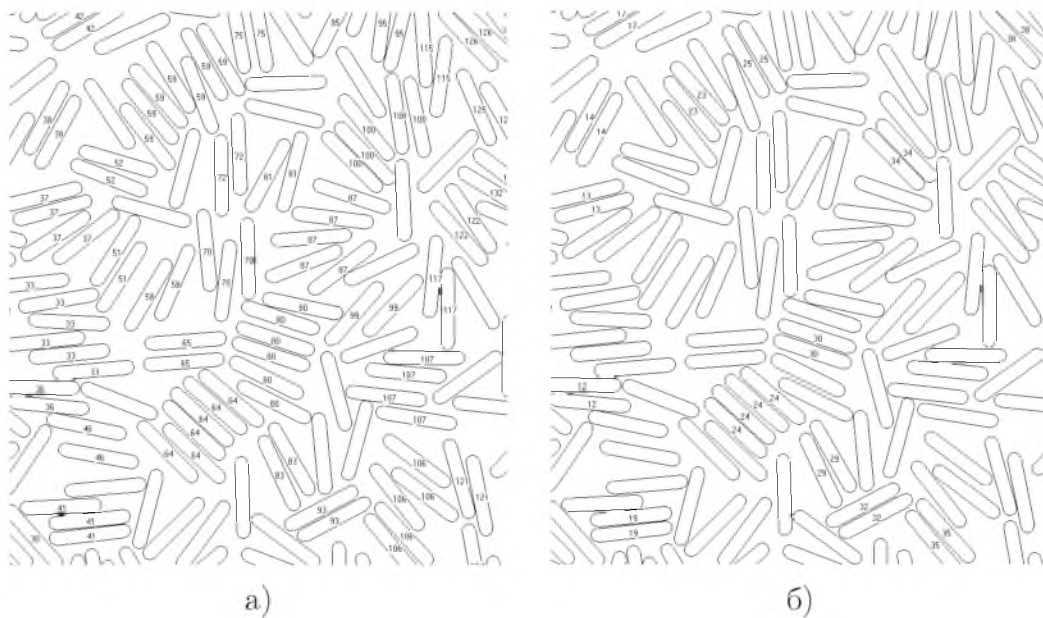


Рис. 2. Мгновенный снимок части моделируемой системы стержней с осевым отношением $L/D = 6$ при концентрации стержней 50%. Стержни, входящие в кластер, пронумерованы, в центре стержня указан номер кластера при ПКК: а) $\gamma = 1$ и $\beta = 1$, б) $\gamma = 0.32$ и $\beta = 0.33$.

Нами был проведён статистический анализ кластерного распределения. Полученные нормированные распределения кластеров в зависимости от числа стержней представлены на рис. 3 при различной плотности стержней в системе и разных значениях ПКК γ и β . Как видно из рис. 3, нормированные распределения кластеров $P(n)$ при различных концентрациях стержней в системе и при разных значениях ПКК γ и β хорошо линейризуются в полулогарифмических координатах.

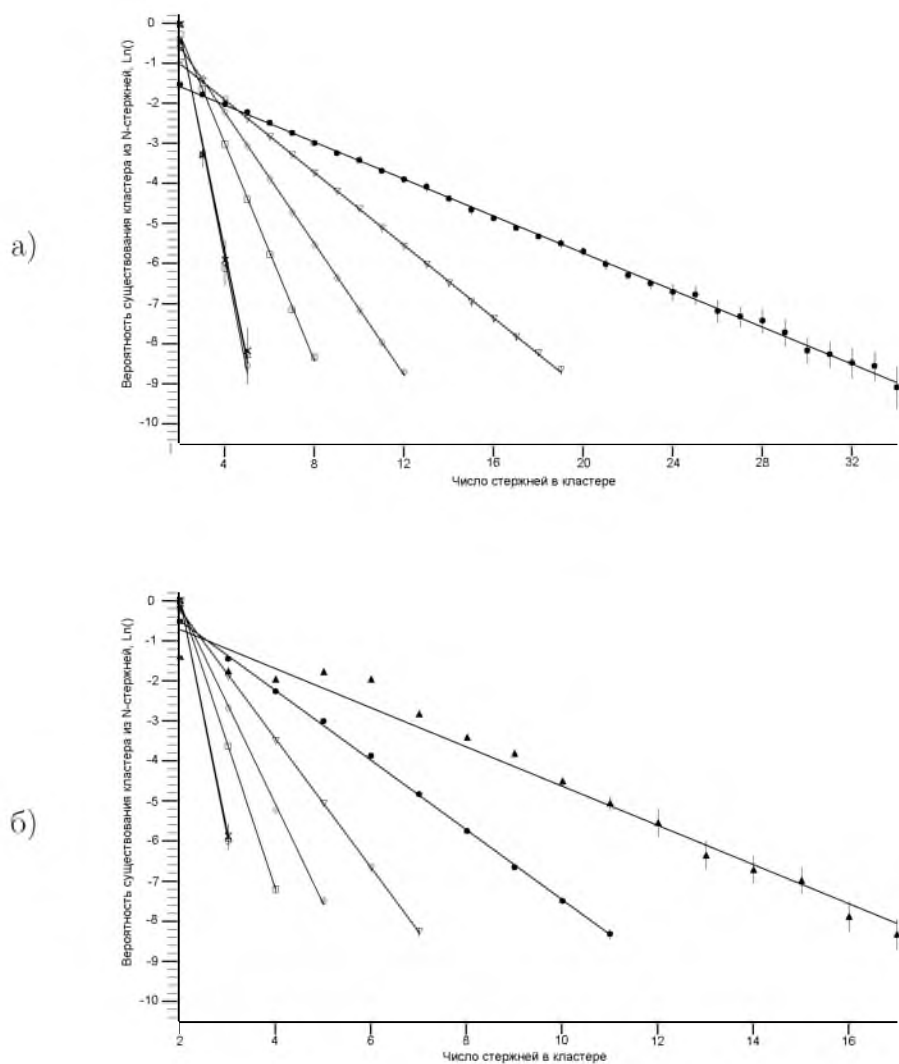


Рис. 3. Экспериментальные нормированные распределения $P(n)$ с осевым отношением $L/D = 6$ при различных концентрациях стержней в системе: \times – 10%, \circ – 20%, \triangle – 40%, \diamond – 50%, ∇ – 60%, \bullet – 70%, \blacktriangle – 80%: а) ПКК $\gamma = 1$ и $\beta = 1$; б) $\gamma = 0.32$ и $\beta = 0.33$. Точка на графике – средняя величина измерения, а вертикальный отрезок, проходящий через точку, среднеквадратичная ошибка среднего с достоверностью 95%. Сплошная линия на графике – прямая, проведённая по методу наименьших квадратов.

Большая дисперсия в данных наблюдается только для высокой концентрации стержней в системе и для больших значений ПКК γ и β , так как такие кластеры становятся «рыхлыми» для данной плотности, а для меньших значений ПКК и при высоких концентрациях полулогарифмическая линейная зависимость хорошо соблюдается. Анализ распределения кластеров показал, что оно описывается функцией:

$$P(n) = A_0 \exp[-A_1 n], \quad (2)$$



где A_0 и A_1 – константы, зависящие от параметров γ , β и плотности ρ стержней в системе; n – число стержней в агрегате (кластере).

По нашему мнению, выбор конкретных значений параметров критерия кластерообразования должен удовлетворять следующим требованиям:

- а) быть применимым во всем диапазоне исследуемых концентраций;
- б) быть применимым для стержней с разными осевыми отношениями;
- в) давать максимально полную информацию об иерархии микроструктур стержней в системе;
- г) полный набор параметров критерия кластерообразования должен быть фиксированным и минимальным по количеству.

Для проверки вышеперечисленных требований (при предварительных исследованиях) системы двумерных жестких стержней при различных концентрациях нами была выбрана следующая матрица набора ПКК, состоящая из сочетания двух линейных векторов γ и $\beta \in (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)$. При малых значениях ПКК (векторов γ , β) мы ищем и анализируем плотные и смектически подобные кластеры, а при больших значениях параметров имеем возможность выделять рыхлые и нерегулярные кластеры.

Проверка полноты набора ПКК приведена на рис. 4, 5, 6. Здесь показана зависимость доли стержней, входящих в агрегаты (кластеры) любого размера по всей системе, от величин γ и β . Как видно из представленных графиков, агрегаты (кластеры) образуются при заведомо низкой концентрации 10% и при средней концентрации 50%. Доля вхождения стержней в кластеры имеет непрерывный и монотонный характер при увеличении абсолютных значений параметров ПКК, и это наблюдается для всех приведенных осевых отношений стержней, что можно считать хорошим соответствием двум

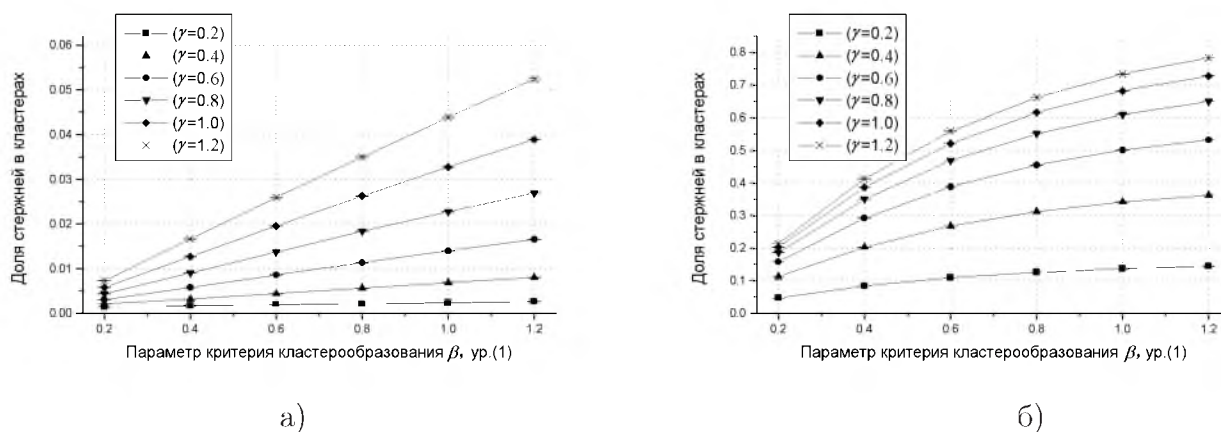
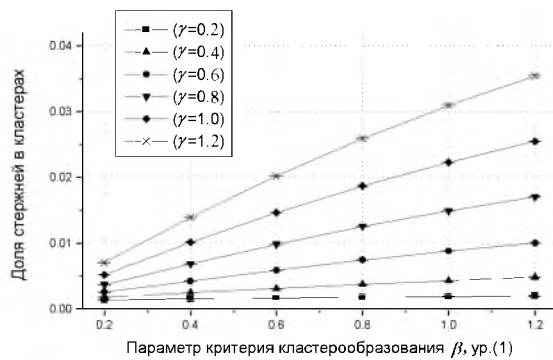
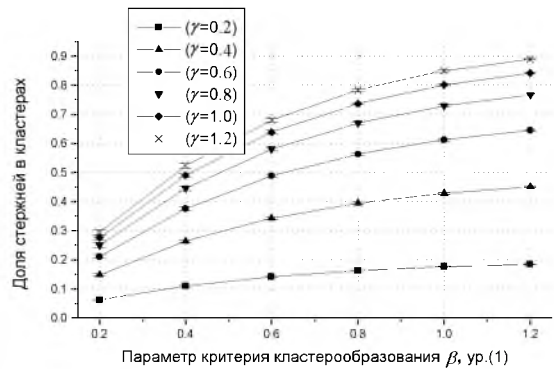


Рис. 4. Осевое отношение $L/D = 6$ при концентрации стержней: а) 10%, б) 50%.

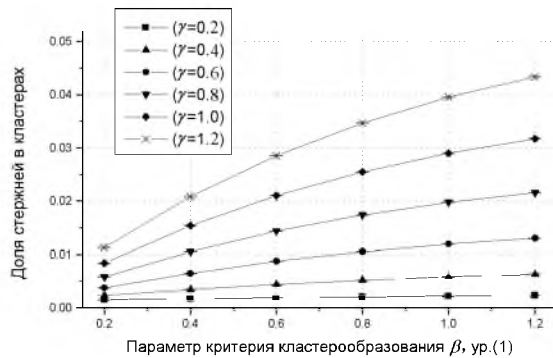
Дополнительно хотелось бы остановиться на интерпретации значений параметров ПКК ($\gamma = 1.2$ и $\beta = 1.2$). В нашем случае при отсутствии энергетического взаимодействия между стержнями основное значение имеют только топологические (энтропийные) взаимодействия, называемые в работах [5-9] «потенциалом истощения» (depletion



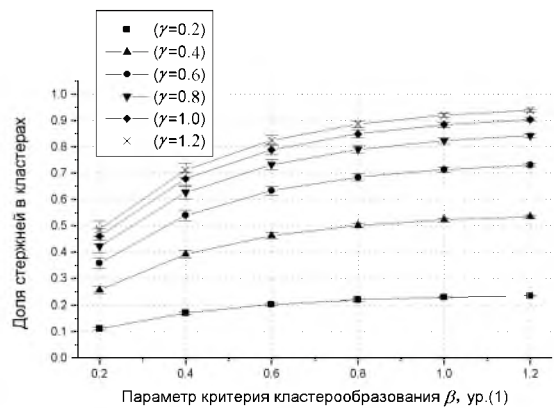
а)



б)

Рис. 5. Осевое отношение $L/D = 15$ при концентрации стержней: а) 10%, б) 50%.

а)



б)

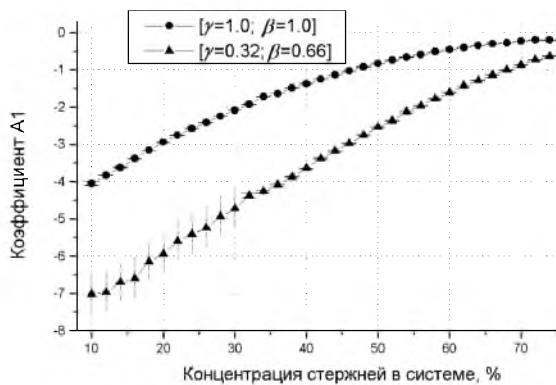
Рис. 6. Осевое отношение $L/D = 30$ при концентрации стержней: а) 10%, б) 50%.

interaction), которые по своей сути являются непрерывными (при отсутствии непосредственного контакта между стержнями). Поэтому, хотя значения ПКК ($\gamma > 1.0$ и $\beta > 1.0$) и не являются «физическими» по данному нами (1) определению, однако важную роль играет их непрерывность и гладкость в представленном диапазоне значений. (Поясним, что для больших значений ПКК их «непрерывность и гладкость» нами не проверялась.) Регулярной зависимости от осевого отношения стержней не наблюдается, хотя можно заметить, что при увеличении осевого отношения стержней число стержней, входящих в кластеры любого размера, при концентрации 50% [15] возрастает незначительно.

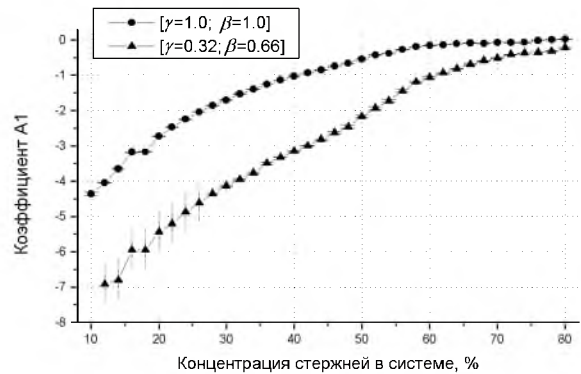
Как видно из рис. 7, область изменения коэффициента наклона прямых (см.(2)) практически одинакова для различных значений ПКК. При значении ПКК ($\gamma = 1.0$ и $\beta = 1.0$) значение коэффициента A_1 при увеличении концентрации стержней имеет асимптоту $A_1 = 0.0$. Причём, чем больше осевое отношение стержней, тем быстрее коэффициент A_1 на нее выходит. Приближение коэффициента A_1 в показателе к асимптоте $A_1 = 0.0$ означает, что вероятность появления кластеров с большим числом стержней возрастает, и тем больше, чем ближе коэффициент к нулю. Для стержней с большим осевым отношением это происходит раньше, по возрастанию концентрации, чем для



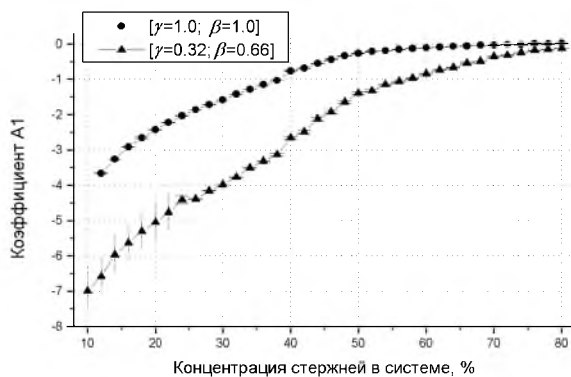
меньших осевых отношений. А вот структура или «морфология» образующихся локально упорядоченных областей зависит от сочетания случайно расположенных рядом систем кластеров.



а)



б)



в)

Рис. 7. Зависимость коэффициента A_1 в функции концентрации стержней (см. (2)) в системе из 1600 стержней с различными осевыми отношениями L/D : а) = 6; б) = 15; в) = 30. На графике экспериментальные точки, имеющие штриховые вертикальные линии, найдены по двум точкам нормированного распределения $P(n)$, то есть в системе наблюдались только кластеры из двух и трёх стержней.

Аналогичный тип поведения наблюдается и для малых значений ПКК ($\gamma = 0.32$ и $\beta = 0.33$), за исключением того, что область изменения коэффициента A_1 больше и выход на асимптоту $A_1 = 0.0$ наблюдается при больших концентрациях стержней. Причём, на этих кривых можно наблюдать некий «излом» в монотонном повышении по концентрации, который можно объяснить тем, что кривые при больших значениях ПКК выходят на свою асимптоту. То есть система становится концентрированной для кластеров с такими значениями ПКК, и дальнейшее повышение концентрации системы стержней будет происходить за счёт формирования более плотных и регулярных кластеров. А это означает большую вероятность появления более «правильных» морфологических структур в системе с увеличением концентрации стержней. И наиболее вероятным будет «сметическая» или «столбчатая» морфология упорядоченных областей. Из рис. 7 можно сделать следующее заключение: для области концентрации больше, чем область насыщения для значений ПКК ($\gamma = 1.0$ и $\beta = 1.0$), наша систе-



ма стержней становится «эффективно малой»; при концентрациях системы стержней, превышающей область насыщения ПКК ($\gamma = 0.32$ и $\beta = 0.33$), мы можем получать для неё только полуколичественные численные данные, которые будут характеризоваться большими численными ошибками.

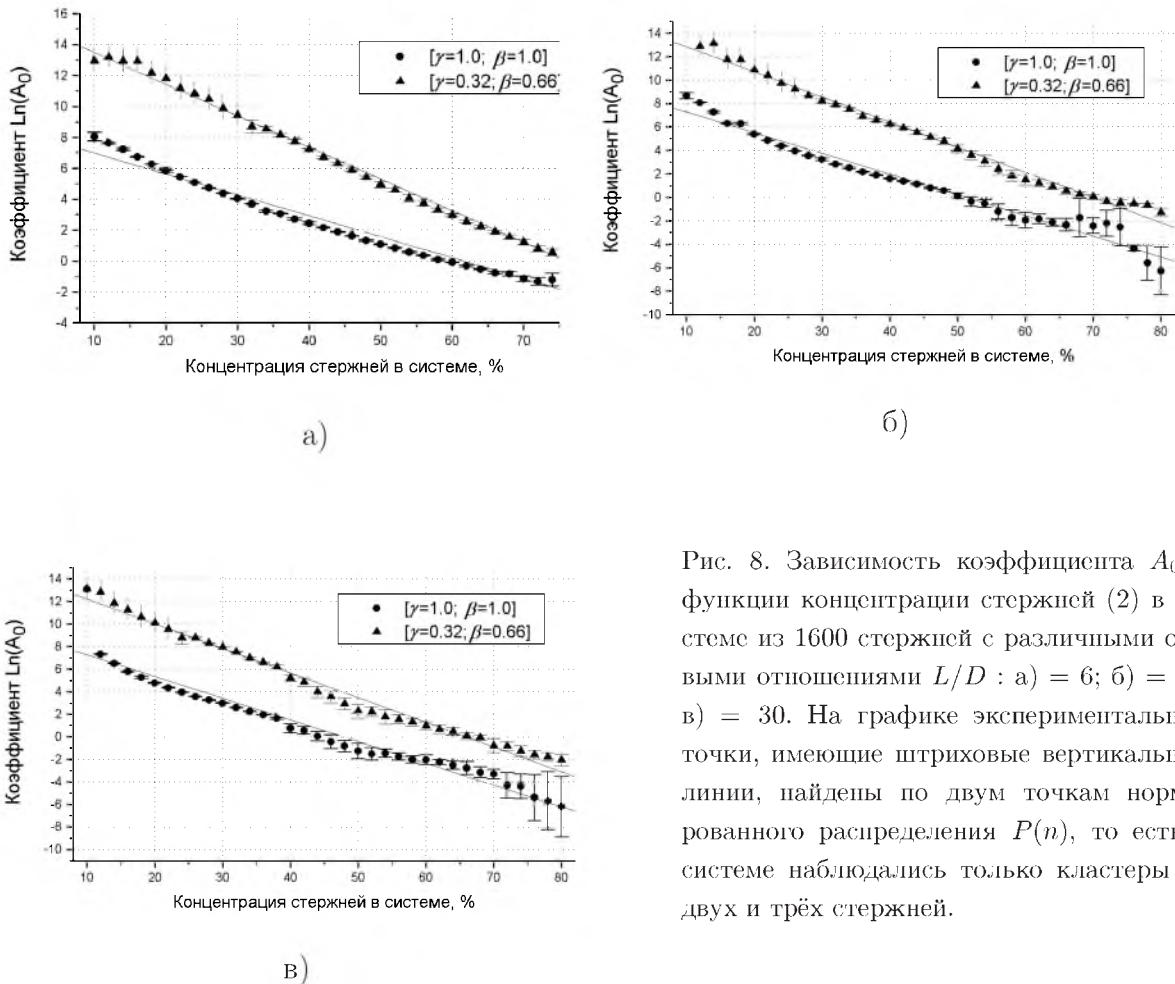


Рис. 8. Зависимость коэффициента A_0 в функции концентрации стержней (2) в системе из 1600 стержней с различными осевыми отношениями L/D : а) = 6; б) = 15; в) = 30. На графике экспериментальные точки, имеющие штриховые вертикальные линии, найдены по двум точкам нормированного распределения $P(n)$, то есть в системе наблюдались только кластеры из двух и трёх стержней.

Интересно что, если провести экстраполяцию по осевому отношению стержней $L/D \rightarrow \infty$ для определения концентрации «насыщения» для ПКК ($\gamma = 1.0$ и $\beta = 1.0$) рис. 4 и взять следующие значения: $L/D = 6$ – излом 76%, .. = 15 – 58%, .. = 30 – 50%, то при экстраполяции на большие осевые отношения стержней «выход на асимптоту коэффициента γ_1 » системы стержней произойдёт уже при $(44 \pm 3)\%$. Данное значение совпадает с [17], и это обнаружено в [14] как область структурного перехода по концентрации и, видимо, объясняется малыми размерами моделируемой системы.

Поведение коэффициента при $\ln(A_0)$ в (2) представлено на рис. 6 и показывает одинаковую функциональную зависимость по концентрации как для больших значений ПКК, так и для малых. В пределах среднеквадратичных ошибок поведение коэффициента при $\ln(A_0)$ довольно хорошо описывается линейной зависимостью по концентрации. Причём, для осевых отношений стержней ($L/D = 15; 30$) области определения



коэффициента A_0 практически совпадают, и есть некоторое различие для стержней с осевым отношением ($L/D = 6$). Данное поведение означает, что форма распределения агрегатов (кластеров) в системе стержней существенно (экспоненциально) зависит от концентрации стержней в системе и при больших концентрациях стремится, видимо, к равномерному (плоскому) распределению, вероятность кластеров с большим числом стержней существенно увеличивается. Интересно отметить и тот факт, что рост среднеквадратичной ошибки коэффициента $\ln(A_0)$ совпадает с областями «насыщения и излома» коэффициентов A_1 для больших и малых значений ПКК по концентрации стержней.

В большом числе работ [5-9, 12, 13] по определению фазовых портретов системы стержней в зависимости от осевых отношений и концентрации стержней приводятся очень разнообразное и сложное поведение фаз стержней (нематические, смектические и др.).

4. Заключение. Проведённые численные эксперименты показали, что в системе 2D-стержней образуются спонтанно возникающие структуры из стержней (агрегаты, кластеры) разной степени плотности и регулярности, возникающие в широком диапазоне концентраций стержней. Поиск спонтанно возникающих структур из стержней, производится по определённым правилам, применяемым к стержням, имеющим общую область контакта. Правила поиска структур из стержней даны в терминах взаимного расположения стержней модифицированной теории Асакуры-Оосавы [5]. Определены области численных значений критериев поиска структур из стержней. Доля стержней, входящих в агрегаты различной степени плотности и упорядоченности, в среднем непрерывно и монотонно зависит от концентрации стержней в системе. При низкой концентрации стержней в системе доля стержней, входящих в кластеры с большими значениями ПКК, значительно преобладает. В области средней и высокой концентрации стержней доля стержней, входящих в кластеры с малыми значениями ПКК, лишь незначительно уступает с большими значениями ПКК. Таким образом, в системе стержней в области низких концентраций стержней образуются преимущественно рыхлые и неправильной формы кластеры, которые с повышением концентрации заменяются более плотными и регулярными кластерами. А это означает, что с повышением концентрации возрастает вероятность появления более «правильных» морфологических структур смектического и столбчатого типа, причём, их распределение и размеры подчиняются монотонным статистическим закономерностям. Установлено, что при больших осевых отношениях стержня ($L/D \geq 30$ и $N_{\text{стержней}} \approx 1600$) система стержней становится «эффективно малой» выше средних концентрации ($\rho \geq 50\%$) и получаемые численные данные будут характеризоваться большими ошибками.

Литература

1. Howard J. Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton // Sinauer, Sunderland, MA, 2001. – P.198–283.
2. M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics // Clarendon, Oxford, 1986.
3. Aranson I.S., Tsimring I.S. Pattern formation of microtubules and motors: Inelastic interaction of polar rods // Physical Review E. – 2005. – 71, 050901.



4. Ziebert F., Zimmermann W. Pattern formation driven by nematic ordering of assembling biopolymers // *Physical Review E*. – 2004. – 70, 022902.
5. Galanis J., Nossala R., Harries D. Depletion forces drive polymer-like self-assembly in vibro-fluidized granular materials // *Soft Matter*. – 2010. – 6. – P.1026–1034.
6. Daniels L.J., Park Y., Lubensky T.C., Durian D.J. Dynamics of gas-fluidized granular rods // *Physical Review E*. – 2009. – 79, 041301.
7. Aranson I.S., Volfson D., Lev S. Swirling motion in a system of vibrated elongated particles // *Physical Review E*. – 2007. – 75, 051301.
8. Bates M.A., Frenkel D. Phase behavior of two-dimensional hard rod fluids // *J. of Chemical Physics*. – 2000. – 112, No22. – P.10034-10041.
9. Watanabe G., Saito J.I., Kato N., Tabe Y. Orientational correlations in two-dimensional liquid crystals studied by molecular dynamics simulation // *J. Chem. Phys.* – 2011. – 134, 054513.
10. Ландау Л.Д. О теории фазовых переходов. II // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1937. – 7, №3. – С.627.
11. Stanley H.E. *Phase Transitions and Critical Phenomena* // Oxford University Press: New York, 1971.
12. Varga S., Purdy K., Galindo A., Fraden S., Jackson G. Nematic-nematic phase separation in binary mixtures of thick and thin hard rods: Results from Onsager-like theories // *Physical review E*. – 2005. – 72, 051704.
13. Varga S., Grabor A., Velasco E., Mederos L., Vesely F.J. Demixed and ordered phases in hard-rod mixtures // *Molecular Physics*. – 2008. – 106, No.15. – P.1939–1947.
14. Shadrin I.F. Sharafutdinov M.R., Elyashevich A.M. Computer simulation of a hard-rod system: Structural transitions and clusters // *J. Chemical information and computer sciences*. – 1994. – 34, No 2. – P.335-338.
15. Шадрин И.Ф. Жёсткие стержни на двумерной поверхности. Кластеры // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. – 2012. – №3. – С.3-9.
16. Шадрин И.Ф. Физические процессы при релаксации в системе сфероцилиндров и сфер на плоскости // VII Международный семинар «Физико-математическое моделирование систем» (Воронеж 26-27 ноября 2010 г) // 2011. – С.208-211.
17. Меркурьева А.А., Бирштейн Т.М. Ориентационное упорядочение в двумерных атермических растворах // *Высокомолекулярные соединения*. – 1991. – А33. – 33, №1. – С.141–145.

RIGID RODS ON TWO-DIMENSIONAL SURFACE AND ENTROPY INTERACTION

I.F. Shadrin

FGBOU VPO state university,
Nauhorsky highway, d.29A, Orel, 302020, Russia, e-mail: lvshadr@mail.ru

Abstract. Computer simulation by Monte-Carlo's method is used for study of local structure arising in the system of hard rods being on plane 2D-surface. Spontaneously originating frames (assemblies, clusters) consisting of rods with density of different order and regularity taking place in a wide diapason of rod concentrations are found. Search of spontaneously originating frames of rods is manufactured by certain rules applied to rods having common contact domain. Rules of frames search are proposed in terms of a mutual positioning of rods following to the modified Asakury-Oosavy theory. Variation intervals of parameters used for characterization of rod frames are determined. Some statistical characteristics of spontaneously originating rod frames are found.

Key words: rigid rods, assembly, cluster, structure origin, entropy interaction.