БИОФИЗИКА И МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА

Самоорганизация системы дипольных частиц в модели Кеезома

В. Н. Блинов^{1,*a*}, В. Н. Буравцев^{2,*b*}, Т. И. Макарова³, А. И. Полетаев⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

механико-математический факультет, кафедра дифференциальной геометрии и приложений.

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 1.

²Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН.

³ Институт физики атмосферы имени А.М. Обухова РАН.

Россия, 119017, Москва, Пыжевский пер., д.3.

⁴ Центр теоретических проблем физико-химической фармакологии РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

E-mail: ^a blinov.veniamin@gmail.com, ^b vbur@mail.ru

Статья поступила 24.01.2013, подписана в печать 26.04.2013.

Изучается самоорганизация твердых сферических частиц с диполями при низких температурах методом Монте-Карло. Описаны конфигурации основных устойчивых структур частиц, образующихся при потере устойчивости однородного распределения. Показано, что в системе при определенных условиях могут образовываться структурные домены различной симметрии, размер которых соизмерим с объемом системы. При этом дипольный момент доменов значительно превосходит дипольный момент всей системы. Наличие дипольных взаимодействий в модели, по-видимому, приводит к появлению слоевых структур. Полученные результаты могут быть полезны при разработке биотехнологий, которые предполагают использование синтетических магнитных частиц для адресной доставки химиотерапевтических средств в пораженный орган, в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии и при изучении механизма магнитотаксиса.

Ключевые слова: самоорганизация, модель Кеезома, метод Монте-Карло.

УДК: 537.9, 51-72. PACS: 47.57.J-, 64.70.dg, 64.75.Yz.

Введение

Исследование моделей дипольных сфер представляет значительный интерес как с экспериментальной (простейшие модели ферромагнитных жидкостей [1]), так и с теоретической точки зрения. Такие модели сочетают в себе две особенности: во-первых, в них учитывается наличие дальнодействующих сил, во-вторых, взаимодействие каждой пары частиц зависит не только от расстояния между ними, но и от ориентации частиц. Вследствие этого групповые интегралы, возникающие при вычислении вириальных коэффициентов в таких моделях (см., например, [2]), имеют достаточно сложный вид, и взять их аналитически крайне сложно [3]. Наличие дальнодействующих сил также вызывает трудности аналитического рассмотрения фазовой диаграммы в подобных моделях. Поэтому именно численные методы представляют сегодня наиболее доступный способ исследования систем с дальнодействующими связя-МИ.

Мы будем далее говорить о концентрации частиц в терминах приведенной плотности (см., например, [4]):

$$\rho^* = \frac{Na^3}{V},$$

где N — число частиц, a — их диаметр, V — полный объем. Другими словами, это обычная плотность, которая была бы, если бы частицы были кубическими с ребром a. В настоящее время имеется множество работ [4–7], посвященных численному моделированию

систем с дипольными частицами. В основном в них используется метод Монте-Карло при моделировании статистических ансамблей и численное решение уравнений Ньютона для рассмотрения динамики частиц. Ввиду ограниченности вычислительных возможностей в основном изучалось поведние системы при очень малых ($\rho^* \ll 0.01$) или при очень больших (ρ^* близко к 1) концентрациях дипольных частиц. Было показано, что при малых концентрациях дипольные частицы выстраиваются в цепочки, которые могут замыкаться, образуя кольца. При больших концентрациях исследовались типы кристаллических решеток, образуемых частицами рассматриваемых моделей [5].

Однако конфигурации при средних концентрациях $(0.01 < \rho^* < 0.5)$ исследованы, на наш взгляд, недостаточно. Это вызвано, по-видимому, тем, что из-за ограниченных вычислительных возможностей и сложности самой системы в таких работах, как правило, рассматривается небольшое (256–512) число частиц, недостаточное для подробного исследования возникающих структур ввиду сложности последних. Использование модификации алгоритма Метрополиса и мощных компьютерных средств позволило нам провести численное моделирование системы из большего числа частиц (до 6000), с тем чтобы выявить и исследовать конфигурации кластеров дипольных частиц, возникающие при низких температурах в широком диапазоне концентраций ($0 < \rho^* < 0.3$) частиц в объеме.

Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 7.

1. Модель

Предметом настоящей работы является исследование поведения так называемой модели Кеезома, или модели твердых дипольных сфер [2]. Рассматривается совокупность идентичных сферических частиц, в центре каждой из которых расположен точечный диполь. Любые две частицы взаимодействуют друг с другом через диполь-дипольные силы и потенциал твердых сфер. Таким образом, внутреннюю энергию U_{tot} из Nтаких частиц можно записать в виде

$$U_{\text{tot}} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} U_{dd}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) + U_{hs}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j).$$

Дипольная часть U_{dd} имеет вид

$$U_{dd}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) = \frac{\boldsymbol{d}_i \cdot \boldsymbol{d}_j}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^3} - 3 \frac{[\boldsymbol{d}_i \cdot (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)][\boldsymbol{d}_j \cdot (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)]}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^5}.$$

Здесь и далее мы будем использовать обозначения r_i и d_i для радиус-вектора i-й частицы и ее дипольного момента соответственно.

Короткодействующая часть U_{hs} равна нулю в случае, когда $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ больше диаметра частицы, и равна бесконечности в противном случае. Другими словами, допускаются конфигурации частиц те и только те, в которых расстояние между центрами сфер больше диаметра частиц.

Важный вопрос, который естественно сформулировать относительно данной модели, касается того, как происходят фазовые переходы в данной системе на микроскопическом уровне. Несмотря на давно уже существующие физические описания фазовых переходов, и сегодня предлагаются новые модели, отличающиеся от классической кинетической теории Ландау [8], которые устраняют некоторые расхождения последней с экспериментом [9].

В настоящей работе, однако, не ставится цель исследовать физические механизмы фазовых переходов в рассматриваемой системе хотя бы потому, что наш метод позволяет видеть лишь некоторые состояния системы на каждой итерации алгоритма. Наблюдаемые при этом конфигурации дипольных частиц могут оказаться не характерными для системы при заданной температуре и концентрации частиц. По этой причине мы будем рассматривать микроскопические структуры, возникающие в системе, при очень низких или очень высоких температурах, т.е. когда флуктуации либо малы, чтобы разрушить сложившуюся структуру, либо, напротив, велики и предотвращают образование каких-либо структур (газ).

Нас будет интересовать, как в рамках модели Кеезома изменяются возникающие при низких температурах структуры дипольных частиц в зависимости от концентрации частиц в объеме.

2. Метод моделирования

Для моделирования были выбраны частицы диаметра 2, значение дипольного момента 5, а число частиц варьировалось от 1000 до 6000. Кроме того, задавалось исходное значение приведенной концентрации, из которого вычислялся размер ячейки моделирования. Поскольку нами выбиралась ячейка кубической формы, ее ребро *l* вычислялось из выражения

$$l = \sqrt[3]{\frac{\rho^*}{Na^3}}$$

В начале моделирования выбиралась конфигурация, получаемая случайным расположением и ориентацией частиц, и заведомо высокая энергия флуктуаций kT_0 , достаточная для того, чтобы система находилась в газообразном состоянии. Значение этой энергии легко оценить следующим образом. Поскольку в системе есть лишь один внутренний энергетический масштаб, определяемый энергией диполь-дипольного взаимодействия

$$U_d=\frac{d^2}{a^3},$$

где, как и ранее, a — диаметр частицы, то газовая фаза будет при таких температурах T, когда $kT \gg U_d$. При этом под температурой подразумевается некий параметр моделирования. Для реальной системы этот параметр будет определяться значениями физических характеристик системы: значениями дипольных моментов и размерами частиц. В зависимости от значений указанных параметров температурная шкала в нашем моделировании также будет претерпевать значительные изменения. Нас, однако, интересуют качественные результаты, а потому мы не будем заострять внимание на значения температур. В дальнейшем мы будем для краткости называть температурой именно энергию флуктуаций kT.

После выбора начальной температуры производилось $(2 \div 5) \cdot 10^7$ итераций Монте-Карло, после чего конфигурация на последнем шаге запоминалась. Затем температура понижалась на 0.01kT, и расчет продолжался при новой температуре. В результате, когда температура достигала 0.05-0.1kT, мы имели набор статистических величин (значения внутренней энергии, теплоемкости) при каждой температуре в отдельности, а также конечные конфигурации системы на последнем шаге при каждом значении температуры. Заметим, что указанная схема известна как вероятностный метод поиска глобального минимума функций многих переменных (annealing) [10]. Для улучшения скорости сходимости средних величин при построении цепи Маркова использовался алгоритм parallel tempering, (см., например, [11]).

Важным вопросом в моделировании многочастичных систем является вопрос учета дальнодействующих сил. В наших расчетах мы используем периодические граничные условия (моделирование на трехмерном торе) и обрезаем диполь-дипольные взаимодействия на расстояниях R_c, равных половине размера ячейки моделирования (для больших систем эта величина больше 25 радиусов частицы). Такой метод был выбран исходя из следующих соображений. В настоящее время существует два основных метода расчета дальнодействующих сил: это суммы Эвальда или их аналоги и среднее поле. Эти методы имеют свои положительные и отрицательные стороны [12]: в методе Эвальда предлагается рассматривать идеальную кристаллическую симметрию, которая, однако, несвойственна жидкости, во втором методе требуется знание диэлектрических констант, значения которых не всегда известны. В случае когда моделируемая система находится в жидком состоянии, можно сделать предположение, что система является на больших расстояниях неупорядоченной, поэтому вклад во внутреннюю энергию диполей в сферическом слое $(R, R+\delta R)$ будет близок к нулю. В рамках этого предположения можно игнорировать дальнодействие в случае достаточно большого R_c и пользоваться парным взаимодействием между частицами [13]. С другой стороны, среднее поле обычно имеет вид [14]

$$\boldsymbol{E}_{\mathbf{r}} = f(\varepsilon_{\mathrm{in}}, \varepsilon_{\mathrm{out}}, \ldots, \langle \boldsymbol{D} \rangle),$$

где **D** — суммарный диполь ячейки, а угловые скобки означают осреднение по термодинамическому ансамблю состояний. В наших расчетах при низких температурах значения **D** оказались близки к нулю, следовательно, среднее поле тоже может внести лишь малые поправки в поведение системы.

Таким образом, можно ожидать, что примененная нами схема расчетов качественно правильно описывает низкотемпературные конфигурации частиц на расстояниях порядка 10–20 радиусов частиц. Структуры именно такого размера и будут интересовать нас прежде всего.

3. Результаты

Рассмотрим сначала эволюцию конфигураций частиц при низких температурах при увеличении плотности частиц (порядка 0.01–0.1kT).

Согласно нашим вычислениям, при $\rho^* < 0.01$ дипольные частицы образуют два типа агрегатов: цепочки и кольца (рис. 1, *a*). Цепочкой мы называем структуру, в которой частицы выстраиваются друг за другом. При этом диполи соседних частиц практически сонаправлены. Если такая цепь замкнется, получится второй тип структур — кольцо. Анализ конфигурации таких агрегатов интересен тем, что их деформации могут приводить к появлению дипольных и квадрупольных моментов. При низких концентрациях объединение агрегатов указанных типов в более сложные структуры маловероятно. Однако, как показывает моделирование, при повышении концентрации именно из таких структур строятся более сложные. Полученные данные



Рис. 1. Структуры, характерные для малых концентраций ($\rho * < 0.01$): кольца и цепочки (a); слипание нескольких цепочек при $\rho^* = 0.05$ (δ). Верхние иллюстрируют слипание сонаправленных цепочек, нижние — сочетание сонаправленных и антипараллельных. Изображены плоские проекции частиц, отрезки обозначают направления диполей

согласуются с результатами моделирования других авторов [5, 6].

При увеличении концентрации среднее расстояние между структурами уменьшается и вероятность их взаимодействия возрастает, появляются новые более сложные структуры. На рис. 2, а показана конфигурация диполей системы, полученная для концентрации $\rho^* = 0.025$. Конфигурация состоит из цепочек, которые имеют значительную длину и могут «слипаться» между собой. Вся система теперь образует связный объект, напоминающий паутину. Основным механизмом его по-



Рис. 2. Конфигурация системы при концентрации $\rho^* = 0.025$ (*a*) и $\rho^* = 0.3$ (*б*). Показана плоская проекция диполей

строения является объединение двух цепочек. Оно происходит двумя способами: когда диполи слипающихся цепочек сонаправлены и когда они противоположно направлены. В первом случае цепочки прижимаются друг к другу сильнее, образуя гексагональную структуру. Во втором случае частицы образуют квадратную решетку (рис. 1, δ).

Заметим еще раз, что в этом случае одиночных частиц теперь не осталось: каждая из них стала частью цепочки или более сложной структуры. Элементарной единицей является теперь не частица, а первичная структура — цепочка или кольцо.

Дальнейшее увеличение концентрации приводит к дальнейшему усложнению структур. Цепочки продолжают объединяться, образуя листовые и цилиндрические структуры (рис. 3). Такой механизм обеспечивает возможность их дальнейшего роста по той же схеме. Выстраивая структуры дальше тем же способом, можно получить плоские и объемные кристаллические структуры любого размера. При $\rho^* \sim 0.25$ появляется трансляционный порядок.

При $\rho^* \sim 0.3$ образуется конфигурация, показанная на рис. 2, б и состоящая из нескольких параллельных



Рис. 3. Структуры, полученные при слипании четырех цепочек: цилиндр и лист, $\rho^* = 0.075$



Рис. 4. Значение x-компоненты поля в различных точках куба при $\rho^* = 0.05$. Белым обозначено направление поля от нас, черным — на нас. Как видно из рисунка, система состоит из 8 доменов, причем диполи в каждом из них сонаправлены, а диполи соседних доменов имеют противоположное направление

слоев, проходящих через всю ячейку. Толщина слоев примерно равна пяти диаметрам частиц при выбранных параметрах; изменение параметров модели или условий моделирования, по-видимому, повлияют на ее значение. Каждый слой представляет собой кристаллическое образование цилиндрической формы.

На рис. 4 различными оттенками обозначены значения *x*-проекции поля в точках куба. Значение поля существенно зависит от кластера, рядом с которым расположена точка наблюдения.

Мы рассмотрели лишь один вариант формы и относительного расположения слоев. При различных условиях моделирования (в частности, в зависимости от выбора граничных условий моделирования [15]) конфигурации слоев будут отличаться.

Заключение

Возникающие в системе доменные структуры значительного размера, диполи в которых сонаправлены, вызывают большую неоднородность поля в объеме. Как показывает проведенное нами моделирование, поле внутри таких доменов может достигать значений, превышающих среднее по объему значение поля на несколько порядков.

Слоевые периодические структуры, аналогичные представленным выше, наблюдались и в других моделях, описывающих дипольные взаимодействия, например в модели Гейзенберга [16] и др. По-видимому образование слоев в подобных моделях является характерным качественным эффектом, обусловленным дипольными взаимодействиями. При этом организация слоев зависит от параметров модели и условий моделирования. В этом отношении значительный интерес представили бы результаты аналогичного моделирования для большего числа частиц, с тем чтобы проверить, в какой степени геометрия слоев зависит от условий моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00971) и Программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1410.2012.1).

Список литературы

- 1. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. Мир. М., 1989.
- 2. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берг Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
- Elfimova E.A., Ivanov A.O., Camp P.J. // Phys. Rev. E. 2012. 86. 021126.
- Weis J.-J., Levesque D. // Adv. Polym. Sci. 2005. 185. P. 163.
- 5. Bartke J., Hentschke R. // Phys. Rev. E. 2007. 75. 061503.
- van Workum K., Douglas J.F. // Phys. Rev. E. 2005. 71. 031502.
- Wey D., Patey G.N. // Phys. Rev. Lett. 1992. 68, N 13. P. 2043.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики.
 Т. V. Статистическая физика. Ч. І. 4-е изд. М., 1995.
- 9. Russo J., Tanaka H. // arXiv:1211.5862v1. 2012.
- Vanderbilt D., Louie S.G. // J. Comp. Phys. 1984. 56, N 2. P. 259.
- 11. Блинов В.Н., Севенюк А.А. // Наноструктуры. Матем. физика и моделирование. 2012. **7**, № 1. С. 5.
- Tironi I.G., Sperb R., Smith P.E., van Gunsteren W.F. // J. Chem. Phys. 1995. 102. P. 5451.

13. Fennell C.J., Gezelter J.D. // J. Chem. Phys. 2006. **124**. 15. Frenkel D. // arXiv: 1211.4440v1. 2012. 234104.

14. Froehlich H. Theory of dielectrics. Clarendon Press, 1949. 16. Stamps R.L., Ambrose M.C. // arXiv:1211.6234v1. 2012.

Self-assembly in the hard dipolar spheres model

V. N. Blinov^{1,a}, V. N. Buravtsev^{2,b}, T. I. Makarova³, A. I. Poletaev⁴

 ¹Department of Differential Geometry and Applications, Faculty of Mechanics and Mathematics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia.
 ²N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygina str. 4, Moscow, 119991, Russia.
 ³A. M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, Pyzhevskii per. 3, Moscow, 119017, Russia.
 ⁴Center for Theoretical Problems of Physicochemical Pharmacology, Russian Academy of Sciences, Kosygina str. 4, Moscow 119991, Russia
 ⁶Lenter for Theoretical Problems of Physicochemical Pharmacology, Russian Academy of Sciences, Kosygina str. 4, Moscow 119991, Russia

We observe the self-assembling of the dipolar hard sphere particles at low temperature by Monte Carlo simulation. We find different types of stable structures of dipolar particles which appear when the isotropic phase of the system becomes unstable. Specifically, we find an interesting case of parallel cylindrical domains. The value of the total dipole moment of each domain is significantly large compared to the average value of the whole system. Models with dipolar interactions may form structures comprised of layers with anti-parallel dipole orientation.

Keywords: self-assembly, hard spheres model, the Monte Carlo method. PACS: 47.57.J-, 64.70.dg, 64.75.Yz. *Received 24 January 2013*.

English version: Moscow University Physics Bulletin 4(2013).

Сведения об авторах

- 1. Блинов Вениамин Николаевич аспирант; e-mail: blinov.venaimin@gmail.com
- 2. Буравцев Владимир Николаевич докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-71-15; e-mail: vbur@mail.ru.
- 3. Макарова Татьяна Ивановна канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 951-57-89, e-mail: tmakarova44@yandex.ru.
- 4. Полетаев Андрей Игоревич докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (985) 769-39-08; e-mail: ap2006@rambler.ru.