

A-21-7
K-g-161

Robert Hołyst

TEORIA MOLEKULARNA ZJAWISK POWIERZCHNIOWYCH
W CIEKŁYCH KRYSTAŁACH

Praca doktorska przygotowana
pod kierunkiem
Prof. dr hab. Jana Steckiego
w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.268/1989



70000000002096

W a r s z a w a - grudzień 1988



B 268/89

Podziękowanie

Mojemu Promotorowi,

Panu Profesorowi dr hab. Janowi Steckiemu
pragnę gorąco podziękować za wybór ciekawego
tematu pracy doktorskiej oraz za pomoc i
wiele życzliwości okazywanej w trakcie jej
przygotowywania.

Doktorowi Andrzejowi Poniewierskiemu serdecznie
dziękuję za stałą współpracę, dzięki której
powstała znaczna część przedstawionych
w niniejszej rozprawie rezultatów oraz za
wyrażenie zgody na zamieszczenie w tej pracy
wspólnie otrzymanych i opublikowanych wyników.

Zarówno Panu Profesorowi Janowi Steckiemu
jak i Doktorowi Andrzejowi Poniewierskiemu
jestem głęboko wdzięczny za wprowadzenie
mnie w egzotyczny świat ciekłych kryształów.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	5
1.1. Cel i plan pracy.....	5
1.2. Charakterystyka faz ciekłokrystalicznych.....	6
2. TEORIA STATYSTYCZNA FAZ CIEKŁOKRYSTALICZNYCH METODA FUNKCJONAŁÓW GĘSTOŚCI.....	11
2.1. Podstawowe definicje. Gęstość prawdopodobieństwa i zredukowane funkcje rozkładu.....	11
2.2. Zasady wariacyjne dla funkcjonału wielkiego potencjału termodynamicznego.....	14
2.3. Funkcja korelacji Ornsteina-Zernike. Warunki stabilności faz ciekłokrystalicznych.....	17
2.4. Gęstość funkcjonału energii swobodnej.....	10
3. ELEMENTY FIZYKI STATYSTYCZNEJ POWIERZCHNI W UKŁADACH ZŁOŻONYCH Z ANIZOTROPOWYCH CZĄSTEK.....	22
3.1. Tensor napięć i równanie hydrostatyki.....	22
3.2. Reguły sum i napięcie powierzchniowe.....	24
4. TEORIE PRZYBLIŻONE	28
4.1. Model oddziaływania międzycząsteczkowego i objętość wykluczona.....	28
4.2. Przybliżenie niskogęstościowe Onsagera i jego uogólnienie.....	32
4.3. Teoria SDA niejednorodnego płynu twardych kul.....	34
4.4. Teoria SDA niejednorodnych układów złożonych z twardych anizotropowych cząstek.....	36
5. ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE W CIEKŁYCH KRYSZTAŁACH ZASTOSOWANIE UOGÓLNIIONEGO MODELU ONSAGERA.....	41
5.1. Obszar międzyfazowy faza izotropowa - faza nematyczna.....	41
5.2. Obszar międzyfazowy nematyk - twarda ściana....	47
5.2.1. Powierzchniowa część wielkiego potencjału termodynamicznego.....	47
5.2.2. Gęstość i profile parametrów porządku.....	51

5.3.	Idealnie uporządkowana faza nematyczna przy twardej ścianie.....	59
5.4.	Porównanie z doświadczeniem i innymi teoriami...	61
6.	PRZEJŚCIA FAZOWE W CIEKŁYCH KRYSTAŁACH ZASTOSOWANIE SDA.....	66
6.1.	Krótki przegląd istniejących teorii mikroskopowych.....	66
6.2.	Przejście fazowe faza izotropowa - faza nematyczna.....	69
6.3.	Przejście fazowe faza nematyczna - faza smektyczna A	73
6.3.1.	Przypadek idealnego uporządkowania orientacyjnego.....	73
6.3.2.	Przypadek nieidealnego uporządkowania orientacyjnego.....	79
6.4.	Utrata stabilności fazy izotropowej względem zaburzeń smektycznych.....	34
6.5.	Punkt potrójny: współistnienie SmB-SmA-N.....	36
6.6.	Diagramy fazowe, porównanie z symulacjami komputerowymi i innymi teoriami.....	37
6.6.1.	Porównanie dla układu sferocylindrów równoległych.....	37
6.6.2.	Porównanie dla układu sferocylindrów nierównoległych.....	90
6.6.3.	Porównanie dla układu elipsoid obrotowych	94
7.	PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY I DYSKUSJA.....	96
7.1.	Zestawienie najważniejszych wyników pracy.....	96
7.2.	Dyskusja	98
DODATEK A	101
DODATEK B	103
DODATEK C	105
LITERATURA	106

1. WPROWADZENIE

1.1. Cel i plan pracy

Opis układów niejednorodnych stanowi od lat jeden z głównych nurtów fizyki statystycznej płynów. Jest on kluczem do zrozumienia zjawisk powierzchniowych i przejść fazowych zarówno w płynach prostych jak i układach ciekłokrystalicznych.

W pracy zostanie sformułowana mikroskopowa teoria SDA /smoothed density approximation = przybliżenie wygładzonej gęstości/ dla opisu niejednorodnych i anizotropowych układów złożonych z twardych cząstek. W ramach tej teorii zbadamy przejścia fazowe w układzie twardych sferocylindrów oraz twardych elipsoid i wyjaśnimy mikroskopowe mechanizmy, które prowadzą do pojawienia się różnych faz ciekłokrystalicznych. W niskogęstościowej granicy Onsagera zbadamy jak i dlaczego cząsteczki ciekłego kryształu porządkują się przy powierzchni oraz obliczymy napięcia powierzchniowe fazy nematycznej współistniejącej z fazą izotropową oraz fazy nematycznej w kontakcie z twardą ścianą. Zbadamy także profile gęstości i parametrów uporządkowania przy ścianie, zwracając uwagę na efekty nielocalne.

Na zakończenie przedstawimy metodę umożliwiającą praktyczne stosowanie pełnej teorii SDA w badaniu zjawisk powierzchniowych w układach gęstych.

Układ pracy jest następujący:

W rozdziale pierwszym omówimy klasyfikację faz ciekłokrystalicznych z podaniem ich symetrii. Rozdział drugi poświęcony jest metodom funkcjonałów gęstości w układach anizotropowych i niejednorodnych. Wyprowadzimy w nim formalne wyrażenia na wielki potencjał termodynamiczny jako funkcjonał jednocząsteczkowej zredukowanej funkcji rozkładu.

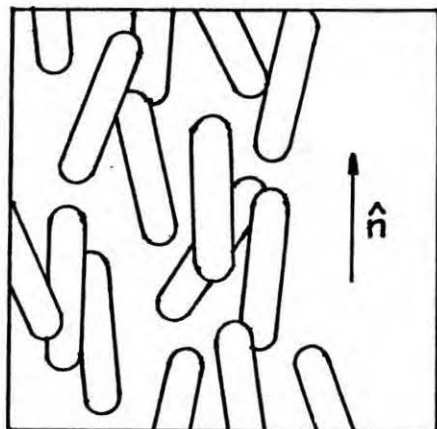
Pokażemy, że warunek na minimum tego funkcjonału odpowiada warunkowi równowagi w układzie, oraz podamy warunki stabilności dla układu niejednorodnego i anizotropowego. Rozdział trzeci zawiera elementy fizyki statystycznej powierzchni, a w szczególności wyprowadzenia ścisłych reguł sum dla płynu anizotropowego w kontakcie z twardą ścianą. Analiza modelu Onsagera i teorii niejednorodnych płynów prostych doprowadzi w rozdziale czwartym do sformułowania teorii SDA dla niejednorodnych i anizotropowych układów złożonych z twardych cząstek. W rozdziale piątym zastosujemy SDA w granicy małych gęstości do badania zjawisk powierzchniowych w ciekłych kryształach. Uzyskane wyniki porównamy z wynikami doświadczeń. W rozdziale szóstym zbadamy przejścia fazowe w gęstym układzie twardych sferocylindrów i elipsoid obrotowych. Wyniki obliczeń porównamy z symulacjami komputerowymi. Dyskusję wyników pracy przedstawimy w rozdziale siódmym.

1.2. Charakterystyka faz ciekłokrystalicznych

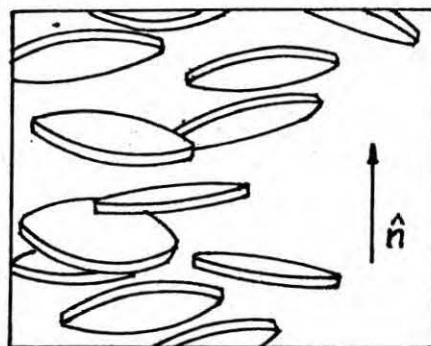
Ciekłe kryształy są cieczami anizotropowymi. Składają się z wydłużonych /lub płaskich/ cząsteczek związków organicznych, które mogą się porządkować wzdłuż wyróżnionego kierunku w przestrzeni. Ten typ uporządkowania charakterystyczny dla wszystkich ciekłych kryształów jest podstawą ich anizotropii. Wedle klasyfikacji wprowadzonej przez Friedla /1/ wyróżniamy trzy podstawowe typy faz ciekłokrystalicznych. Są to nematyki, cholesteryki i smektyki.

Nematyki /N/

W fazie nematycznej obserwujemy długozasięgowy porządek orientacyjny /rys.1.1.,1.2./ przy jednoczesnym braku długozasięgowego porządku translacyjnego.



rys.1.1. faza nematyczna
- cząstki wydłużone



rys.1.2. faza nematyczna
- cząstki płaskie

Cząsteczki układają się wzdłuż kierunku \hat{n} zwanego "direktorem". Oprócz osi symetrii rotacyjnej określonej przez \hat{n} , układ posiada również płaszczyznę symetrii równoległą i prostopadłą do \hat{n} . Kierunki \hat{n} i $-\hat{n}$ są równoważne. Stopień uporządkowania w nematyku opisujemy parametrem porządku /2/, Q ,

$$Q = \langle P_2(\hat{n} \cdot \hat{\omega}) \rangle = \int P_2(\hat{n} \cdot \hat{\omega}) \cdot f(\hat{n} \cdot \hat{\omega}) d\hat{\omega}, \quad (1.1)$$

gdzie P_2 jest drugim wielomianem Legendre'a, $\hat{\omega}$ wersorem osi cząstki a f orientacyjną funkcją rozkładu spełniającą warunek normalizacji

$$\int f(\hat{n} \cdot \hat{\omega}) d\hat{\omega} = 1. \quad (1.2)$$

Dla fazy izotropowej /I/ $f=1/4\pi$ i $Q=0$.

W ogólności aby opisać uporządkowanie orientacyjne niejednorodnej fazy nematycznej /np. przy twardej ścianie/ wprowadza się tensor parametru porządku /2/,

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3\omega_i \omega_j - \delta_{ij} \rangle \quad (1.3)$$

który w lokalnym układzie współrzędnych / $\hat{n} || z$ / zapisujemy w postaci

$$Q_{ij} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(Q+P) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(Q-P) & 0 \\ 0 & 0 & Q \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

gdzie parametr porządku P, zwany dwuosiowością opisuje uporządkowanie orientacyjne cząsteczek w płaszczyźnie prostopadłej do \hat{n} .

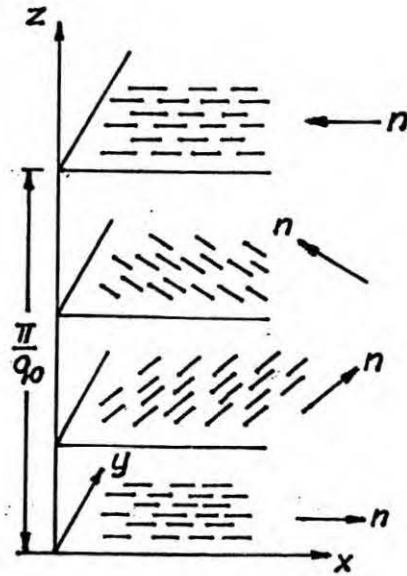
Cholesteryki /Ch/

Lokalnie faza cholesteryczna przypomina fazę nematyczną, jednak kierunek \hat{n} zmienia się periodycznie w przestrzeni rys. /1.3/ według równania

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \varphi) \\ n_y &= \sin(q_0 z + \varphi) \\ n_z &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

Oś z jest tutaj osią skrętności /helical axis/.

Okres przestrzenny $L = \pi/q_0$ jest rzędu długości fali świetlnej $\lambda \sim 4000\text{\AA}$ i jest około stu razy większy niż typowa długość cząsteczki.

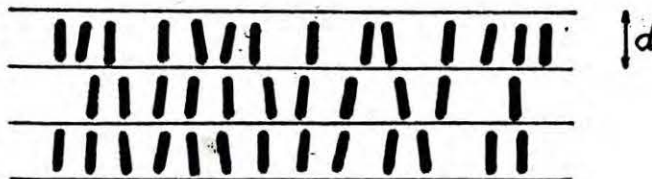


rys.1.3 faza cholesteryczna

Molekuły tworzące fazę cholesteryczną nie mają symetrii zwierciadlanej. Cholesteryki są interesującym obiektem badań z punktu widzenia teorii defektów /3-6/. W fazie cholesterycznej obserwuje się spontaniczne uporządkowanie linii dysklinacji w sieć kubiczną prowadzące do powstanie faz błękitnych /6-8/. Fazy błękitne są rzadkim przypadkiem stabilnego uporządkowania defektów.

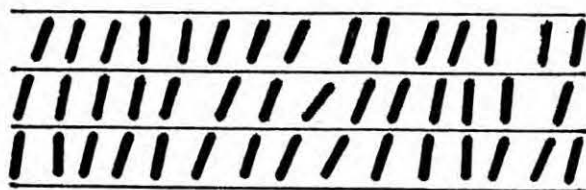
Smektyki /Sm/

Fazy smektyczne są strukturami warstwowymi i tym różnią się od poprzednio omówionej fazy nematycznej /rys.1.4/.



rys.1.4 Smektyk. A

Grubość warstw, d , jest rzędu długości cząsteczki. W zależności od sposobu uporządkowania cząsteczek w warstwie wyróżniamy trzy główne typy smektyków: A, B, C. W smektyku A /SmA/ wektor \hat{n} jest prostopadły do warstw. Środki mas cząstek umieszczonych w warstwie nie wykazują długozasięgowego porządku translacyjnego. Warstwy mają strukturę dwuwymiarowego płynu i mogą się przesuwąć względem siebie. W smektyku C /SmC/ rys.1.5/ wektor \hat{n} nie jest prostopadły do warstw i dlatego SmC ma symetrię dwuosiową w przeciwieństwie do SmA/.



rys.1.5 smektyk C

W smektyku B /SmB/ w odróżnieniu od SmA i SmC środki mas cząstek w warstwie tworzą strukturę heksagonalną lub quasiheksagonalną. W układach złożonych z cząstek płaskich zamiast fazy smektycznej obserwuje się fazy kolumnowe /9/. Cząsteczki w tej fazie układają się w równoległe kolumny, które tworzą dwuwymiarową sieć przestrzenną. Wzdłuż kolumny środki mas cząsteczek są rozłożone w sposób przypadkowy. Do tej pory wykryto fazę kolumnową h , która posiada uporządkowanie heksagonalne oraz fazę r o porządku prostokątnym /10/. Dokładne omówienie symetrii różnych faz ciekłokrystalicznych można znaleźć w pracach /2,11/.

2. TEORIA STATYSTYCZNA FAZ CIEKŁOKRYSTALICZNYCH. METODA FUNKCJONAŁÓW GĘSTOŚCI

Teoria funkcjonałów gęstości /12-16/ /DFT - density functional theory/ w fizyce statystycznej płynów prostych, pomyślana została jako metoda badania układów niejednorodnych. Wielkością, która określa stopień niejednorodności w układzie jest lokalna gęstość $\rho(\mathbf{r})$. W ramach DFT /16/ wprowadza się dwa funkcjonały, Ω_V i \mathcal{F} , lokalnej gęstości. Równanie na równowagowy profil gęstości $\rho(\mathbf{r}) \stackrel{ozn}{=} \rho_0(\mathbf{r})$ otrzymujemy minimalizując Ω_V jeśli potencjał chemiczny jest ustalony lub minimalizując \mathcal{F} jeśli ustalona jest liczba cząstek w układzie; $\Omega_V[\rho_0(\mathbf{r})]$ jest równy wielkiemu potencjałowi termodynamicznemu, a $\mathcal{F}[\rho_0(\mathbf{r})]$ - energii swobodnej. DFT sformułowano również dla układów składających się z cząstek anizotropowych /17-24/ i temu zagadnieniu poświęcony jest rozdział.

W ogólności cząstka anizotropowa, nieliniowa, bez struktury wewnętrznej posiada 6 stopni swobody: trzy translacyjne i trzy rotacyjne. Jej położenie w przestrzeni określa wektor środka masy \underline{r} i trzy kąty Eulera θ, φ, χ . Ponieważ konkretne obliczenia przeprowadzamy dla układów cząstek o symetrii cylindrycznej /5 stopni swobody, cząstka liniowa/, dla ustalenia uwagi ograniczymy formalne rozważania do tego przypadku.

2.1. Podstawowe definicje. Gęstość prawdopodobieństwa i zredukowane funkcje rozkładu.

Rozważamy klasyczny układ w równowadze, składający się z identycznych wydłużonych cząstek liniowych o masie m , zamkniętych w objętości V i umieszczonych w polu zewnętrznym V_{ext} . Mikroskopowy stan układu opisywany jest przez punkt w przestrzeni fazowej $\Gamma = (N; x_1 \dots x_N)$, gdzie $x_i = (\underline{r}_i, \theta_i, \varphi_i, p_{\underline{r}_i}, p_{\theta_i}, p_{\varphi_i})$ określa położenie, \underline{r}_i , pęd sprzężony kanonicznie z położeniem,

p_i , orientację θ_i, φ_i oraz pędy sprzężone kanonicznie z θ_i, φ_i i -tej cząstki. Zakładamy, że hamiltonian układu $H_N(\Gamma)$ jest sumą trzech składników: energii kinetycznej, T , energii oddziaływania, U , potencjału zewnętrznego, V_1 ,

$$H_N = T + U + V_1, \quad (2.1)$$

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2I} \left(p_{\theta_i}^2 + \frac{p_{\varphi_i}^2}{\sin^2 \theta_i} \right), \quad (2.2)$$

$$U = \sum_{i < j=1}^N \Phi_2(\underline{r}_i - \underline{r}_j, \theta_i, \varphi_i, \theta_j, \varphi_j), \quad (2.3)$$

$$V_1 = \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\underline{r}_i, \theta_i, \varphi_i), \quad (2.4)$$

gdzie $\Phi_2(\underline{r}_i - \underline{r}_j, \theta_i, \varphi_i, \theta_j, \varphi_j)$ jest dwuciałowym potencjałem oddziaływania, a I -momentem bezwładności cząstki względem osi przechodzącej przez środek masy cząstki i prostopadłej do jej osi symetrii. Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu w stanie mikroskopowym Γ jest dane przez gęstość wielkiego rozkładu kanonicznego:

$$P_0(\Gamma) = \frac{\exp(-\beta H_N + \beta \mu N)}{\Xi}, \quad (2.5)$$

scharakteryzowanego przez potencjał chemiczny μ i temperaturę $T \equiv (k_B \beta)^{-1}$, gdzie k_B jest stałą Boltzmana. Ξ jest wielką sumą statystyczną określoną przez warunek normalizacji $P_0(\Gamma)$:

$$\int d\Gamma P_0(\Gamma) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{5N}} \int dx_1 \dots dx_N P_0(\Gamma) = 1 \quad (2.6)$$

gdzie $dx_i = d\underline{r}_i dp_i d\theta_i d\varphi_i dp_{\theta_i} dp_{\varphi_i}$, a h jest stałą Plancka.

Wielkość $P_0(\Gamma)$ w pełni charakteryzuje układ; wartość średnia dowolnej wielkości mikroskopowej $A(\Gamma)$ wyraża się następującym wzorem:

$$\langle A \rangle_{P_0} = \int d\Gamma A(\Gamma) P_0(\Gamma) \quad (2.7)$$

Rozważmy $A(\Gamma)$ w postaci sumy

$$A(\Gamma) = a_0 + \sum_{i=1}^N a_1(x_i) + \sum_{i < j=1}^N a_2(x_i, x_j) + \dots \quad (2.8)$$

Można sprawdzić, że

$$\langle A \rangle_{P_0} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \int dx_1 \dots dx_k a_k(x_1 \dots x_k) F_k(x_1 \dots x_k), \quad (2.9)$$

gdzie

$$F_k(x_1 \dots x_k) = \sum_{N=k}^{\infty} \frac{N!}{(N-k)!} \int dx_{k+1} \dots dx_N P_0(\Gamma) \quad (2.10)$$

dla $k=0, 1, \dots$. Niech we wzorze (2.9) $a_k(x_1 \dots x_k) \equiv a_k(\underline{r}_1 \theta_1 \varphi_1 \dots \underline{r}_k \theta_k \varphi_k)$.

Wprowadźmy kąt bryłowy $\omega = (\theta, \varphi)$, $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$.

Wtedy

$$\langle A \rangle_{P_0} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \int d\underline{r}_1 d\omega_1 \dots d\underline{r}_k d\omega_k a_k(\underline{r}_1 \omega_1 \dots \underline{r}_k \omega_k) \rho_k(\underline{r}_1 \omega_1 \dots \underline{r}_k \omega_k), \quad (2.11)$$

gdzie k -cząstkowe zredukowane funkcje rozkładu ρ_k otrzymujemy przez całkowanie F_k po zmiennych pędowych. Funkcje ρ_k posiadają prostą interpretację fizyczną e.g. $\rho_1(\underline{r}_1 \omega_1) d\underline{r}_1 d\omega_1$ jest prawdopodobieństwem znalezienia środka masy cząstki w elemencie objętości $d\underline{r}_1$ wokół \underline{r}_1 , a jej osi symetrii w elemencie kąta bryłowego $d\omega_1$ wokół ω_1 . Funkcję $\rho_1(\underline{r}_1 \omega_1)$ zapisujemy w postaci iloczynu lokalnej gęstości $\rho(\underline{r})$ i orientacyjnej funkcji rozkładu $f(\underline{r}, \omega)$ spełniającej warunek normalizacji:

$$\int d\omega f(\underline{r}, \omega) = 1$$

W fazie izotropowej $\rho_1(\underline{r}, \omega) = \rho/4\pi$, a w fazie nematycznej jednorodnej $\rho_1(\underline{r}, \omega) = \rho f(\omega)$. W fazie smektycznej A $\rho_1(\underline{r}, \omega)$ jest funkcją periodyczną o okresie d:

$$\rho_1(\underline{r}, \omega) = \rho_1(\underline{r} \cdot \hat{n} + md, \omega), \quad (2.12)$$

gdzie m jest dowolny liczbą całkowitą, a \hat{n} "direktorem".

Zdefiniujmy funkcję korelacji $h_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2)$ następującym wzorem:

$$h_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2) = \frac{\rho_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2)}{\rho_1(\underline{r}_1, \omega_1) \rho_1(\underline{r}_2, \omega_2)} - 1. \quad (2.13)$$

Wielkość ta opisuje odchylenie położenia par cząstek od rozkładu przypadkowego i znika w granicy $|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| \rightarrow \infty$. W przybliżeniu niskogęstościowym

$$h_2 = e^{\beta \Phi_2} - 1 = f_2. \quad (2.14)$$

Funkcję $f_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2)$ nazywamy funkcją Mayera. Funkcja h_2 spełnia następującą regułę sum dla ściśliwości izotermicznej, χ_T , /25/:

$$\begin{aligned} \beta^{-1} (\rho \chi_T) &= \beta^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \\ &= 1 + \frac{1}{N} \int d\underline{r}_1 d\omega_1 d\underline{r}_2 d\omega_2 h_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2) \rho_1(\underline{r}_1, \omega_1) \rho_1(\underline{r}_2, \omega_2), \end{aligned} \quad (2.15)$$

gdzie p jest ciśnieniem w układzie.

2.2. Zasady wariacyjne dla funkcjonału wielkiego potencjału termodynamicznego

Rozważmy następujący funkcjonał:

$$\Omega [P] = \langle H_N - \mu N + \beta^{-1} \ln P \rangle_P \quad (2.16)$$

gdzie P jest dowolną gęstością prawdopodobieństwa spełniającą warunek normalizacji (2.6). Korzystając z definicji (2.5) otrzymujemy związek

$$\Omega[P] = \Omega[P_0] + \beta^{-1} \left\langle \ln \frac{P}{P_0} \right\rangle_P \quad (2.17)$$

Ponieważ $\left\langle \ln \frac{P}{P_0} \right\rangle_P > 0$ dla $P \neq P_0$, więc $\Omega[P]$ przyjmuje minimalną wartość dla $P=P_0$, równą wielkiemu potencjałowi termodynamicznemu, Ω ,

$$\Omega \equiv \Omega[P_0] = -\beta^{-1} \ln \Xi \quad (2.18)$$

Gęstość prawdopodobieństwa P_0 (2.1)-(2.6) jest funkcjonałem V_{ext} . Łatwo sprawdzić, że zmiana V_{ext} nawet o stałą prowadzi do zmiany P_0 . P_0 możemy również określić jako funkcjonał $\rho_1(\underline{r}, \omega) \equiv \rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega)$ ponieważ ρ^{eq} jest jednoznacznie wyznaczona przez V_{ext} /16,26/. Korzystając z tego faktu skonstruujemy dwa funkcjonały \mathcal{F} i Ω_V jednocząsteczkowej zredukowanej funkcji rozkładu $\rho(\underline{r}, \omega)$:

$$\mathcal{F}[\rho(\underline{r}, \omega)] = \left\langle T + U + \beta^{-1} \ln P_0 \right\rangle_{P_0} \quad (2.19)$$

oraz

$$\Omega_V[\rho(\underline{r}, \omega)] = \mathcal{F}[\rho(\underline{r}, \omega)] + \int d\underline{r} d\omega \rho(\underline{r}, \omega) V_{\text{ext}}(\underline{r}, \omega) - \mu \int d\underline{r} d\omega \rho(\underline{r}, \omega) \quad (2.20)$$

dla ustalonego V_{ext} . Tak samo jak funkcjonał $\Omega[P]$ przyjmuje wartość minimalną dla $P=P_0$, tak też Ω_V ma minimum dla

$$\rho(\underline{r}, \omega) = \rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega):$$

$$\left. \frac{\delta \Omega_V[\rho(\underline{r}, \omega)]}{\delta \rho(\underline{r}, \omega)} \right|_{\rho(\underline{r}, \omega) = \rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega)} = 0 \quad (2.21)$$

oraz

$$\Omega_V[\rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega)] = \Omega \quad (2.22)$$

Z definicji (2.19) i równania (2.21) wynika związek

$$\left. \left\{ \frac{\delta \mathcal{F}[\rho(\underline{r}, \omega)]}{\delta \rho(\underline{r}, \omega)} - \mu + V_{\text{ext}}(\underline{r}, \omega) \right\} = 0 \right|_{\rho(\underline{r}, \omega) = \rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega)} \quad (2.23)$$

Energia swobodna Helmholtza wyraża się wzorem

$$F = \int d\underline{r} d\omega \rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega) V_{\text{ext}}(\underline{r}, \omega) + \mathcal{F}[\rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega)]. \quad (2.24)$$

Potencjał V_{ext} występujący w równaniach (2.20) - (2.24) odgrywać może wiele ról. Właściwie dobrany symuluje ścianki naczynia; służy do opisu oddziaływania układu z dowolnymi powierzchniami ciała stałego m.in. twardą ścianą; lokalizuje powierzchnię rozdziału faz; przy badaniu przejść fazowych jednoznacznie określa rozwiązanie nieliniowych równań (2.21), (2.23). Stosowanie tych równań wymaga znajomości funkcjonału \mathcal{F} . Zbadajmy bliżej jego strukturę.

Dla $U=0$ rozważany układ redukuje się do idealnego gazu cząstek anizotropowych. Korzystając z (2.9)-(2.11) dostajemy $\rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega)$:

$$\rho^{\text{eq}}(\underline{r}, \omega) = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \exp(-\beta V_{\text{ext}}(\underline{r}, \omega)), \quad (2.25)$$

$$\Lambda^3 = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi I} \right) \quad (2.26)$$

i zgodnie z definicją (2.19) otrzymujemy funkcjonał energii swobodnej \mathcal{F}_{id} dla gazu idealnego

$$\mathcal{F}_{\text{id}}[\rho(\underline{r}, \omega)] = \beta^{-1} \int d\underline{r} d\omega \rho(\underline{r}, \omega) \{ \ln \Lambda^3 \rho(\underline{r}, \omega) - 1 \}. \quad (2.27)$$

Zdefiniujmy funkcjonał energii swobodnej związanej z oddziaływaniami w następujący sposób:

$$\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\underline{r}, \omega)] = \mathcal{F}[\rho(\underline{r}, \omega)] - \mathcal{F}_{\text{id}}[\rho(\underline{r}, \omega)], \quad (2.28)$$

a także wprowadźmy funkcję

$$\beta^{-1} c_1(\underline{r}, \omega; [\rho(\underline{r}, \omega)]) = - \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho(\underline{r}, \omega)]}{\delta \rho(\underline{r}, \omega)} \quad (2.29)$$

Przepiszmy równania (2.21)-(2.22) korzystając z tych wielkości.

$$\Omega = \mathcal{F}^{ex}[\rho^{eq}(\underline{r}, \omega)] + \beta^{-1} \int d\underline{r} d\omega \rho^{eq}(\underline{r}, \omega) \{c_1(\underline{r}, \omega; [\rho^{eq}(\underline{r}, \omega)]) - 1\}, \quad (2.30)$$

$$\rho^{eq}(\underline{r}, \omega) = \Lambda^{-3} \exp\{\beta\mu - \beta V_{ext}(\underline{r}, \omega) + c_1(\underline{r}, \omega; [\rho^{eq}(\underline{r}, \omega)])\}. \quad (2.31)$$

Funkcja c_1 ma interpretację efektywnego potencjału w polu którego znajduje się cząstka w punkcie \underline{r} o orientacji ω . Potencjał ten jest wypadkową oddziaływania danej cząstki z pozostałymi cząstkami układu. Z równania (2.31) wynika, że nawet jeśli $V_{ext} = 0$ to stan równowagi układu może odpowiadać konfiguracji niejednorodnej dzięki efektywnemu potencjałowi c_1 . Jednak dla $V_{ext} = 0$ równanie to jest także spełnione dla $\rho^{eq} = \text{const.}$ Aby znaleźć właściwe rozwiązanie (2.31) musimy albo wprowadzić pole łamiące symetrię /symmetry breaking field/ albo założyć z góry jakąś postać ρ^{eq} , zależną od parametrów, o spodziewanej symetrii. W praktyce stosuje się tę drugą metodę, przy czym \mathcal{F} lub Ω_V minimalizuje się względem tych parametrów.

2.3. Funkcja korelacji Ornsteina-Zernike. Warunki stabilności faz ciekłokrystalicznych

c_1 jest pierwszą funkcją w hierarchii bezpośrednich funkcji korelacji, c_n , generowanych przez \mathcal{F}^{ex} . Różniczkując \mathcal{F}^{ex} n-krotnie otrzymujemy

$$c_n(\underline{r}_1, \omega_1, \dots, \underline{r}_n, \omega_n; [\rho(\underline{r}, \omega)]) = - \frac{\delta^n \mathcal{F}^{ex}[\rho(\underline{r}, \omega)]}{\delta \rho(\underline{r}_1, \omega_1) \dots \delta \rho(\underline{r}_n, \omega_n)} \cdot \quad (2.32)$$



Funkcja $c_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2; [\rho^{eq}(\underline{r}, \omega)])$ jest bezpośrednią funkcją korelacji Ornsteina-Zernike /O-Z/. Różniczkując (2.31) względem $\rho^{eq}(\underline{r}, \omega)$ dostajemy związek

$$c_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2) = \frac{\delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) \delta(\omega_1 - \omega_2)}{\rho^{eq}(\underline{r}_1, \omega_1)} - \beta \frac{\delta u(\underline{r}_1, \omega_1)}{\delta \rho^{eq}(\underline{r}_2, \omega_2)}, \quad (2.33)$$

gdzie $u = \mu - v_{ext}$. Z definicji (2.9-2.11) łatwo pokazać, że

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho^{eq}(\underline{r}_1, \omega_1)}{\delta u(\underline{r}_2, \omega_2)} &= \rho_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2) + \rho^{eq} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) \delta(\omega_1 - \omega_2) - \\ &- \rho^{eq}(\underline{r}_1, \omega_1) \cdot \rho^{eq}(\underline{r}_2, \omega_2) \end{aligned} \quad (2.34)$$

co wraz z równaniem (2.33) oraz tożsamością

$$\int d\underline{r}_3 d\omega_3 \frac{\delta u(\underline{r}_1, \omega_1)}{\delta \rho^{eq}(\underline{r}_3, \omega_3)} \cdot \frac{\delta \rho^{eq}(\underline{r}_3, \omega_3)}{\delta u(\underline{r}_2, \omega_2)} = \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) \delta(\omega_1 - \omega_2) \quad (2.35)$$

prowadzi do uogólnionego równania O-Z

$$\begin{aligned} h_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2) &= c_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2) + \\ &+ \int d\underline{r}_3 d\omega_3 h_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_3, \omega_3) \rho^{eq}(\underline{r}_3, \omega_3) c_2(\underline{r}_2, \omega_2, \underline{r}_3, \omega_3) \end{aligned} \quad (2.36)$$

wiążącej funkcję korelacji h_2 (2.13) z c_2 dla anizotropowego i niejednorodnego płynu. Korzystając z (2.36) przekształćmy (2.15) dla fazy izotropowej tak aby h_2 zastąpić przez c_2 .

W wyniku otrzymujemy związek pomiędzy $c_2^{ozn} c_2^{iso}$ a ściśliwością w fazie izotropowej /20/

$$\beta(\rho \chi_T)^{-1} = \beta \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \rho \int c_2^{iso}(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) d\underline{r}_{12} \frac{d\omega_1}{4\pi} \frac{d\omega_2}{4\pi} \quad (2.37)$$

Dodatniość prawej strony (2.37) określa stabilność mechaniczną fazy izotropowej. Poniżej podamy ogólny związek c_2 z warunkami stabilności układu ciekłokrystalicznego.

W § 2.2. pokazaliśmy, że dla $V_{\text{ext}}=0$ rozwiązanie równania (2.21) nie jest jednoznaczne. W szczególności aby danemu rozwiązaniu równania (2.21) odpowiadało minimum Ω_V , macierz drugich pochodnych Ω_V musi być dodatnio określona. Oznacza to, że nierówność

$$\int d\tilde{r}_1 d\omega_1 d\tilde{r}_2 d\omega_2 \delta\rho(\tilde{r}_1, \omega_1) \delta\rho(\tilde{r}_2, \omega_2) \frac{\delta^2 \Omega_V[\rho(\tilde{r}, \omega)]}{\delta\rho(\tilde{r}_1, \omega_1) \delta\rho(\tilde{r}_2, \omega_2)} > 0 \quad (2.38)$$

musi być spełniona dla dowolnych zaburzeń $\delta\rho(\tilde{r}, \omega)$. Po przekształceniu (2.38) /patrz (2.20), (2.27), i (2.32)/ otrzymujemy związek

$$\int d\tilde{r}_1 d\omega_1 d\tilde{r}_2 d\omega_2 \delta\rho(\tilde{r}_1, \omega_1) \delta\rho(\tilde{r}_2, \omega_2) \left\{ \frac{\delta(\tilde{r}_1 - \tilde{r}_2) \delta(\omega_1 - \omega_2)}{\rho(\tilde{r}_1, \omega_1)} - c_2(\tilde{r}_1, \omega_1, \tilde{r}_2, \omega_2; [\rho(\tilde{r}, \omega)]) \right\} > 0. \quad (2.39)$$

Jest to warunek stabilności dla układu ciekłokrystalicznego. Jeżeli dla określonego potencjału chemicznego $\mu = \mu_b$ nierówność (2.39) przechodzi w równość, oznacza to, że faza ciekłokrystaliczna opisywana przez $\rho(\tilde{r}, \omega)$ staje się niestabilna względem zaburzeń $\delta\rho(\tilde{r}, \omega)$. Wynika stąd, że dla $\mu \leq \mu_b$ musi nastąpić przejście fazowe od fazy o symetrii $\rho(\tilde{r}, \omega)$ do fazy o symetrii $\delta\rho(\tilde{r}, \omega)$. Jeżeli przejście fazowe jest ciągłe to określa je warunek $\mu = \mu_b$. Analizę rozwiązania $\rho(\tilde{r}, \omega)$ w pobliżu μ_b nazywamy analizą bifurkacji. Warunki stabilności dla układu ciekłokrystalicznego zostały sformułowane po raz pierwszy w pracach

J. Steckiego i A. Kloczkowskiego /18,19,20,27/.

2.4. Gęstość funkcjonału energii swobodnej

Założmy, że znamy wartość \mathcal{F}^{ex} dla $\rho^{(0)}(\underline{r}, \omega)$. Całkując funkcjonalnie równość (2.29) wzdłuż pewnej drogi od $\rho^{(0)}(\underline{r}, \omega)$ do $\rho(\underline{r}, \omega)$ otrzymujemy $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\underline{r}, \omega)]$. Ponieważ \mathcal{F}^{ex} jest jednoznacznym funkcjonałem $\rho(\underline{r}, \omega)$, to jego wartość w $\rho(\underline{r}, \omega)$ nie zależy od drogi całkowania. Wybierzmy więc drogę liniową

$$\rho(\underline{r}, \omega, d) = \rho^{(0)}(\underline{r}, \omega) + d(\rho(\underline{r}, \omega) - \rho^{(0)}(\underline{r}, \omega)), \quad 0 \leq d \leq 1. \quad (2.40)$$

W wyniku otrzymujemy

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\underline{r}, \omega)] &= \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho^{(0)}(\underline{r}, \omega)] - \beta^{-1} \int_0^1 dd \int d\underline{r}_1 d\omega_1 \{ \rho(\underline{r}_1, \omega_1) - \\ &\quad - \rho^{(0)}(\underline{r}_1, \omega_1) \} c_1(\underline{r}_1, \omega_1; [\rho(\underline{r}, \omega, d)]). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Ta sama procedura prowadzi do związku /patrz (2.29) i (2.32)

$$\begin{aligned} c_1(\underline{r}_1, \omega_1; [\rho(\underline{r}, \omega, d')]) &= c_1(\underline{r}_1, \omega_1; [\rho^{(0)}(\underline{r}, \omega)]) + \\ &+ \int_0^1 dd \cdot d' \int d\underline{r}_2 d\omega_2 \{ \rho(\underline{r}_2, \omega_2) - \rho^{(0)}(\underline{r}_2, \omega_2) \} \times \\ &\quad \times c_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2; [\rho(\underline{r}, \omega, d \cdot d')]). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Stąd

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\underline{r}, \omega)] &= \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho^{(0)}(\underline{r}, \omega)] - \beta^{-1} \int d\underline{r} d\omega \{ \rho(\underline{r}, \omega) - \rho^{(0)}(\underline{r}, \omega) \} \times \\ &\quad \times c_1(\underline{r}, \omega; [\rho^{(0)}(\underline{r}, \omega)]) - \beta^{-1} \int d\underline{r}_1 d\omega_1 \int d\underline{r}_2 d\omega_2 \{ \rho(\underline{r}_1, \omega_1) - \rho^{(0)}(\underline{r}_1, \omega_1) \} \times \\ &\quad \times \{ \rho(\underline{r}_2, \omega_2) - \rho^{(0)}(\underline{r}_2, \omega_2) \} \int_0^1 dd \int_0^1 dd' c_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2; [\rho(\underline{r}_1, \omega_1, d \cdot d')]). \end{aligned} \quad (2.43)$$

Spróbujmy teraz zdefiniować gęstość funkcjonału energii swobodnej, $\Delta\Psi(\underline{r}_i; [\rho(\underline{r}_i, \omega)])$, równaniem

$$\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\underline{r}_i, \omega)] = \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) \Delta\Psi(\underline{r}_i; [\rho(\underline{r}_i, \omega)]). \quad (2.44)$$

Z równania (2.43) wynika, że funkcjonał $\Delta\Psi$ jest nielokalny w skali zasięgu c_2 . Załóżmy, że c_2 ma zasięg potencjału oddziaływania Φ_2 . Wtedy $\Delta\Psi(\underline{r}_i; [\rho(\underline{r}_i, \omega)])$ zależy od $\rho(\underline{r}', \omega)$ dla $|\underline{r} - \underline{r}'| < \lambda$ gdzie λ jest zasięgiem Φ_2 . Oczywiście w fazie uporządkowanej możemy się spodziewać korelacji rozciągających się na obszarze rzędu rozmiarów układu. Fakt ten pominiemy przy konstruowaniu, w rozdziale 4., przybliżonego funkcjonału $\mathcal{F}[\rho(\underline{r}_i, \omega)]$.

W sposób równoważny formułuje się metodę funkcjonałów gęstości w zespolu kanonicznym, który w sensie średnich jest równoważny wielkiemu zespolowi kanonicznemu. W zespolu kanonicznym \mathcal{F} jest funkcjonałem, który minimalizujemy względem $\rho(\underline{r}_i, \omega)$ przy ustalonej średniej gęstości cząstek w układzie. Otrzymujemy wtedy równanie (2.23), w którym μ jest funkcją gęstości $\mu = \mu(\rho)$. Warunek stabilności (2.39) również pozostaje bez zmian /18/.

3. ELEMENTY FIZYKI STATYSTYCZNEJ POWIERZCHNI W UKŁADACH ZŁOŻONYCH Z ANIZOTROPOWYCH CZĄSTEK

3.1. Tensor napięć i równanie hydrostatyki

Przypomnijmy wpierw znane definicje i zależności /28,29/.

Mikroskopowy operator prądu cząstek, $\underline{J}(\underline{r}, t | \Gamma)$, dany jest wzorem

$$\underline{J}(\underline{r}, t | \Gamma) = \sum_{i=1}^N p_i \delta(\underline{r} - \underline{r}_i(t)), \quad (3.1)$$

gdzie p_i jest pędem i -tej cząstki a \underline{r}_i jej położeniem.

Zmiana \underline{J} w czasie, uśredniona po przestrzeni fazowej Γ z rozkładem P_0 (2.5) jest równa zeru,

$$\left\langle \frac{\partial \underline{J}}{\partial t} \right\rangle_{P_0} = 0, \quad (3.2)$$

ponieważ w stanie równowagi nie może być makroskopowych przepływów. Z drugiej strony możemy wykonać formalny rachunek

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \underline{J}}{\partial t} \right\rangle_{P_0} = & \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\partial p_i}{\partial t} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i(t)) - \right. \\ & \left. - \sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} (p_i \cdot \nabla_{\underline{r}} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i(t))) \right\rangle_{P_0}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

gdzie operator $\nabla_{\underline{r}}$ jest gradientem w kierunku \underline{r} , a

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\partial p_i}{\partial t} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i(t)) \right\rangle_{P_0} = & - \left\langle \sum_{i=1}^N \nabla_{\underline{r}_i} \left(\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \Phi_2(\underline{r}_i - \underline{r}_j, \omega_i, \omega_j) + \right. \right. \\ & \left. \left. + V_{ext}(\underline{r}_i, \omega_i) \right) \delta(\underline{r} - \underline{r}_i(t)) \right\rangle_{P_0} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Równanie (3.2) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} - \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left\{ \nabla_{\underline{r}_i} \Phi_2(\underline{r}_i - \underline{r}_j, \omega_i, \omega_j) \right\} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle_{P_0} - \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \left\{ \right. \right. \\ \left. \left. p_i \nabla_{\underline{r}} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\} \right\rangle_{P_0} - \left\langle \sum_{i=1}^N \left\{ \nabla_{\underline{r}_i} V_{ext}(\underline{r}_i, \omega_i) \right\} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle_{P_0} = 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Pierwszy człon równania (3.5) zapisujemy jako dywergencję tensora drugiego rzędu $\underline{P}_c(\underline{r})$, /29,30/

$$\nabla_{\underline{r}} \underline{P}_c(\underline{r}) = \nabla_{\underline{r}} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \nabla_{\underline{r}_i} \bar{\Phi}_2(\underline{r}_i - \underline{r}_j, \omega_i, \omega_j) \times \int_{C_{ij}} d\underline{l} \delta(\underline{r} - \underline{l}) \right\rangle_{P_0}, \quad (3.6)$$

który nazywamy konfiguracyjną częścią tensora napięć. C_{ij} jest dowolnym konturem łączącym \underline{r}_i z \underline{r}_j .

Drugi człon w równaniu (3.5) jest dywergencją kinetycznej części tensora ciśnień /napięć/ $\underline{P}_k(\underline{r})$, zdefiniowanego wzorem

$$\underline{P}_k(\underline{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\underline{p}_i \otimes \underline{p}_i}{m} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle_{P_0}, \quad (3.7)$$

gdzie \otimes oznacza iloczyn tensorowy. Suma \underline{P}_c i \underline{P}_k definiuje tensor napięć \underline{P} . Wstawiając (3.6)-(3.7) do równania (3.5) otrzymujemy równanie hydrostatyki /31/.

$$\nabla_{\underline{r}} \underline{P}(\underline{r}) = - \int d\omega \rho^{eq}(\underline{r}, \omega) \nabla_{\underline{r}} V_{ext}(\underline{r}, \omega) \quad (3.8)$$

Tensor napięć $\underline{P}(\underline{r})$ nie jest wielkością jednoznacznie określoną ponieważ zależy od wyboru konturu całkowania C_{ij} . Równanie hydrostatyki wyznacza jednoznacznie tylko jego dywergencję. W odróżnieniu od tensora napięć w płynach prostych, $\underline{P}(\underline{r})$ w płynach anizotropowych może być niesymetryczny.

Zarówno \underline{P}_c jak i \underline{P}_k wyrażają się przez zredukowane funkcje rozkładu /30./

$$\underline{P}_c(\underline{r}) = -\frac{1}{2} \int d\underline{r}_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \nabla_{\underline{r}_{12}} \bar{\Phi}_2(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \times \int_{C_{12}} d\underline{l} \rho_2(\underline{r} - \underline{l}, \underline{r} - \underline{l} + \underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (3.9)$$

$$\underline{P}_k(\underline{r}) = k_B T \rho(\underline{r}) \underline{I}, \quad (3.10)$$

gdzie I jest tensorem jednostkowym. Dla układu jednorodnego ślad tensora napięć wiąże się z ciśnieniem p poprzez związek /25;30/

$$p = \frac{1}{3} \text{Tr} \left(\underline{\underline{P}} \right) = \rho k_B T - \frac{1}{6} \int d\mathbf{r}_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \rho_{12} \frac{\partial \bar{\Phi}_2(r_{12}, \omega_1, \omega_2)}{\partial r_{12}} \times \rho_2(r_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (3.11)$$

Prawa strona (3.11) nie zależy od wyboru C_{12} .

3.2. Reguły sum i napięcie powierzchniowe

Rozważmy układ w którym niejednorodności gęstości występują tylko wzdłuż osi z . Ze względu na jednoosiową symetrię obrotową i symetrię zwierciadlaną względem płaszczyzn równoległych do z , tensor napięć $\underline{\underline{P}}(z)$ ma tylko dwie niezależne składowe: transwersalną $p_T(z)$ i normalną $p_N(z)$, i równa się

$$\underline{\underline{P}}(z) = p_T(z) (\hat{e}_x \otimes \hat{e}_x + \hat{e}_y \otimes \hat{e}_y) + p_N(z) \hat{e}_z \otimes \hat{e}_z, \quad (3.12)$$

gdzie $\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$ są wektorami odpowiednio wzdłuż osi x, y, z .

Równanie hydrostatyki (3.9) upraszcza się do postaci:

$$\frac{dp_N(z)}{dz} = - \int d\omega \rho^{eq}(z, \omega) \frac{\partial V_{ext}(z, \omega)}{\partial z} \quad (3.13)$$

Całkując (3.14) od punktu z_0 do nieskończoności otrzymujemy równanie wiążące ciśnienie $p = p_N(\infty)$ z profilem gęstości

$$p = p_N(z_0) - \int_{z_0}^{\infty} dz \int d\omega \rho^{eq}(z, \omega) \frac{\partial V_{ext}(z, \omega)}{\partial z} \quad (3.14)$$

Zbadajmy (3.14) w układzie twardych cząstek przy twardej ścianie umieszczonej w $z = z_0 = 0$.

Potencjał zewnętrzny ściany wyraża się wzorem

$$V_{ext}(z, \omega) = \begin{cases} +\infty & z < Z_m(\omega) \\ 0 & z > Z_m(\omega) \end{cases} \quad (3.15)$$

gdzie $z_m(\omega)$ jest minimalną odległością na jaką twarda cząstka o orientacji ω może zbliżyć się do twardej ściany.

Ponieważ funkcja

$$n(z, \omega) = \rho^{eq}(z, \omega) \exp\{\beta V_{ext}(z, \omega)\} \quad (3.16)$$

jest ciągła w punkcie $z=z_m(\omega)$,

$$e^{-\beta V_{ext}(z, \omega)} \frac{\partial V_{ext}(z, \omega)}{\partial z} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial z} e^{-\beta V_{ext}(z, \omega)} = -\frac{1}{\beta} \delta(z - z_m(\omega)), \quad (3.17)$$

a $p_N(0)=0$, więc ciśnienie p w równaniu (3.14) wyraża się wzorem /31/

$$p = k_B T \int d\omega n(z_m(\omega), \omega) \quad (3.18)$$

Powyższa reguła sum nie była dotąd podana. Dla twardych kul o średnicy σ redukuje się ona do znanego wyniku /32/:

$$p = k_B T n\left(\frac{\sigma}{2}\right) \quad (3.19)$$

wiążącego ciśnienie w układzie z gęstością kul na ścianie.

W układzie z powierzchnią, wielki potencjał termodynamiczny Ω (2.18) rozkłada się na sumę dwóch części: powierzchniowej Ω_s i objętościowej $\Omega_b = -pV$,

$$\Omega = \Omega_s - pV. \quad (3.20)$$

Jeżeli zwiększymy rozmiary liniowe układu w kierunku wektora \hat{e} leżącego w płaszczyźnie xy o czynnik λ to zmiana $\Omega, \Delta\Omega$, jest równa pracy wykonanej nad układem.

$$\Delta\Omega = -\lambda A \int \hat{e}^T P(z) \hat{e} dz = -\lambda A \int p_T(z) dz, \quad (3.21)$$

gdzie A jest polem powierzchni. Korzystając z ekstensywności Ω otrzymujemy że

$$\Omega = -A \int p_T(z) dz. \quad (3.22)$$

Łącząc (3.14), (3.20) i (3.22) dostajemy wzór na Ω_S ,

$$\frac{\Omega_S}{A} = \int dz [p_N(z) - p_T(z)] - \int dz \int d\omega z \rho^{eq}(z, \omega) \times \frac{\partial V_{ext}(z, \omega)}{\partial z}, \quad (3.23)$$

który dla twardej ściany redukuje się do następującej reguły sum /31/

$$\frac{\Omega_S}{A} = \int_0^\infty dz [p_N(z) - p_T(z)] + k_B T \int d\omega z_m(\omega) n(z_m(\omega), \omega) \quad (3.24)$$

Pierwszy wyraz we wzorze (3.23) będący wkładem do energii powierzchniowej pochodzącym z oddziaływań międzycząsteczkowych jest napięciem powierzchniowym,

$$\gamma = \int dz [p_N(z) - p_T(z)]. \quad (3.25)$$

Korzystając ze wzorów (3.9) - (3.10) można zapisać $p_N(z)$ i $p_T(z)$ w następującej postaci /30/:

$$p_N(z) = k_B T \rho(z) - \frac{1}{2} \int d\tilde{r}_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 z_{12} \frac{\partial \Phi_2(\tilde{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)}{\partial z_{12}} \times \int_0^1 dd \rho_2(z - dz_{12}, \tilde{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (3.26)$$

$$p_T(z) = k_B T \rho(z) - \frac{1}{4} \int d\tilde{r}_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \left[x_{12} \frac{\partial \Phi_2(\tilde{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)}{\partial x_{12}} + y_{12} \frac{\partial \Phi_2(\tilde{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)}{\partial y_{12}} \right] \int_0^1 dd \rho_2(z - dz_{12}, \tilde{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (3.27)$$

przy założeniu liniowego konturu C_{12} tj $\underline{l} = -\underline{d} \underline{r}_{12} + \underline{r}_1$, $0 \leq d \leq 1$
 Napięcie powierzchniowe γ jako wielkość mierzalna nie zależy
 od wyboru C_{12} i jest równa /30/

$$\gamma = \frac{1}{4} \int dz \int d\underline{r}_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \rho_2(z, \underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \left[x_{12} \frac{\partial}{\partial x_{12}} + \right. \\ \left. + y_{12} \frac{\partial}{\partial y_{12}} - 2z_{12} \frac{\partial}{\partial z_{12}} \right] \bar{\Phi}_2(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad (3.28)$$

Wzór (3.28) jest rozszerzeniem wzoru Kirkwooda-Buffa /33/ na
 przypadek cząstek anizotropowych. Aby stosować wzór (3.28)
 musimy znać ρ_2 dla układu niejednorodnego. W praktyce jeżeli
 znamy przybliżony funkcjonał Ω_V (2.20), to rozwiązanie
 równania (2.21) na $\rho^{eq}(\underline{z}, \omega)$ pozwala nam obliczyć Ω_S a tym samym
 γ bezpośrednio ze wzoru (3.20). Ze wzorów (2.11) i (2.18) wy-
 nika po krótkim rachunku równość

$$\frac{\delta \Omega}{\delta(\mu - V_{ext}(\underline{z}, \omega))} = -\rho^{eq}(\underline{z}, \omega) \quad (3.29)$$

Całkując (3.29) po całej przestrzeni dostajemy związek

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -A \int dz \int d\omega \rho^{eq}(\underline{z}, \omega), \quad (3.30)$$

który dodajemy stronami do równania

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial \mu} \right)_{T, V} = pV. \quad (3.31)$$

W wyniku otrzymujemy /patrz (3.20)/ następującą regułę sum

$$\left(\frac{\partial \Omega_S / A}{\partial \mu} \right)_{T, V} = - \int dz \left\{ \int d\omega \rho^{eq}(\underline{z}, \omega) - p \right\}, \quad (3.32)$$

która dla twardej ściany wiąże adsorpcję, Γ ,

$$\Gamma \equiv \int_0^\infty dz \left\{ \int d\omega \rho^{eq}(\underline{z}, \omega) - p \right\} \quad (3.33)$$

z Ω_S zgodnie z równaniem adsorpcji Gibbsa /28/.

4. TEORIE PRZYBLIŻONE

Typowa gęstość substancji ciekłokrystalicznej złożonej z cząstek o objętości v_0 jest rzędu v_0^{-1} ; jest więc zbliżona do gęstości maksymalnego upakowania. Przy tak dużych gęstościach istotną rolę w określeniu struktury faz ciekłokrystalicznych odgrywa krótkozasięgowy i anizotropowy potencjał odpychający /34/. Potencjał ten możemy modelować twardym rdzeniem.

4.1. Model potencjału oddziaływania i objętość wykluczona

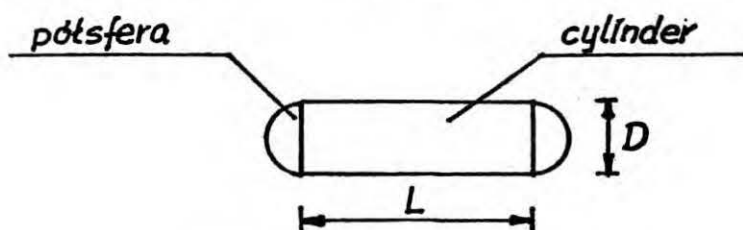
Zakładamy, że układ składa się z twardych wydłużonych cząstek o symetrii cylindrycznej. Potencjał oddziaływania pary cząstek wyraża się wzorem

$$\Phi_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} \infty & \text{cząstki przenikają się} \\ 0 & \text{"- nie przenikają się.} \end{cases} \quad (4.1)$$

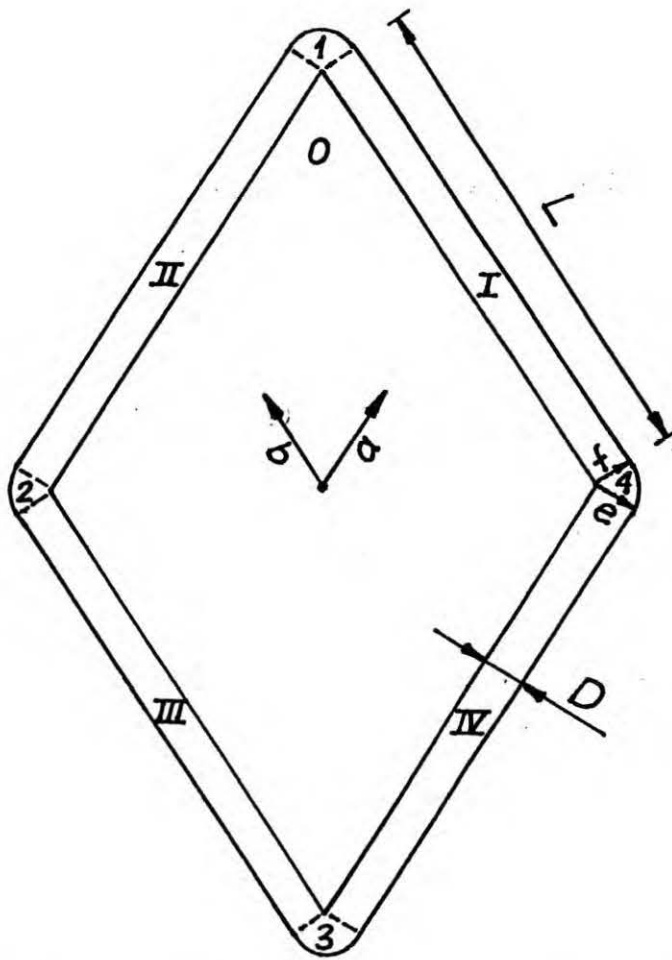
Wówczas funkcja Mayera f_2 (2.14) równa się odpowiednio -1 i 0. Onsager /35/ wprowadził objętość wykluczoną $V_0(\omega_1, \omega_2)$,

$$-V_0(\omega_1, \omega_2) = \int d\underline{r}_{12} f_2(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (4.2)$$

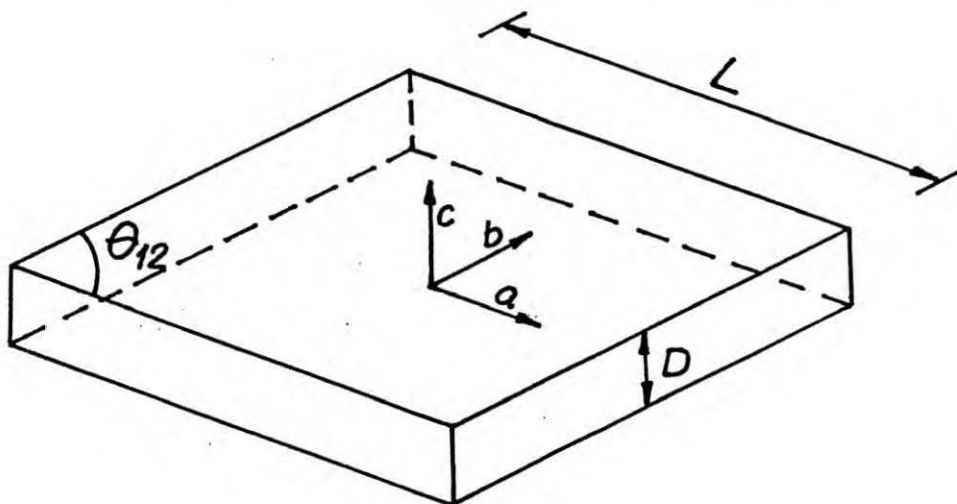
którą oblicza się przez całkowanie po położeniach /środków mas/ cząstek przy ustalonych orientacjach ω_1, ω_2 . Obszar \underline{r}_{12} taki że $f_2 \neq 0$, przy ustalonych orientacjach obu cząstek, tworzy pewną bryłę, zwaną bryłą wykluczonej objętości. Rys (4.1), (4.2) i (4.3) pokazuje sferocylinder i bryłę wykluczonej objętości określoną przez Onsagera dla pary sferocylindrów.



rys. (4.1) sferocylinder



rys. (4.2) rzut bryły wykluczonej objętości, dla pary sferocylindrów, na płaszczyznę podstawy



rys. (4.3) graniastosłup prostokątny o podstawie rombowej /część O na rys. (4.2)/

Bryłą tą jest graniastosłup prostokątny o podstawie rombowej /rys.(4.3)/ otoczony połówkami cylindrów /I-IV/ i wycinkami kul /1-4/ o promieniach $D/2$ /rys.4.2/. Kąt rozwarcia rombu, θ_{12} , jest kątem pomiędzy osiami symetrii cząstek. Za pomocą wektorów $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}, \underline{e}$ i \underline{f} można sparametryzować całą bryłę wykluczonej objętości metodą zaproponowaną przez A. Poniewierskiego /36/. Jeśli $\hat{\omega}_1$ i $\hat{\omega}_2$ oznaczają wersory osi symetrii cząstek to

$$\underline{a} = \frac{1}{2} L \hat{\omega}_1 \quad (4.3)$$

$$\underline{b} = \frac{1}{2} L \hat{\omega}_2 \quad (4.4)$$

$$\underline{c} = D (\hat{\omega}_1 \times \hat{\omega}_2) / |\hat{\omega}_1 \times \hat{\omega}_2| \quad (4.5)$$

$$\underline{e} = D \hat{\omega}_1 \times (\hat{\omega}_1 \times \hat{\omega}_2) / |\hat{\omega}_1 \times (\hat{\omega}_1 \times \hat{\omega}_2)| \quad (4.6)$$

$$\underline{f} = D \hat{\omega}_2 \times (\hat{\omega}_1 \times \hat{\omega}_2) / |\hat{\omega}_2 \times (\hat{\omega}_1 \times \hat{\omega}_2)| \quad (4.7)$$

Wektor \underline{r} zawarty wewnątrz bryły wykluczonej objętości można zapisać w następującej postaci:

$$0 : \underline{r} = s\underline{a} + t\underline{b} + r\underline{c}, \quad -1 \leq s, t, r \leq 1 \quad (4.8)$$

$$\text{I} : \underline{r} = \underline{a} + s\underline{b} + t(\underline{c} \cos\varphi + \underline{f} \sin\varphi), \quad -1 \leq s, t \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq \pi \quad (4.9)$$

$$\text{II} : \underline{r} = \underline{b} + s\underline{a} - t(\underline{c} \cos\varphi + \underline{e} \sin\varphi) \quad (4.10)$$

$$\text{III} : \underline{r} = -\underline{a} + s\underline{b} - t(\underline{c} \cos\varphi + \underline{f} \sin\varphi) \quad (4.11)$$

$$\text{IV} : \underline{r} = -\underline{b} + s\underline{a} + t(\underline{c} \cos\varphi + \underline{e} \sin\varphi) \quad (4.12)$$

$$1: \underline{r} = \underline{a} + \underline{b} + t (\underline{f} \sin\theta \cos\varphi + \frac{2D}{L} \underline{b} \sin\theta \sin\varphi + \underline{c} \cos\theta) , \quad 0 \leq t \leq 1 , \quad 0 \leq \theta \leq \pi , \quad 0 \leq \varphi \leq \pi - \theta_{12} \quad (4.13)$$

$$2: \underline{r} = -\underline{a} + \underline{b} + t (-\underline{e} \sin\theta \cos\varphi - \frac{2D}{L} \underline{a} \sin\theta \sin\varphi + \underline{c} \cos\theta) , \quad (4.14)$$

$$3: \underline{r} = -\underline{a} - \underline{b} + t (-\underline{f} \sin\theta \cos\varphi - \frac{2D}{L} \underline{b} \sin\theta \sin\varphi + \underline{c} \cos\theta) , \quad (4.15)$$

$$4: \underline{r} = \underline{a} - \underline{b} + t (\underline{e} \sin\theta \cos\varphi + \frac{2D}{L} \underline{a} \sin\theta \sin\varphi + \underline{c} \cos\theta) . \quad (4.16)$$

Za Onsagerem dostajemy że

$$V_0(\omega_1, \omega_2) = 8v_0 + 2L^2D |\sin\theta_{12}| , \quad (4.17)$$

gdzie $v_0 = \frac{4}{3} \pi \frac{D}{2} + \pi \frac{LD^2}{2}$ jest objętością sferocylindra. Tak określona funkcja $f_2(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2)$ zostanie wykorzystana w rozdziale 5 i 6.

Z rysunku (4.2) wynika, że gdy $\theta_{12} = 0$ /cząstki są równoległe/ to bryła wykluczonej objętości redukuje się do sferocylindra o długości $2L$ i średnicy $2D$.

Istnieje również inny sposób opisu funkcji f_2 . Zauważmy że

$$f_2(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) = -\Theta(\sigma(\hat{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) - |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) \quad (4.18)$$

gdzie Θ jest funkcją skoku Heaviside'a, a $\sigma(\hat{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$ jest odległością najmniejszego zbliżenia dwóch cząstek.

Aby obliczyć $\sigma(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$ wystarczy sparametryzować powierzchnię bryły wykluczonej objętości, ponieważ z definicji $\sigma(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$ jest równa odległości od środka bryły do jej powierzchni.

4.2. Przybliżenie niskogęstościowe Onsagera i jego uogólnienie

W 1949 roku L. Onsager wykazał, że w układzie twardych sferocylindrów następuje przejście fazowe I-N /35/. Praca Onsagera oparta była na następujących założeniach:

/i/ cząstki oddziałują tylko potencjałem twardego rdzenia

/ii/ układ ma małą gęstość, $\rho v_0 \ll 1$

/iii/ cząstki są długie $L \gg D$.

Wyrażenie $\rho f(\omega) \Delta\omega$ określa gęstość cząstek o określonej orientacji zawartej w kącie bryłowym $\Delta\omega$ wokół ω . Onsager potraktował więc układ jako płyn wieloskładnikowy w którym dany składnik odpowiada określonej orientacji cząstek. Korzystając z założenia /ii/ oraz z rozwinięć wirialnych dla układów wieloskładnikowych otrzymujemy w granicy $\Delta\omega \rightarrow 0$ następującą postać energii swobodnej /35/:

$$\frac{\mathcal{F}}{Nk_B T} = \int d\omega f(\omega) \left\{ \ln \Lambda^3 \rho f(\omega) - 1 \right\} + \frac{\rho}{2} \int d\omega_1 d\omega_2 V_0(\omega_1, \omega_2) \times f(\omega_1) f(\omega_2) + O(\rho^2) \quad (4.19)$$

Pierwszy człon w równaniu (4.19) opisuje entropię rotacyjną wziętą z przeciwnym znakiem; jest ona największa dla rozkładu izotropowego $f(\omega) = 1/4\pi$. Z kolei drugi człon jest entropią translacyjną wziętą z przeciwnym znakiem; jest ona największa gdy cząstki są równoległe /patrz (4.17)/, ponieważ wówczas przestrzeń dostępna dla cząstek jest największa. Minimalizując \mathcal{F} względem $f(\omega)$ otrzymujemy nieliniowe równanie na $f(\omega)$, które ma dwa rozwiązania: izotropowe i anizotropowe. To równanie można rozwią-

zać rozwijając $f(\omega)$ w szereg wielomianów Legendre'a /37/:

$$f(\omega) = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \sum_{l=2,4,\dots} a_l P_l(\cos\theta) \right) \quad (4.20)$$

Dla rozwiązania anizotropowego otrzymujemy $a_1 \neq 0$. Przyrównując ciśnienia, $p = \rho^2 \frac{\partial F/N}{\partial \rho}$ oraz potencjały chemiczne, $\mu = \frac{P}{\rho} + \frac{F}{N}$ obu faz otrzymujemy gęstości fazy izotropowej i nematycznej, ρ_I , ρ_N , oraz nematyczny parametr porządku Q we współistnieniu:

$$\frac{2 \rho_N L^2 D}{V_0} = 10.6, \quad \frac{\rho_N}{\rho_I} = 1.26, \quad \frac{2(\rho_N - \rho_I)}{(\rho_N + \rho_I)} = 0.264, \quad (4.21)$$

$$Q = 0.784.$$

W granicy $L \rightarrow \infty$ gęstości ρ_I, ρ_N dążą do zera, wydaje się więc, że obcięcie rozwinięcia wirialnego na drugim wyrazie jest poprawne w tej granicy. Granicę $\rho V_0 \rightarrow 0, \frac{L}{D} \rightarrow \infty, \rho V_0 \frac{L}{D} = \text{const}$ będziemy nazywać granicą Onsagera. Model Onsagera uogólnimy na przypadek układów niejednorodnych /18,19/. Z równości (2.14) oraz (2.36) otrzymujemy że $c_2 = f_2$ w przybliżeniu niskogęstościowym. Wstawiając to wyrażenie do wzoru (2.43) i kładąc $\rho^{(0)} = 0$ otrzymujemy niskogęstościową postać funkcjonału energii swobodnej dla układu niejednorodnego i anizotropowego:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho(\underline{r}, \omega)] = & \int d\underline{r}_1 d\omega \rho(\underline{r}_1, \omega) \{ \ln \Lambda^3 \rho(\underline{r}_1, \omega) - 1 \} - \\ & - \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 d\omega_1 d\underline{r}_2 d\omega_2 \rho(\underline{r}_1, \omega_1) \rho(\underline{r}_2, \omega_2) f_2(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2), \end{aligned} \quad (4.22)$$

która dla $\rho(\underline{r}, \omega) = \rho f(\omega)$ redukuje się do wzoru Onsagera.

Przybliżenie Onsagera jest niewystarczające do opisu gęstych układów ciekłokrystalicznych. Zostało pokazane w szczególności, że w ramach tego przybliżenia nie otrzymujemy przejścia fazo-

wego N-SmA /19,24/. Niemniej model Onsagera dostarcza wskazówek potrzebnych do sformułowania teorii gęstych układów. Daje ścisły opis przejścia fazowego N-I w granicy $L^2 D \rho = \text{const}$, $L/D \rightarrow \infty$.

4.3. Teoria SDA niejednorodnego płynu twardych kul

Najprostsza teoria mikroskopowa, którą stosuje się w opisie niejednorodnych płynów prostych, to model GvDW /generalized van der Waals/ /38/. W tej teorii \mathcal{F}^{ex} (2.43) jest sumą wkładów pochodzących od długozasięgowych sił przyciągających i krótkozasięgowych sił odpychających. Gęstość funkcjonału energii swobodnej (2.44) związanej tylko z siłami odpychającymi przybliża się równaniem

$$\Delta\Psi(\underline{x}; [\rho(\underline{x})]) = \Delta\Psi_{\text{hom}}(\rho(\underline{x})) \quad (4.23)$$

gdzie $\Delta\Psi_{\text{hom}}$ jest gęstością energii swobodnej jednorodnego płynu twardych kul i funkcją lokalnej gęstości $\rho(\underline{x})$. Przybliżenie to jest słuszne jeśli skala przestrzennych zmian gęstości jest dużo większa niż skala krótkozasięgowych korelacji w układzie. Tak jest np. w zjawiskach zwilżania /39-48/, kondensacji /28,38,49,50/ i nukleacji /49,50/. Istnieje jednak wiele sytuacji, kiedy powyższe założenie nie jest prawdziwe np. w układzie twardych kul przy twardej ścianie lub w przejściu fazowym ciec-ciało stałe, a więc wtedy gdy krótkozasięgowe korelacje prowadzą do pojawienia się silnych niejednorodności na obszarach rzędu rozmiarów twardej kuli. Tego typu zjawiska są badane w ramach teorii SDA /51-62/. Poniżej omówimy jedną z wersji SDA zaproponowaną przez Tarazonę i Evansa /51-53/ oraz Curtina i Ashcrofta /55-59/.

W SDA zakłada się, że $\Delta\Psi$ /równ. (2.44)/ może być przybliżona przez $\Delta\Psi_{\text{hom}}$ dla układu jednorodnego o odpowiednio jednak

dobranej, chwilowo nieznannej gęstości $\bar{\rho}(r)$ tj.

$$\Delta\Psi(r; [\rho(r)]) = \Delta\Psi(\bar{\rho}(r)). \quad (4.24)$$

$\Delta\Psi_{\text{hom}}$ jest już zwykłą funkcją $\bar{\rho}(r)$. Efektywna gęstość $\bar{\rho}(r)$ jest z kolei funkcjonalem $\rho(r)$. Ponieważ dla twardych kul $\Delta\Psi_{\text{hom}}$ jest jednoznaczna funkcją gęstości gwarantuje to ścisłość (4.24) przy odpowiednim wyborze funkcjonalnej zależności $\bar{\rho}(r)$ od $\rho(r)$ tzn. $\bar{\rho}(r) = \Delta\Psi_{\text{hom}}^{-1}(\Delta\Psi(r; [\rho(r)]))$. W praktyce musimy podać przybliżony sposób obliczania $\bar{\rho}(r)$. Zakładamy, że

$$\bar{\rho}(r) = \int w(r-r'; \bar{\rho}(r)) \rho(r') dr'. \quad (4.25)$$

Waga w jest funkcją $\bar{\rho}(r)$ i ma zasięg bezpośredniej funkcji korelacji c_2 /patrz równ. (2.43/, a więc szybko dąży do zera dla $|r-r'| > \sigma$ / σ -średnica twardej kuli/. Zasięg w odzwierciedla skalę nielokalności $\Delta\Psi(r; [\rho(r)])$ /patrz § 2.4/. Funkcja w musi spełniać warunek normalizacji,

$$\int dr' w(r-r'; \bar{\rho}(r)) = 1,$$

ponieważ w układzie jednorodnym $\rho = \bar{\rho}$. Efektywna gęstość zmienia się wolno w przestrzeni /58/ i nie przekracza nigdy gęstości maksymalnego upakowania w przeciwieństwie do lokalnej gęstości $\rho(r)$ /57/.

Aby w pełni określić \mathcal{F}^{ex} musimy znać wagę w oraz $\Delta\Psi_{\text{hom}}$. Obie funkcje możemy powiązać z c_2 dla układu jednorodnego. $\Delta\Psi_{\text{hom}}$ łatwo odtworzyć korzystając z relacji (2.37) dla twardych kul, a równanie na w otrzymamy ze związku (2.32) /55/. Łatwo sprawdzić, że dla układu jednorodnego o gęstości ρ otrzymujemy

$$c_2(r_2 - r_1; \rho) = -2\beta \Delta\Psi'_{\text{hom}}(\rho) w(r_2 - r_1; \rho) - \beta \rho \Delta\Psi''_{\text{hom}}(\rho) \int dr'' w(r'' - r_2; \rho) w(r'' - r_1; \rho) - \beta \rho \Delta\Psi'_{\text{hom}}(\rho) \int dr'' \left\{ w(r_1 - r''; \rho) \frac{\partial w(r_2 - r''; \rho)}{\partial \rho} + w(r_2 - r''; \rho) \frac{\partial w(r_1 - r''; \rho)}{\partial \rho} \right\}, \quad (4.26)$$

$\Delta\Psi'_{\text{hom}}$ i $\Delta\Psi''_{\text{hom}}$ oznaczają pochodne względem ρ . Równanie to określa $w(\underline{r}-\underline{r}';\rho)$ jako funkcję $\underline{r}-\underline{r}'$ i jako funkcję ρ . W układzie niejednorodnym podstawiamy w miejsce $\rho, \rho(\underline{r})$ i to w pełni definiuje $w(\underline{r}-\underline{r}';\rho(\underline{r}))$. Własności jednorodnego płynu twardych kul niezbędne dla SDA są już dobrze poznane /58,61,63/ i obok takich wielkości jak c_2 można znaleźć nawet wielocząstkowe funkcje korelacji /64,65/. Przy badaniu układu ciekłokrystalicznego trudności pojawiają się już przy badaniu własności płynu jednorodnego.

4.4. Teoria SDA niejednorodnych układów złożonych z twardych anizotropowych cząstek

Sytuacja jest znacznie bardziej skomplikowana przy konstruowaniu teorii niejednorodnych układów złożonych z twardych anizotropowych cząstek, ponieważ nawet własności fazy izotropowej są słabo poznane. W szczególności nie znamy ani $\Delta\Psi_{\text{hom}}$, ani $c_2(\underline{r}_1-\underline{r}_2, \omega_1, \omega_2)$ dla jednorodnej fazy ciekłokrystalicznej. Dlatego też chociaż SDA dla twardych kul dostarcza nam wskazówek, jak budować \mathcal{F}^{ex} to jednak nie będziemy mogli skorzystać z przepisu na obliczanie $\Delta\Psi_{\text{hom}}$ / z równ. (2.37) / i w / z równ. (4.26) /.

Wychodząc z równań

$$\mathcal{F}[\rho(\underline{r}, \omega)] = \mathcal{F}_{\text{id}}[\rho(\underline{r}, \omega)] + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\underline{r}, \omega)], \quad (4.27)$$

$$\mathcal{F}_{\text{id}}[\rho(\underline{r}, \omega)] = k_{\text{B}}T \int d\underline{r} d\omega \rho(\underline{r}, \omega) \{ \ln \Lambda^3 \rho(\underline{r}, \omega) - 1 \}, \quad (4.28)$$

przyjmujemy wyrażenie typu SDA na \mathcal{F}^{ex}

$$\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho(\underline{r}, \omega)] = \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) \Delta\Psi_{\text{ref}}(\rho(\underline{r})), \quad (4.29)$$

gdzie $\Delta \Psi_{\text{ref}}$ jest gęstością energii swobodnej jednorodnego płynu anizotropowego z pewną orientacyjną funkcją rozkładu $f_{\text{ref}}(\omega)$. W pracy rozważymy dwa przypadki:

$$\begin{aligned} \text{i/ } f_{\text{ref}} &= 1/4\pi, \\ \text{ii/ } f_{\text{ref}} &= \frac{1}{2\pi} \{ \delta(\hat{n}\hat{\omega}-1) + \delta(\hat{n}\hat{\omega}+1) \}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Z równania (4.29) wynika, że cała zależność \mathcal{F}^{ex} od orientacyjnej funkcji rozkładu $f(\underline{r}, \omega)$ zawarta jest w gęstości $\bar{\rho}(\underline{r})$.

Z analizy modelu Onsagera /patrz komentarz do wzoru (4.19) wynika, że im bardziej anizotropowa jest orientacyjna funkcja rozkładu $f(\underline{r}, \omega)$ tym "słabiej" cząstka w punkcie \underline{r} odczuwa obecność innych cząstek. Wskutek tego \mathcal{F}^{ex} , jako część energii swobodnej wynikającej z oddziaływań, ulega zmniejszeniu przy zwiększaniu anizotropii. Fakt ten można uwzględnić poprzez $\bar{\rho}(\underline{r})$ tzn. zależność $\bar{\rho}(\underline{r})$ od $f(\underline{r}, \omega)$ musi być taka aby $\bar{\rho}(\underline{r})$ malała przy wzroście anizotropii $f(\underline{r}, \omega)$. Załóżmy przez analogię do uogólnionego modelu Onsagera (4.21), że

$$\bar{\rho}(\underline{r}_1) = \int d\underline{r}_2 d\omega_1 d\omega_2 w(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) f(\underline{r}_2, \omega_1) \rho(\underline{r}_2) f(\underline{r}_2, \omega_2), \quad (4.31)$$

gdzie w jest funkcją wagową. Powinna ona spełniać warunek unormowania

$$\int d\underline{r} d\omega_1 d\omega_2 w(\underline{r}, \omega_1, \omega_2) f_{\text{ref}}(\omega_1) f_{\text{ref}}(\omega_2) = 1, \quad (4.32)$$

ponieważ w granicy $f(\underline{r}, \omega) \rightarrow f_{\text{ref}}(\omega)$ $\rho = \bar{\rho}$. Z analizy SDA dla twardych kul oraz ze wzoru (2.43) wiemy, że waga w powinna mieć zasięg potencjału. Najprostsza funkcja spełniająca powyższy warunek oraz równość (4.32) ma następującą postać:

$$w(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) = - \frac{f_2(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2)}{2 \cdot B_2^{\text{ref}}}, \quad (4.33)$$

gdzie B_2^{ref} jest drugim współczynnikiem wirialnym płynu jednorodnego,

$$B_2^{\text{ref}} = -\frac{1}{2} \int d\tilde{r}_1 d\omega_1 d\omega_2 f_2(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \omega_1, \omega_2) f_{\text{ref}}(\omega_1) f_{\text{ref}}(\omega_2). \quad (4.34)$$

Na koniec zakładamy $\Delta\Psi_{\text{ref}}$ w postaci

$$\Delta\Psi_{\text{ref}}(\rho) = B_2^{\text{ref}} \rho + (\Delta\Psi^{\text{CS}}(\eta) - 4\eta), \quad (4.35)$$

gdzie $\eta = \rho v_0$ / v_0 -objętość cząstki/; $\Delta\Psi^{\text{CS}} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2}$ jest gęstością energii swobodnej Carnahama-Starlinga /66/. $\Delta\Psi_{\text{ref}}$ zostało tak dobrane aby w granicy $L/D \rightarrow 0$ odtwarzać energię swobodną twardych kul a w granicy $\rho v_0 \rightarrow 0$ model Onsagera. Skądinąd wiadomo /67/ że równanie stanu Carnahama-Starlinga dość dobrze opisuje izotropowy układ krótkich sferocylindrów. Jak później pokażemy w granicy Onsagera, SDA redukuje się do modelu Onsagera, zaś w granicy $L/D \rightarrow 0$ odtwarzamy najprostszą wersję SDA, dla płynu twardych kul, w której waga w , dana wzorem /51,52/

$$\lim_{L/D \rightarrow 0} w(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{3 \Theta(D - |\tilde{r}_{12}|)}{4 \pi D^3} \quad (4.36)$$

nie zależy od gęstości. Rola jaką układ jednorodny odgrywa w teorii SDA dla cząstek anizotropowych jest taka sama jak dla twardych kul. Energia swobodna związana z niejednorodnościami jest zawsze obliczana względem energii swobodnej układu jednorodnego. We wzorze (4.30) przypadek /ii/ pojawi się wtedy, gdy będziemy badali niejednorodny układ idealnie uporządkowanych cząstek. Rolę fazy izotropowej przejmie wtedy idealnie uporządkowana jednorodna faza nematyczna.

Korzystając ze wzoru (2.32) policzmy c_2 w tej teorii:

$$\begin{aligned}
 -k_B T c_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) &= \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r}_1)) \cdot \frac{\delta \bar{\rho}(\underline{r}_1)}{\delta \rho(\underline{r}_2, \omega_2)} + \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r}_2)) \times \\
 &\times \frac{\delta \bar{\rho}(\underline{r}_2)}{\delta \rho(\underline{r}_1, \omega_1)} + \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) \Delta \Psi''_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r})) \frac{\delta \bar{\rho}(\underline{r})}{\delta \rho(\underline{r}_1, \omega_1)} \frac{\delta \bar{\rho}(\underline{r})}{\delta \rho(\underline{r}_2, \omega_2)} + \\
 &+ \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r})) \frac{\delta^2 \bar{\rho}(\underline{r})}{\delta \rho(\underline{r}_1, \omega_1) \delta \rho(\underline{r}_2, \omega_2)}, \quad (4.37)
 \end{aligned}$$

gdzie $\Delta \Psi'_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r}))$, $\Delta \Psi''_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r}))$ oznaczają pochodne cząstkowe $\Delta \Psi_{\text{ref}}$ względem $\bar{\rho}(\underline{r})$. Wprowadźmy funkcję pomocniczą

$$\bar{\rho}(\underline{r}_1, \omega_1) = \int d\underline{r}_2 d\omega_2 W(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) \rho(\underline{r}_2, \omega_2) \quad (4.38)$$

i skorzystajmy ze związku (4.31). Otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \bar{\rho}(\underline{r})}{\delta \rho(\underline{r}_1, \omega_1)} &= \frac{\delta(\underline{r}_1 - \underline{r})}{\rho(\underline{r})} \left\{ -\bar{\rho}(\underline{r}_1) + \bar{\rho}(\underline{r}_1, \omega_1) \right\} + \frac{1}{\rho(\underline{r})} \int d\omega \rho(\underline{r}, \omega) \times \\
 &\times W(\underline{r} - \underline{r}_1, \omega_1, \omega_2), \quad (4.39)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta^2 \bar{\rho}(\underline{r})}{\delta \rho(\underline{r}_1, \omega_1) \delta \rho(\underline{r}_2, \omega_2)} &= -\frac{\delta(\underline{r} - \underline{r}_1)}{\rho(\underline{r})} \frac{\delta \bar{\rho}(\underline{r}_1)}{\delta \rho(\underline{r}_2, \omega_2)} - \frac{\delta(\underline{r} - \underline{r}_2)}{\rho(\underline{r})} \frac{\delta \bar{\rho}(\underline{r}_2)}{\delta \rho(\underline{r}_1, \omega_1)} + \\
 &+ \left\{ \frac{\delta(\underline{r}_1 - \underline{r})}{\rho(\underline{r})} + \frac{\delta(\underline{r}_2 - \underline{r})}{\rho(\underline{r})} \right\} W(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2). \quad (4.40)
 \end{aligned}$$

Stąd

$$\begin{aligned}
 -k_B T c_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) &= \sum_{i=1,2} \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r}_i)) W(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) + \\
 &+ \Delta \Psi''_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r}_1)) \Delta \bar{\rho}(\underline{r}_1, \omega_1) \Delta \bar{\rho}(\underline{r}_2, \omega_2) \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) / \rho(\underline{r}_1) + \\
 &+ \sum_{i=1,2} \Delta \Psi''_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r}_i)) \cdot \Delta \bar{\rho}(\underline{r}_i, \omega_i) \int d\omega W(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_{3-i}, \omega) f(\underline{r}_i, \omega) + \\
 &+ \int d\underline{r} d\omega d\omega' \rho(\underline{r}) \Delta \Psi''_{\text{ref}}(\bar{\rho}(\underline{r})) W(\underline{r}_1 - \underline{r}, \omega_1, \omega) W(\underline{r}_2 - \underline{r}, \omega_2, \omega') \times \\
 &\times f(\underline{r}, \omega) f(\underline{r}, \omega'), \quad (4.41)
 \end{aligned}$$

gdzie $\Delta \bar{\rho}(x, \omega) = \bar{\rho}(x, \omega) - \bar{\rho}(x)$. W ten sposób w i $\Delta \Psi_{\text{ref}}$ określają c_2 . Łatwo sprawdzić, że równanie (2.37) wiążące $\Delta \Psi_{\text{ref}}$ i c_2 spełnione jest tożsamościowo.

Teoria SDA przedstawiona w tym paragrafie może być stosowana do badania układu cząstek o dowolnym kształcie. Cała informacja o tym jaki układ badany zawarta jest w dwóch wielkościach: v_0 i f_2 .

W następnym rozdziale zbadamy zjawiska powierzchniowe w fazie nematycznej w granicznym przypadku modelu Onsagera.

5. ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE W CIEKŁYCH KRYSZTAŁACH
ZASTOSOWANIE UOGÓLNIIONEGO MODELU ONSAGERA

W rozdziale tym zostaną przedstawione wyniki prac /68-70/.

5.1. Obszar międzyfazowy faza izotropowa - faza nematyczna

W uogólnionym modelu Onsagera (4.22) , (2.20) równanie na profil równowagowy (2.21) ma postać

$$\rho(\underline{r}_1, \omega_1) = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \exp\{-\beta V_{ext}(\underline{r}_1, \omega_1) + \int d\underline{r}_2 d\omega_2 f_2(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \rho(\underline{r}_2, \omega_2)\} \quad (5.1)$$

Bezpośrednie rozwiązywanie równania (5.1) jest zbyt skomplikowane i musimy odwołać się do przybliżeń. Jednocząsteczkową zredukowaną funkcję rozkładu odpowiadającą współistnieniu fazy izotropowej nematycznej przybliżamy w następujący sposób:

$$\rho(\underline{r}, \omega) = \begin{cases} \rho_I / 4\pi & z < 0, \\ \rho_N f(\hat{n} \cdot \hat{\omega}) & z > 0, \end{cases}$$

kładąc $V_{ext} = 0$. Jest to tzw. przybliżenie ostrej powierzchni /sharp interface approximation/. Lewą półprzestrzeń zajmuje faza izotropowa o stałej gęstości ρ_I , a prawą faza nematyczna o stałej gęstości ρ_N i orientacyjnej funkcji rozkładu $f(\hat{n} \cdot \hat{\omega}) = f(\omega)$ (4.20), przy czym zakładamy, że kierunek \hat{n} jest stały w półprzestrzeni $z > 0$. "Direktor" \hat{n} jest teraz traktowany jako zmienna od której zależy wielki potencjał termodynamiczny $\Omega = \Omega_V[\rho(\underline{r}, \omega)]$ (4.22), (2.20). Ponieważ żaden kierunek w płaszczyźnie xy nie jest wyróżniony Ω zależy jedynie od kąta jaki \hat{n} tworzy z normalną do powierzchni tzn. od kąta pochylenia θ_t /tilt angle/. Równowagowy kąt pochylenia θ_t^{eq} odpowiada minimum Ω . Objętościowa część wielkiego potencjału termodynamicznego Ω_b nie zależy od \hat{n} . Wynik ten jest ogólny. W naszym przypadku /wzór (4.19)/ wynika to z faktu, że objętość wykluczona $V_0(\omega_1, \omega_2)$ ma pełną symetrię rotacyjną. W nieobecności pól zewnętrznych powierzchniowa część wielkiego potencjału termodynamicznego na

jednostkę powierzchni jest równa napięciu powierzchniowemu, γ , $\gamma = \frac{\Omega_s}{A}$ (3.25). Stąd otrzymujemy, że równowagowy kąt θ_t^{eq} odpowiada minimum napięcia powierzchniowego $\gamma = (\Omega - \Omega_b)/A$ /patrz (3.20)/. Odejmując od wielkiego potencjału termodynamicznego Ω (4.22), (2.20) część objętościową Ω_b (4.19), (2.20) i korzystając z (5.2) otrzymujemy napięcie powierzchniowe faza nematyczna - faza izotropowa, γ_{N-I} ,

$$\begin{aligned} -\frac{\Omega - \Omega_b}{A} = \gamma_{N-I} = \frac{1}{2} k_B T \left\{ \int d\omega_1 d\omega_2 \left[-\left(\frac{\rho_I}{4\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^0 dz_1 \left(\int_{-\infty}^0 dz_2 V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2) - V_0(\omega_1, \omega_2) \right) - \rho_N^2 \int_0^{\infty} dz_1 \left(\int_0^{\infty} dz_2 V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2) - V_0(\omega_1, \omega_2) \right) f(\omega_1) f(\omega_2) \right] + 2 \rho_N \left(\frac{\rho_I}{4\pi}\right) \int_{-\infty}^0 dz_1 \int_0^{\infty} dz_2 V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2) f(\omega_1) \right\}, \quad (5.3) \end{aligned}$$

gdzie

$$V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2) = - \int d\tilde{r}_{12}^{\perp} f_2(\tilde{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (5.4)$$

\tilde{r}_{12}^{\perp} jest rzutem \tilde{r}_{12} na płaszczyznę prostopadłą do osi z.

Wszystkie całki występujące w (5.3) przekształcamy do postaci:

$$\int_0^{\infty} dz_1 \int_{z_1}^{\infty} dz_{12} V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2) = \int_0^{\infty} dz_{12} z_{12} V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2) \equiv V_1(\omega_1, \omega_2); \quad (5.5)$$

stąd otrzymujemy

$$\gamma_{N-I}(\hat{n}) = \gamma_1(\hat{n}) + \gamma_2(\hat{n}) + \gamma_3, \quad (5.6)$$

gdzie

$$\gamma_1(\hat{n})/k_B T = \frac{\rho_N \rho_I}{4\pi} \int d\omega_1 d\omega_2 V_1(\omega_1, \omega_2) f(\omega_1), \quad (5.7)$$

$$\gamma_2(\hat{n})/k_B T = - \frac{\rho_N^2}{2} \int d\omega_1 d\omega_2 V_1(\omega_1, \omega_2) f(\omega_1) f(\omega_2), \quad (5.8)$$

$$\gamma_3/k_B T = - \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_I}{4\pi}\right)^2 \int d\omega_1 d\omega_2 V_1(\omega_1, \omega_2). \quad (5.9)$$

Zarówno γ_1 jak i γ_2 zależą od \hat{n} , ponieważ $V_1(\omega_1, \omega_2)$ /dodatek A/ nie ma pełnej symetrii rotacyjnej. Fizyczna interpretacja

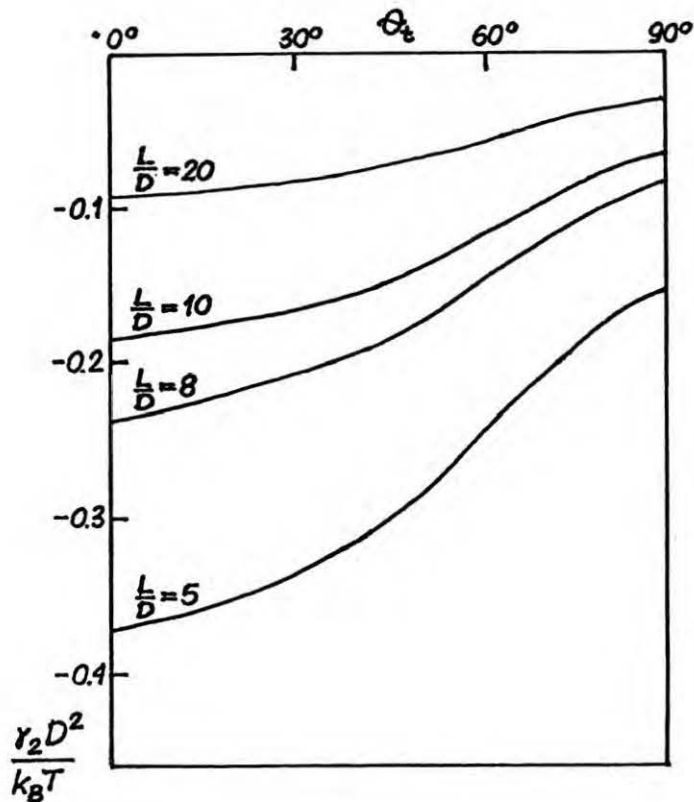
$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ jest następująca:

Cząsteczka ciekłego kryształu należąca do fazy nematycznej /lub izotropowej/ i znajdująca się w pobliżu powierzchni rozdziału faz $z=0$ ma mniej najbliższych sąsiadów należących do tej samej fazy w porównaniu z cząsteczką w objętości. Wzrost entropii translacyjnej związany z tym efektem opisują odpowiednio wyrazy $-\gamma_2$ i $-\gamma_3$. Ujemne wkłady γ_2 i γ_3 do napięcia powierzchniowego γ_{N-I} skompensowane są przez dodatni wkład γ_1 pochodzący z bezpośrednich oddziaływań cząsteczek należących do fazy izotropowej z cząsteczkami należącymi do fazy nematycznej. Napięcie powierzchniowe γ_{N-I} musi być dodatnie aby układ z powierzchnią był stabilny.

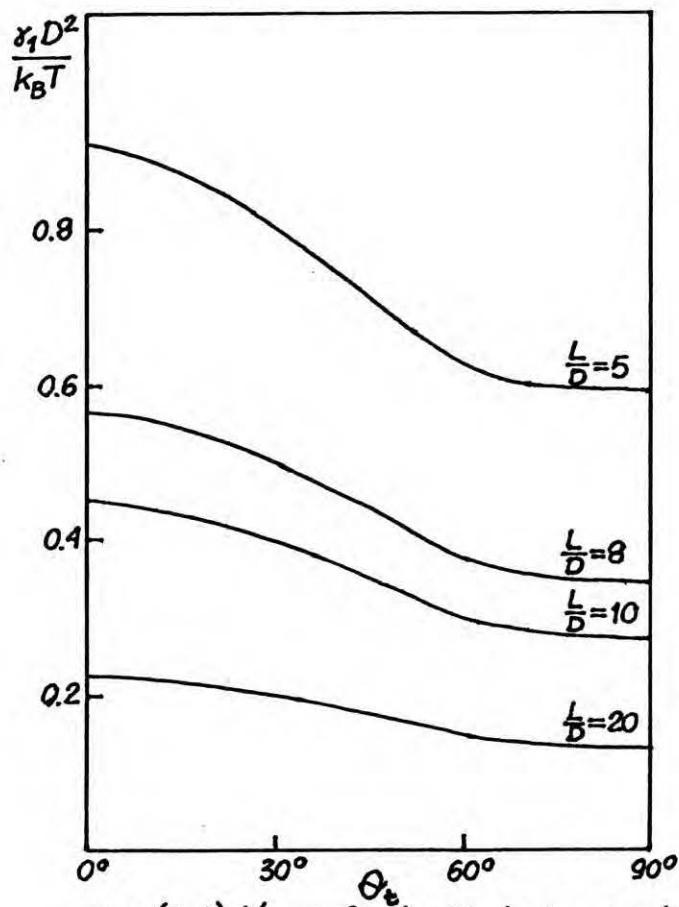
Obliczenia numeryczne zostały wykonane dla układu sferocylinderów o długości $L/D=5, 8, 10, 15, 20, 25, 100$. Gęstości ρ_N i ρ_I współistniejących faz (4.21) oraz $f(\omega)$ (4.20) zostały wzięte z pracy Lashera /37/. Całki wielokrotne policzone zostały metodą Monte Carlo.

Na wykresie (5.1) przedstawiamy γ_2 w funkcji θ_t . Funkcja γ_2 ma minimum dla $\theta_t = 0^\circ$ niezależnie od długości L/D /również dla $L/D=15, 25, 100$ /. Z kolei γ_1 /wykres (5.2)/ ma minimum dla $\theta_t = 90^\circ$. Wyniki te można wytłumaczyć w następujący sposób: Jeżeli tylko połowa przestrzeni jest wypełniona fazą nematyczną a druga połowa jest pusta to wydłużona cząsteczka, której środek masy znajduje się na powierzchni $z=0$ ma tym większą swobodę ruchu w porównaniu z cząsteczką w objętości im bardziej wystaje na drugą stronę. Dlatego γ_2 ma minimum dla ustawienia

prostopadłego cząsteczek względem powierzchni. Jeżeli pustą półprzestrzeń wypełnimy teraz fazą izotropową to cząsteczka fazy nematycznej na powierzchni zyska pewną liczbę sąsiadów z fazy izotropowej w porównaniu z cząsteczką w objętości. Zmniejszenie entropii translacyjnej tej cząsteczki /w porównaniu z cząsteczką w objętości/, związane z tym efektem i opisywane przez $-\gamma_1$, jest tym większe im bardziej cząsteczka wystaje na drugą stronę. Stąd γ_1 ma minimum dla ustawienia równoległego cząsteczek względem powierzchni.



rys.(5.1) γ_2 w funkcji kąta pochylenia

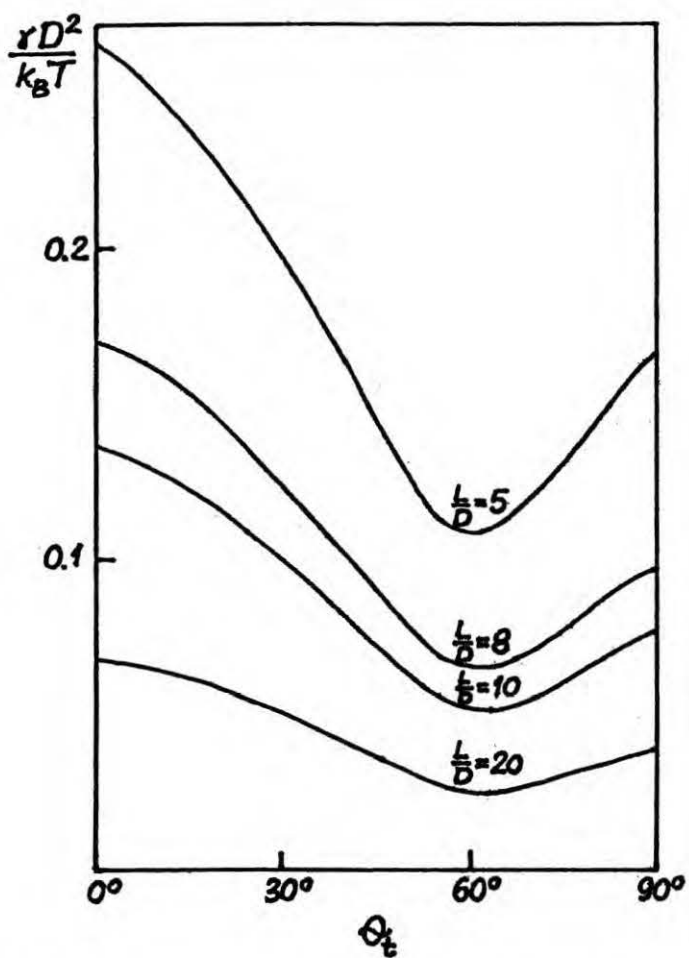


rys.(5.2) γ_1 w funkcji kąta pochylenia

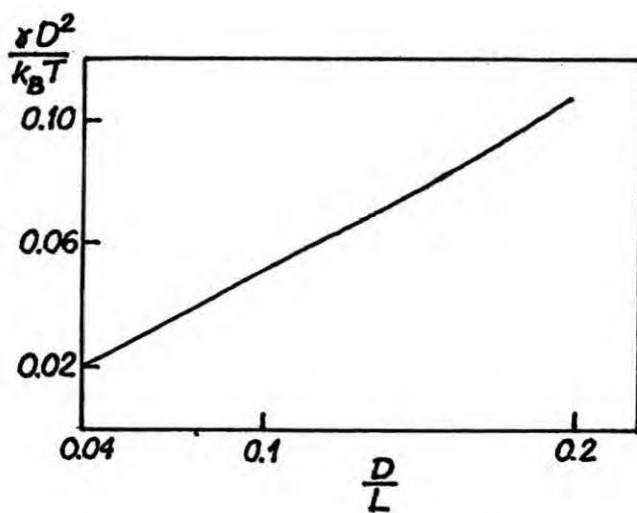
Przeciwnstawne tendencje /rys.(5.1) i (5.2)/ prowadzą do uporządkowania cząstek na powierzchni pod kątem $\theta_t^{eq} = 60^\circ \pm 4^\circ$ dla którego $\gamma_{N-I} = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3$ ma minimum /rys.(5.3)/ dla wszystkich L/D . Napięcie powierzchniowe jest dodatnie i układ jest stabilny.

Na wykresie (5.4) przedstawione jest równowagowe napięcie powierzchniowe $\gamma_{N-I}(\theta_t^{eq})$ w funkcji L/D . Wielkość ta maleje do zera w granicy Onsagera /§4.2/ ponieważ $v_0 \rho_N, v_0 \rho_I$ dążą do zera w tej granicy.

Gęstość fazy nematicznej ρ_N jest wielokrotnie większa niż gęstość pary ρ_V , więc możemy uznać γ_2 za główny wkład do napięcia powierzchniowego faza nematiczna - para pochodzący z oddziaływań twardych /wzór (5.6) - (5.9) z ρ_I zastąpionym przez ρ_V /. Oczywiście w układzie cząstek twardych nie następuje zjawisko kondensacji, niemniej poniższe wyniki dają jakościowe wskazówki co do wkładu twardych oddziaływań w zjawiska zachodzące na



rys. (5.3) napięcie powierzchniowe w funkcji kąta pochylenia



rys. (5.4) równowagowe napięcie powierzchniowe w funkcji D/L

powierzchni ciekły kryształ - para /powierzchnia swobodna/.
 Na powierzchni swobodnej twarde oddziaływania uprzywilejowują
 ustawienie prostopadłe / $\theta_t = 0^\circ$, rys.(5.1)/. W punkcie potrójnym
 /współistnienie fazy nematycznej, fazy izotropowej i pary/
 napięcie powierzchniowe zmienia się skakowo od napięcia po-
 wierzchniowego faza izotropowa - para, $\gamma_{IV} = \gamma_3$, do napięcia
 powierzchniowego faza nematyczna - para, $\gamma_{NV} = \gamma_2$.

Otrzymujemy

$$\Delta\gamma_{LV} = \gamma_2(0^\circ) - \gamma_3 < 0 \quad (5.10)$$

Na zakończenie warto zauważyć, że wzory (5.6)-(5.9) można również
 otrzymać stosując bezpośrednio wzór Kirkwooda-Buffa (3.28),
 przy założeniu niskogęstościowej postaci dwucząsteczkowej zre-
 dukowanej funkcji rozkładu

$$g_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2) = g(\underline{r}_1, \omega_1) e^{-\beta\Phi_2(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)} g(\underline{r}_2, \omega_2) \quad (5.11)$$

gdzie $g(\underline{r}, \omega)$ dane jest wzorem (5.2).

5.2. Obszar międzyfazowy nematyk - twarda ściana

5.2.1. Powierzchniowa część wielkiego potencjału termodynamicz- nego

Jako pierwsze przybliżenie równowagowego profilu $g(\underline{r}, \omega)$
 /równ.(5.1)/ dla nematyka ograniczonego płaską ścianą umieszczoną
 w $z=0$ przyjmujemy

$$g(\underline{r}, \omega) = g_b f(\omega) e^{-\beta V_{ext}^{hw}(z, \omega)} \quad (5.12)$$

gdzie $g_b f(\omega)$ jest jednocząsteczkową zredukowaną funkcją roz-
 kładu w objętości, a potencjał twardej ściany V_{ext}^{hw} dany jest
 wzorem (3.15). Przybliżenie (5.12) można otrzymać przy itera-
 cyjnym rozwiązywaniu całkowego równania (5.1) ; rozpoczynając

iteracje od rozwiązania objętościowego, $\rho_b f(\omega)$, otrzymujemy w pierwszym kroku (5.12). Dla sferocylindrów odległość najmniejszego zbliżenia występujące w (3.15) równa jest

$$Z_m(\omega) = \frac{1}{2} (L |\cos \theta| + D), \quad (5.13)$$

gdzie θ jest kątem pomiędzy osią symetrii sferocylindra a normalną do powierzchni.

Powierzchniową część wielkiego potencjału termodynamicznego Ω_S obliczamy korzystając ze wzoru (3.20) tak jak w § 5.1. Po prostych przekształceniach otrzymujemy Ω_S na jednostkę powierzchni A :

$$\frac{\Omega_S}{A k_B T} = -\frac{S}{k_B} - \frac{\mu \Gamma}{k_B T}, \quad (5.14)$$

gdzie S jest entropią powierzchniową, Γ jest adsorbcją /wzór 3.33/ równą

$$\Gamma = -\rho_b \int d\omega Z_m(\omega) f(\omega). \quad (5.15)$$

Entropia powierzchniowa składa się z dwóch członków: entropii rotacyjnej i translacyjnej,

$$S = S_{rot} + S_{tr}, \quad (5.16)$$

gdzie

$$S_{rot}/k_B = \rho_b \int d\omega Z_m(\omega) \ln[4\pi f(\omega)] f(\omega), \quad (5.17)$$

$$S_{tr} = S_{tr}^{id} + S_{tr}^{ex}, \quad (5.18)$$

$$S_{tr}^{id} = -\rho_b \int d\omega f(\omega) Z_m(\omega) \{1 - \ln[\Lambda^3 \rho_b / 4\pi]\}, \quad (5.19)$$

$$S_{tr}^{ex} = \frac{\rho_b^2}{2} \int d\omega_1 d\omega_2 f(\omega_1) f(\omega_2) Z_m(\omega_1) V_0(\omega_1, \omega_2) + \quad (5.20)$$

$$+ \frac{\rho_b^2}{2} \int d\omega_1 d\omega_2 f(\omega_1) f(\omega_2) \int_{Z_m(\omega_1) - Z_m(\omega_2)}^{\infty} dz_{12} (z_{12} - Z_m(\omega_1) + Z_m(\omega_2)) V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2)$$

Funkcja $V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2)$ /wzór (5.4)/ jest obliczona w dodatku B. Entropię rotacyjną, S_{rot} , zdefiniowaliśmy tak aby zniknęła dla fazy izotropowej. S_{tr}^{id} jest zawsze ujemne ponieważ twarda ściana ogranicza przestrzeń dostępną dla cząstek. Również Γ jest ujemne, ponieważ liczba cząstek przy ścianie ulega zmniejszeniu. S_{tr}^{ex} jest poprawką do S_{tr} wynikającą z oddziaływań pomiędzy cząstkami. Twarda ściana ogranicza liczbę oddziaływujących par cząstek i dlatego S_{tr}^{ex} jest dodatnia. Twarda ściana ogranicza również swobodę rotacji. Porównując wzory (3.24)-(3.25) otrzymujemy napięcie powierzchniowe

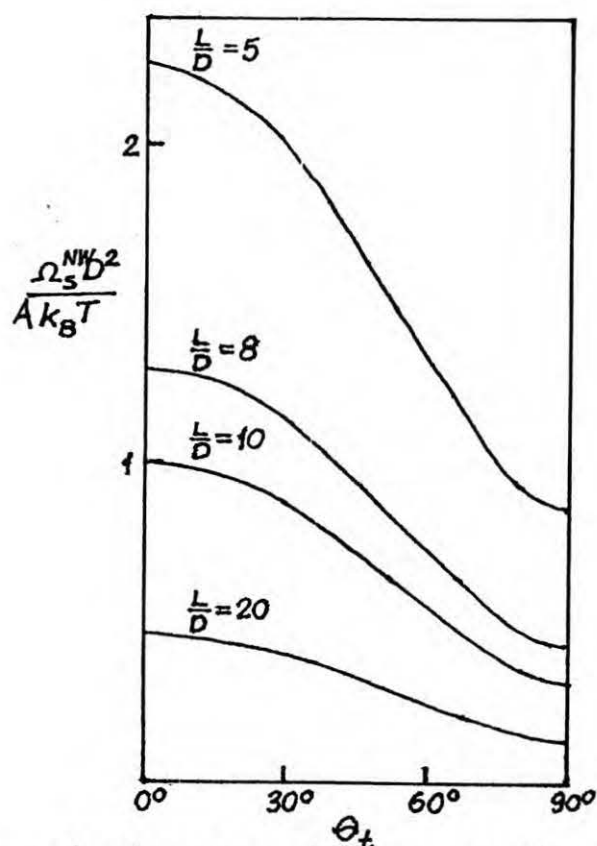
$$\gamma = \frac{\Omega_S}{k_B T} - \rho_b \int d\omega z_m(\omega) f(\omega). \quad (5.21)$$

W przeciwieństwie do napięcia powierzchniowego faza izotropowa - faza nematyczna, napięcie powierzchniowe faza nematyczna - twarda ściana nie musi być dodatnie aby układ był stabilny.

Dodatniość całego Ω_S gwarantuje stabilność układu. Obliczenia $\Omega_S \equiv \Omega_S^{NW}$ w funkcji kąta pochylecia dla fazy nematycznej w kontakcie z twardą ścianą zostały przeprowadzone dla warunków współistnienia N-I (4.20)-(4.21). Wszystkie całki wielokrotne występujące we wzorach (5.19)-(5.20) zostały obliczone metodą Monte Carlo przy użyciu programu Vegas /71-72/.

$-S_{rot}$ i $-S_{tr}^{ex}$ mają minima dla ustawienia prostopadłego. Z kolei $-S_{tr}^{id}$ oraz $-\mu\Gamma$ są minimalne dla ustawienia równoległego.

Efekt ograniczonej swobody ruchu translacyjnego przy ścianie jest dominujący /rys.5.5/. Na rysunku (5.5) przedstawiona jest zależność Ω_S^{NW} od kąta θ_t . Dla wszystkich $L/D=5, 8, 10, 20, 100$ Ω_S^{NW} ma minimum w $\theta_t = 90^\circ$ /ustawienie równoległe cząstek do ściany/.



rys. (5.5) powierzchniowa część wielkiego potencjału termodynamicznego układu faza nematyczna - twarda ściana w funkcji kąta pochylenia

Wstawiając $f(\omega) = 1/4\pi$ w równaniach (5.16)-(5.20) otrzymujemy powierzchniową część wielkiego potencjału termodynamicznego układu faza izotropowa-twarda ściana, Ω_S^{IW} . W warunkach współistnienia następująca nierówność jest spełniona w naszej teorii:

$$\Omega_S^{NW}(90^\circ)/A + \gamma_{N-I}(\theta_t) < \Omega_S^{IW}/A \quad (5.22)$$

dla dowolnego θ_t / γ_{N-I} - wykres 5.3/. W warunkach współistnienia N-I ściana uprzywilejowuje fazę nematyczną dla $\theta_t = 90^\circ$. Nierówność (5.22) oznacza także, że w układzie twardych sferocylindrów przy twardej ścianie możemy się spodziewać całkowitego zwilżania ściany przez fazę nematyczną uporządkowaną równoległe do ściany. Co prawda we współistnieniu N-I w warunkach zwilżania ściany przez fazę nematyczną powinna być ściśle spełniona równość

$$\Omega_S^{NW}/A + \gamma_{N-I} = \Omega_S^{IW}/A$$

a to że zamiast niej otrzymujemy nierówność wynika z poczynionych przybliżeń. W przypadku ustawienia prostopadłego /które nie odpowiada minimum Ω_S^{NW} / otrzymujemy przeciwną nierówność,

$$\Omega_S^{NW}(0^\circ)/A > \gamma_{N-I}(\theta_t) + \Omega_S^{IW}/A, \quad (5.23)$$

spełnioną dla dowolnego θ_t .

5.2.2. Gęstość i profile parametrów porządku

W przybliżeniu (5.12) grubość obszaru międzyfazowego l jest równa zasięgowi V_{ext}^{hw} tj $l = (L+D)/2$. Dla $z > l$ zarówno gęstość jak i parametry porządku $Q(z)$ i $P(z)$, (1.3)-(1.4) przyjmują wartość objętościową. Dla $z < D/2$ $\rho(z) = 0$ i $Q(z)$ oraz $P(z)$ nie są określone. Profil gęstości $\rho(z) = \int \rho(z, \omega) d\omega$ wyraża się wzorem

$$\rho(z) = \langle e^{-\beta V_{ext}^{hw}(z, \omega)} \rangle_{f(\omega)} = \rho_b \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_m(z)}^{\pi - \theta_m(z)} d\theta \sin\theta f(\omega), \quad (5.24)$$

gdzie $\theta_m(z) = \arccos(2\Delta z/L)$, $\Delta z = z - D/2$.

Tensor parametru uporządkowania jest dany przez wyrażenie

$$Q_{ij}(z) = \langle (3\omega_i \omega_j - \delta_{ij})/2 \rangle_{f(z, \omega)} = \frac{1}{2} \frac{\langle e^{-\beta V_{ext}^{hw}} (3\omega_i \omega_j - \delta_{ij}) \rangle_{f(\omega)}}{\langle e^{-\beta V_{ext}^{hw}} \rangle_{f(\omega)}}, \quad (5.25)$$

gdzie $f(z, \omega) = \frac{\rho(z, \omega)}{\rho(z)}$ jest orientacyjną funkcją rozkładu /§ 2.1/.

Dla fazy izotropowej otrzymujemy następujące wyniki:

$$\rho(z) = \rho_b \frac{2\Delta z}{L}, \quad (5.26)$$

$$Q_{zz}(z) = \frac{1}{2} \left(\frac{2\Delta z}{L} \right)^2 - \frac{1}{2}, \quad (5.27)$$

$$Q_{xx}(z) = Q_{yy}(z) = -\frac{1}{2} Q_{zz}(z), \quad (5.28)$$

dla $0 \leq \Delta z \leq L/2$ $Q_{zz}(z)$ jest ujemne, co oznacza, że cząstki układają się równoległe do ściany. Niemniej symetria w płaszczyźnie xy nie jest złamana i obszar przyścienny nie ma struktury fazy nematycznej. Gdy faza nematyczna jest w kontakcie z twardą ścianą wszystkie profile zależą od orientacji \hat{n} . Dla uporządkowania równoległego / $\theta_t = 90^\circ$ / wzdłuż osi x otrzymujemy

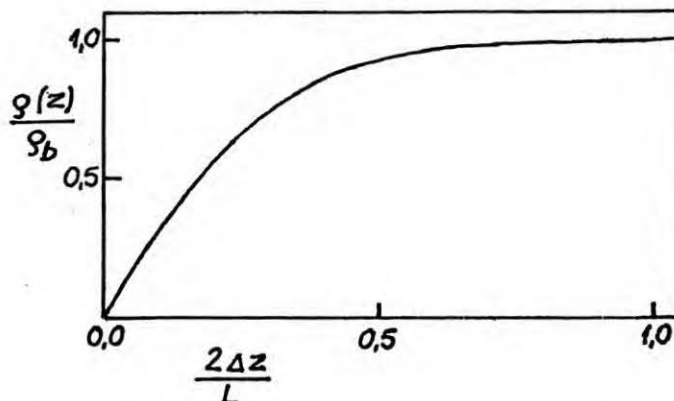
$$Q(z) = Q_{xx}(z) = \frac{1}{2} \langle 3 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - 1 \rangle_{f(z, \omega)}, \quad (5.29)$$

$$P(z) = \frac{1}{2} [Q_{zz}(z) - Q_{yy}(z)] = \frac{3}{4} \langle \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \rangle_{f(z, \omega)} \quad (5.30)$$

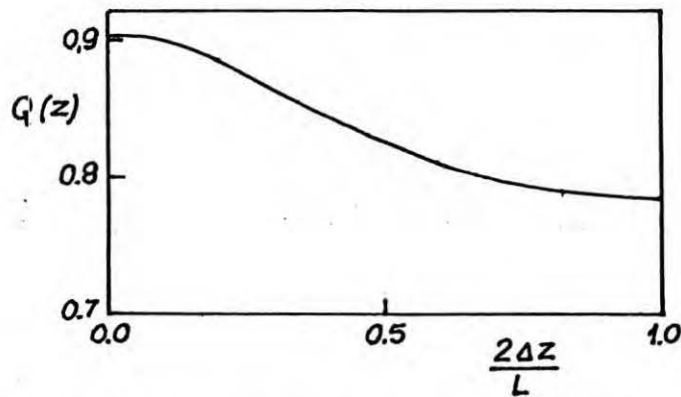
Dla $\Delta z = 0$ dostajemy związek pomiędzy głównym parametrem porządku na ścianie, $Q_0 = Q(z=D/2)$, i dwuosiowością, $P_0 = P(z=D/2)$, w przybliżeniu (5.12)

$$P_0 = -\frac{1}{2} (1 - Q_0) \quad (5.31)$$

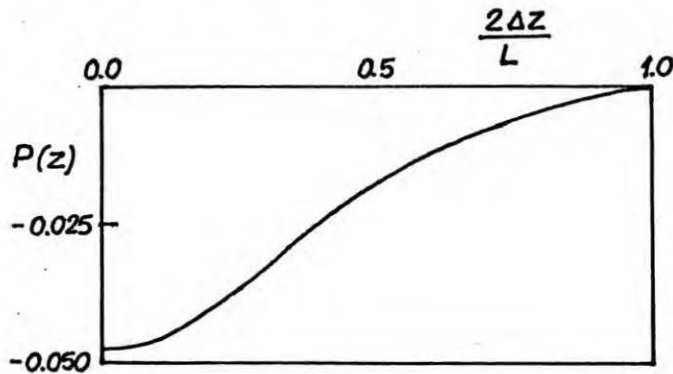
Gęstość $\rho(z)$ oraz parametry porządku $Q(z)$ i $P(z)$ są przedstawione na rys. (5.6) - (5.8). Gęstość przy ścianie jest zmniejszona i dąży do zera gdy $z \rightarrow D/2$. Główny parametr porządku jest większy na ścianie niż w objętości. Ze względu na dużą wartość $Q(z)$ dwuosiowość $P(z)$ jest mała w całym obszarze przyściennym,



rys.5.6) gęstość fazy nematycznej przy ścianie w warunkach współistnienia N-I



rys.(5.7) główny parametr porządku nematicznego przy ścianie w warunkach współistnienia N-I



rys.(5.8) dwuosiowość przy ścianie w warunkach współistnienia N-I

Konsekwencją przybliżenia (5.12) jest fakt, że profile $\rho(z), Q(z)$ i $P(z)$ jako funkcje $2 \Delta z/L$ nie zależą od L/D .

Zbadajmy $Q_{zz}(z)$ dla ustawienia prostopadłego

$$Q_{zz}(z) = \frac{\int_{\theta_m(z)}^{\pi - \theta_m(z)} d\theta \sin\theta P_2(\cos\theta) f(\omega)}{\int_{\theta_m(z)}^{\pi - \theta_m(z)} d\theta \sin\theta f(\omega)} \quad (5.32)$$

W pobliżu ściany $\theta_m(z) \sim \frac{\pi}{2} - \frac{2\Delta z}{L}$ a stąd $Q_{zz}(z) < 0$ na ścianie.

$Q_{zz}(z)$ maleje od dodatniej wartości objętościowej do $Q_{zz} = -1/2$ w $\Delta z = 0$. Wynika stąd, że cząstki ciekłego kryształu porządkują się tuż przy ścianie tak jak w fazie izotropowej (5.26)-(5.28), co jest w zgodzie z nierównością (5.23).

W przybliżeniu (5.12) uwzględniamy tylko bezpośredni wpływ oddziaływania cząstka-ściana na profile gęstości i parametrów porządku. W szczególności reguła sum (3.18) nie jest spełniona, wstawiając (5.12) do (3.18) otrzymujemy

$$p = \rho_b k_B T. \quad (5.33)$$

Twarda ściana oddziałując z cząstkami znajdującymi się przy powierzchni pośrednio działa na cząstki umieszczone w objętości, ma więc nielokalny wpływ na profile gęstości i parametrów uporządkowania. W naszym modelu możemy uwzględnić efekty nielokalne w sposób przybliżony oraz ocenić ich wpływ na gęstość i profile parametrów porządku /31/. W tym celu wyrażmy $e^{\beta\mu}$ występujący w równaniu (5.1) przez $\rho_b f(\omega)$. Kładąc $V_{\text{ext}}=0$ w (5.1) otrzymujemy

$$\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} = \rho_b f(\omega_1) \exp \left\{ - \int d\tilde{r}_2 d\omega_2 f_2(\tilde{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \rho_b f(\omega_2) \right\}. \quad (5.34)$$

Wstawmy (5.34) do równania (5.1) i zlinearyzujemy prawą stronę równania względem $\rho(z_1\omega) - \rho_b f(\omega)$.

Otrzymujemy równanie

$$\rho(z_1, \omega_1) = \rho_b f(\omega_1) e^{-\beta V_{\text{ext}}^{hw}(z_1, \omega_1)} \left\{ 1 + \int d\tilde{r}_2 d\omega_2 f_2(\tilde{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) (\rho(z_2, \omega_2) - \rho_b f(\omega_2)) \right\}. \quad (5.35)$$

Rozwiążmy to równanie iteracyjne startując z rozwiązania $\rho(z_1\omega) = \rho_b f(\omega)$. Po pierwszej iteracji dostajemy (5.12). Druga iteracja prowadzi do następującego wyniku:

$$\rho(z_1, \omega_1) = \rho_b f(\omega_1) e^{-\beta V_{\text{ext}}^{hw}(z_1, \omega_1)} \left\{ 1 + \int dz_2 d\omega_2 V(|z_{12}|, \omega_1, \omega_2) \cdot \rho_b f(\omega_2) (e^{-\beta V_{\text{ext}}^{hw}(z_2, \omega_2)} - 1) \right\}. \quad (5.36)$$

Drugi wyraz we wzorze (5.36) jest pierwszą nielokalną poprawką do (5.12). Wyraz ten sprzęga ścianę z cząstką 2 poprzez cząstkę 1. Przybliżenie (5.36) ściśle spełnia regułę sum (3.18); wstawiając (5.36) do (3.18) otrzymujemy ciśnienie w niskogęstościowym modelu Onsagera

$$p = \rho_b k_B T + \frac{1}{2} \rho_b^2 \int d\omega_1 d\omega_2 V_0(\omega_1 \omega_2) f(\omega_1) f(\omega_2). \quad (5.37)$$

Na rysunkach (5.9) - (5.11) przedstawione są profile $\rho(z)$, $Q(z)$ i $P(z)$ dla $L/D=5$, $\theta_t^{eq}=90^\circ$. Dla porównania linią przerywaną zostały zaznaczone profile $\rho(z)$, $Q(z)$, $P(z)$ dane przez przybliżenie lokalne (5.12). Z wykresów wynika, że nielokalny wpływ ściany prowadzi do oscylacji $\rho(z)$, $Q(z)$ i $P(z)$. Zmniejsza także parametr porządku Q_0 na ścianie i zwiększa dwuosiowość P_0 w porównaniu z profilem lokalnym. Płytke minimum $Q(z)$ i $\lambda P(z)$ są wyraźnie przesunięte względem maksimum $\rho(z)$. Zmiana znaku $P(z)$ dla $2\Delta z/L=0.9$ oznacza, że kierunek uporządkowania w płaszczyźnie yz prostopadłej do kierunku "direktora" /ośx/ zmienia się. Wszystkie profile wyrażone w funkcji $2\Delta z/L$ słabo zależą od L/D .

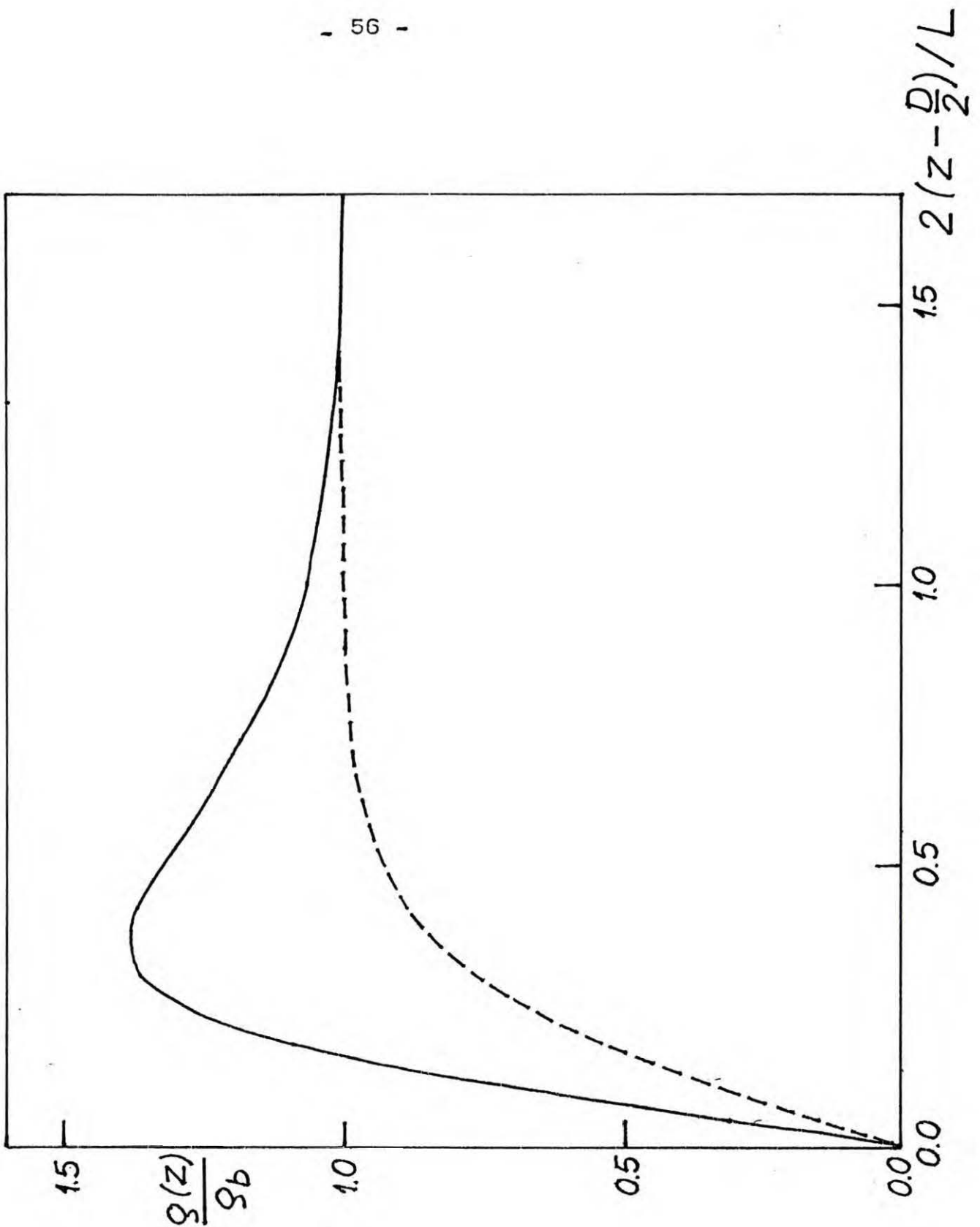
Na zakończenie zbadajmy (5.12) i (5.36) w granicy $L/D \rightarrow 0$. /twarde kule/. Otrzymujemy

$$\rho(z) = \begin{cases} 0, & z < D/2, \\ \rho_b, & z > D/2, \end{cases} \quad (5.38)$$

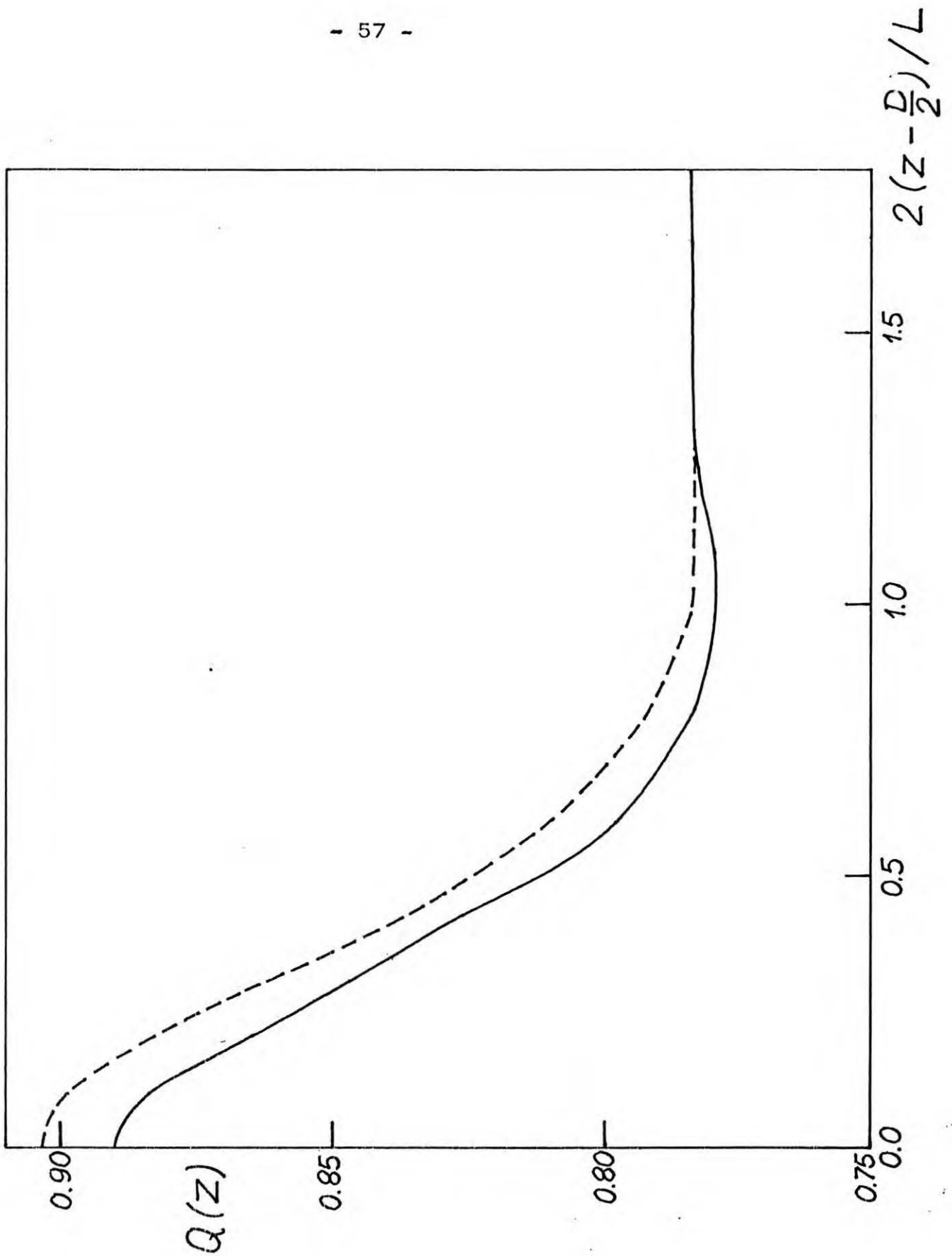
dla (5.12) oraz

$$\rho(z) = \begin{cases} 0, & z < D/2, \\ \rho_b (1 + \rho_b \{ \pi D^2 (\frac{D}{2} - z) - \frac{\pi}{3} (\frac{D}{2} - z)^3 \} + \frac{2}{3} \pi D^3 \rho_b), & \frac{D}{2} \leq z \leq \frac{3}{2} D, \\ \rho_b, & z > \frac{3}{2} D, \end{cases}$$

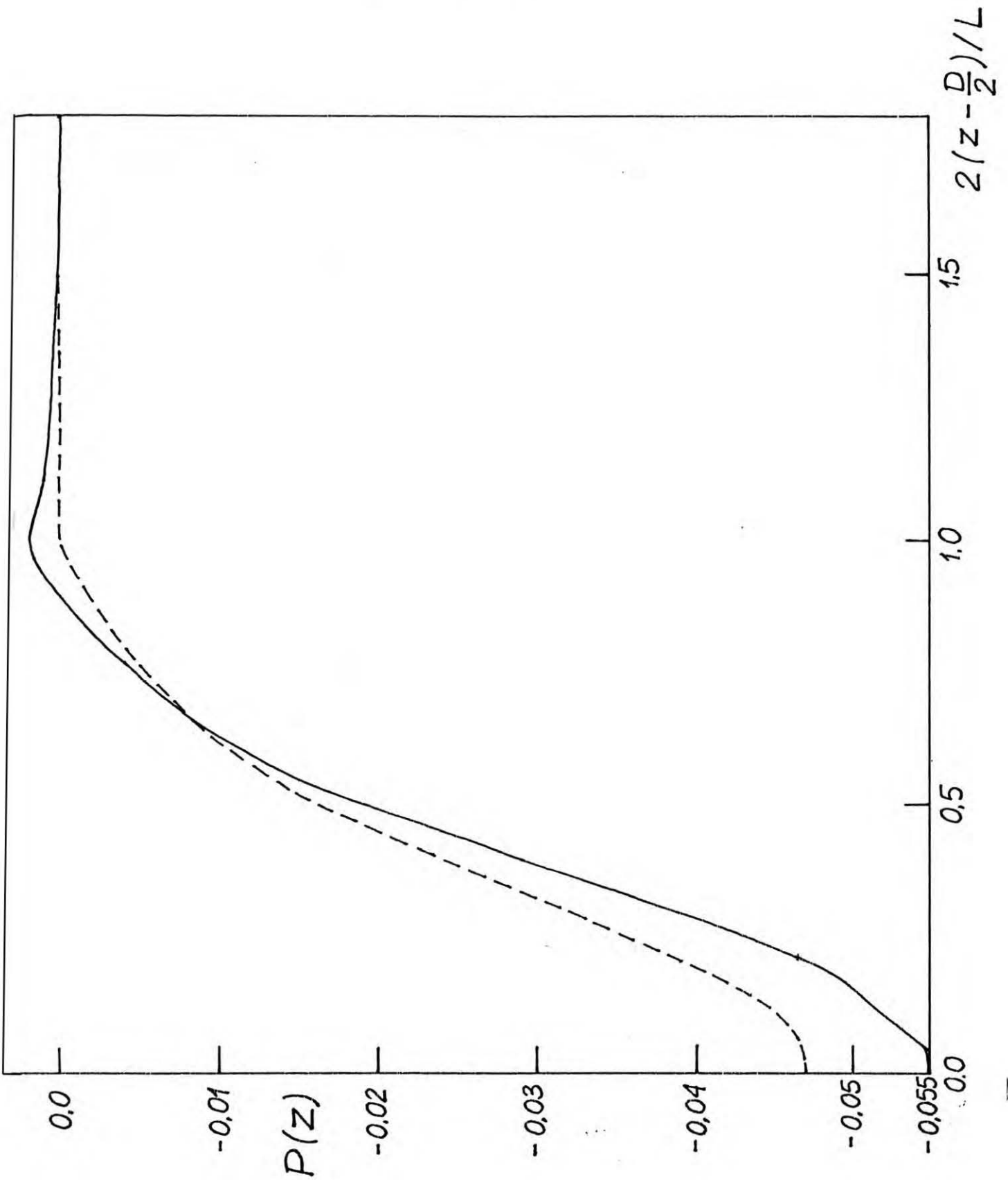
dla (5.36).



rys. (5.9) gęstość przy ścianie, $L/D=5$, $\theta_b^{eq}=90^\circ$
Linia ciągła - przybliżenie nielocalne (5.36)
Linia przerywana - " - lokalne (5.12)



rys (5.10) główny parametr porządku przy ścianie /patrz (5.9)/



rys. (5.11) dwuosiowość przy ścianie /patrz (5.9)/

5.3 Idealnie uporządkowana faza nematyczna przy twardej ścianie

Zakładamy, że układ został umieszczony w polu zewnętrznym $V_{\text{ext}}^b(\omega)$. Korzystając z przybliżenia (5.12) łatwo pokazać, że powierzchniowa część wielkiego potencjału termodynamicznego wyraża się wzorem

$$\Omega_S = \Omega_S^{\text{HW}} - \rho_b \int d\omega z_m(\omega) V_{\text{ext}}^b(\omega) f(\omega), \quad (5.40)$$

gdzie Ω_S^{HW} jest dane wzorami (5.14)-(5.20).

Założmy, że $V_{\text{ext}}^b = -hP_2(\hat{n}\hat{\omega})$. W granicy $h \rightarrow \infty$ /patrz (5.1) z $V_{\text{ext}} = V_{\text{ext}}^b$ / otrzymujemy

$$f(\omega) = f(\hat{n}\hat{\omega}) = \frac{1}{2\pi} (\delta(\hat{n}\hat{\omega} - 1) + \delta(\hat{n}\hat{\omega} + 1)) \quad (5.41)$$

Jest to przypadek idealnego uporządkowania wzdłuż kierunku \hat{n} . W wyrażeniu (5.40) występują teraz dwa człony rozbieżne: $\ln f(\omega)$ oraz V_{ext}^b , które jednak znoszą się ze względu na (5.1).

Korzystając z tego możemy przepisać (5.40) w postaci

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_S}{Ak_B T} = & \rho_b z_m(\theta_t) + \frac{1}{2} \rho_b^2 z_m(\theta_t) V_0(\theta_t, \theta_t) - \\ & - \frac{1}{2} \rho_b^2 V_1(\theta_t, \theta_t). \end{aligned} \quad (5.42)$$

Jest to wzór na Ω_S dla układu idealnie uporządkowanych cząstek pod kątem θ_t do normalnej. Kąt θ_t jest wyznaczony przez kierunek pola V_{ext}^b . Zastosujmy (5.42) do układu twardych cylindrów. Odległość najmniejszego zbliżenia do ściany jest równa,

$$z_m(\theta_t) = \frac{1}{2} (L |\cos \theta_t| + D \sin \theta_t) \quad (5.43)$$

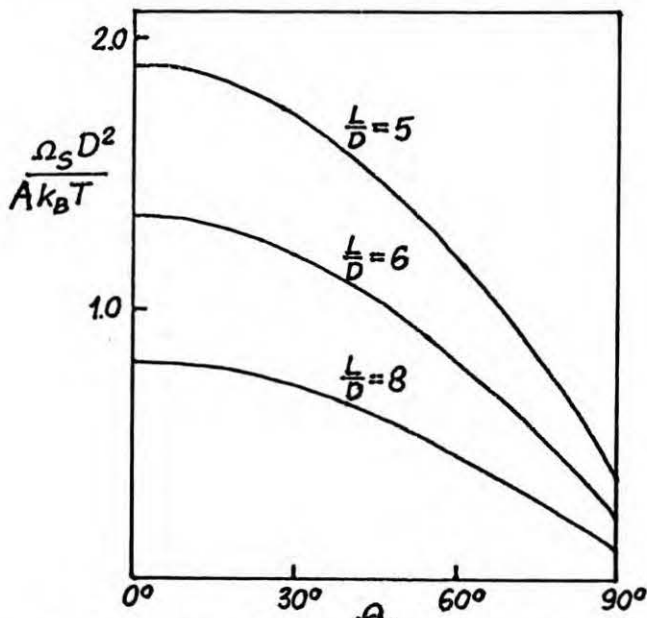
Bryłą wykluczonej objętości jest cylinder długości $2L$ i szerokości $2D$; $V_0 = 2\pi D^2 L$. Taką bryłę łatwo jest sparametryzować i policzyć V_1 /wzór (5.5) w analogiczny sposób jak to było zrobione

w dodatku A. Po wykonaniu wszystkich obliczeń otrzymujemy następujące wyrażenie /dla twardych cylindrów/

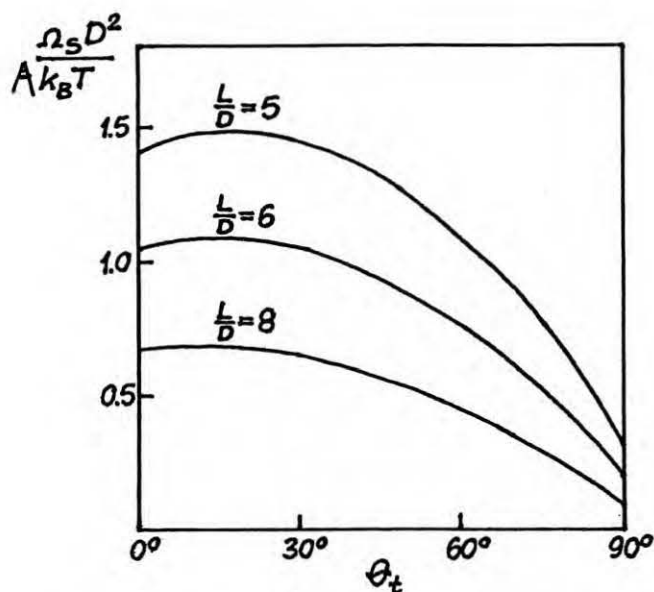
$$\frac{\Omega_S D^2}{A k_B T} = \begin{cases} \frac{\lambda}{4}(x \cos \theta_t + x^2 \sin \theta_t) + \frac{\pi \lambda^2}{8}(x^2 \cos \theta_t + x^3 \sin \theta_t) - \\ - \frac{\pi \lambda^2}{16}(x^2 \cos \theta_t + \frac{x^4}{4} \frac{\sin^2 \theta_t}{\cos \theta_t}), \text{ gdy } 1/x > \text{tg} \theta_t & (5.44) \\ \frac{\lambda}{4}(x \cos \theta_t + x^2 \sin \theta_t) + \frac{\pi \lambda^2}{8}(x^2 \cos \theta_t + x^3 \sin \theta_t) - \\ - \frac{\lambda^2 \cos^3 \theta_t}{32 \sin^2 \theta_t} \left\{ \frac{2}{3} \sqrt{x^2 \text{tg}^2 \theta_t - 1} + 4 x^2 \text{tg}^2 \theta_t \arcsin \left(\frac{\text{ctg} \theta_t}{x} \right) + \right. \\ \left. + \frac{13}{3} x^2 \text{tg}^2 \theta_t \sqrt{x^2 \text{tg}^2 \theta_t - 1} + x^4 \text{tg}^4 \theta_t \arcsin \left(\frac{\text{ctg} \theta_t}{x} \right) \right\}, \\ \text{gdy } 1/x < \text{tg} \theta_t \end{cases}$$

gdzie $\lambda = 2L^2 D \rho_b$ a $x = D/L$.

Ω_S została również obliczona numerycznie dla układu twardych sferocylindrów. Rysunki (5.12) i (5.13) przedstawiają Ω_S dla układu sferocylindrów i cylindrów dla $\lambda = 10.6$ i $1/x = 5, 6, 8$. Istotną jakościową różnicą pomiędzy układem bez pola v_{ext}^b /rys.5.5/ i z polem /rys (5.12)/ jest zachowanie Ω_S w pobliżu $\theta_t = 90^\circ$. W pierwszym przypadku $\frac{\partial \Omega_S}{\partial \theta_t} \Big|_{\theta_t=90^\circ} = 0$ /rys.5.5/ w drugim pochodna jest niezerowa /rys (5.12)/. Dla układu cylindrów



rys.5.12 Ω_S dla układu sferocylindrów



rys. (5.12) Ω_s dla układu cylindrów

/rys.5.13/ o długości $L/D=5$ Ω_s ma maksimum w $\theta_t \approx 20^\circ$.

Gdy $L/D \rightarrow \infty$ maksimum przesuwają się w stronę $\theta_t = 0^\circ$, ponieważ w tej granicy $/\lambda = \text{const}/$ układ cylindrów zachowuje się tak jak układ sferocylindrów.

5.4. Porównanie z doświadczeniami i innymi teoriami

Wyniki rozdziału, dotyczące kąta pochylenia θ_t^{eq} , są zgodne z wynikami eksperymentów. Dla nCB $n=5,6,7,8$ zmierzona wartość θ_t^{eq} na powierzchni N-I leży w przedziale $50^\circ-70^\circ$ /73-75/, $\theta_t^{teor} = 60^\circ$, /indeks teor odnosi się do wielkości teoretycznej otrzymanej w modelu Onsagera/, a na powierzchni swobodnej $\theta_t^{eq} = 0^\circ$, $\theta_t^{teor} = 0^\circ$ /76-78/. Również dla innych substancji /MBBA, EBBA/ kąt θ_t na powierzchni swobodnej jest równy 0° dla temperatur, T , bliskich temperaturze przejścia fazowego N-I, T_{N-I} , jednak w tym przypadku θ_t^{eq} zmienia się z T i rośnie od 0° do 15° dla $T \ll T_{N-I}$ /79-81/. W naszym modelu /twarde cząstki/ zależność od T nie występuje. Bardzo wiele substancji ciekłokrystalicznych należących do grup:

bifenyli-, estrów-, PCH- itd. zostało zbadanych przy płaskich powierzchniach nieorganicznych /82/. Dla wszystkich tych substancji $\theta_t^{eq} = 90^\circ$, $\theta_t^{teor} = 90^\circ$.

W doświadczeniach /76/ zbadano skokową zmianę napięcia powierzchniowego ciekły krysztal - para w temperaturze T_{N-I} . Wynik otrzymany dla 5CB i 8CB potwierdza nierówność (5.10). Napięcie powierzchniowe faza nematyczna - twarda ściana zostało zmierzone w doświadczeniu Yokoyamy i van Spranga /83/. Jakościowa zależność Ω_s od θ_t uzyskana przez tych autorów zgadza się z naszym wynikiem /patrz wykres (5.5)/.

W licznych eksperymentach przeprowadzanych dla MBBA w kontakcie z ciałem stałym otrzymywano $\theta_t = 0^\circ$ a nie $\theta_t^{eq} = 90^\circ$ /84-85/. Jak zostało jednak pokazane w znaczącym eksperymencie Ohgawary i innych /82/ wynik ten był spowodowany zanieczyszczeniami próbki powstałymi wskutek hydrolizy MBBA. Wskutek tej reakcji powstaje pBA, substancja polarna, powierzchniowo czynna, która zmienia orientację ^{MBBA} przy powierzchni z równoległej na prostopadłą. Również przy badaniu powierzchni swobodnej uzyskuje się sprzeczne wyniki /76/. Pomiar napięcia powierzchniowego jest długotrwały i w czasie pomiaru może następować akumulacja zanieczyszczeń na powierzchni. Nawet nieduża ilość zanieczyszczeń powierzchniowo czynnych może dramatycznie zmienić napięcie powierzchniowe. Wybór 5CB i 8CB w eksperymencie Gannona i Fabera /75/ był podyktowany dużą stabilnością chemiczną tych substancji. Nie odnosi się to do wspomnianej wyżej substancji MBBA. W wielu eksperymentach wymusza się określoną orientację fazy nematycznej przez odpowiednie przygotowanie powierzchni ciała stałego. Również wyniki tych eksperymentów są często niejednoznaczne /86-87/. Dla przykładu w metodzie pocierania /rubbing/ to jaka

orientacja jest indukowana na powierzchni silnie zależy od substancji z jakiej składa się "ściereczka" służąca do pocierania powierzchni ciała stałego. Takich efektów nie uwzględniamy w naszych obliczeniach.

Wpływ silnego pola objętościowego V_{ext}^b na napięcie powierzchniowe nematyk twarda ściana /patrz § 5.3/ nie był dotąd zbadany. Wiadomo jednak /83/, że pole elektryczne o wartości przekraczającej wartość progową dla przejścia Frederiksa /2/ jest za słabe aby wywołać obserwowalną zmianę pochodnej $\left. \frac{\partial \Omega_s}{\partial \theta_t} \right|_{\theta_t=90^\circ}$ z wartości 0 na wartość niezerową.

Powstało wiele różnych teorii mikroskopowych mających na celu wyjaśnienie problemu orientacji ciekłego kryształu przy powierzchniach. Parsons wykorzystał wzór Kirkwooda-Buffa dla powierzchni swobodnej /wzór (3.28)/ wraz z przybliżeniem Fowlera-Kirkwooda-Buffa /88-89/ w celu obliczenia θ_t^{eq} . Dominującą rolę w tym modelu odgrywa przyciągający potencjał van der Waalsa zależny od orientacji. Wynik tego modelu $\theta_t^{eq}=90^\circ$ nie zgadza się z wynikiem doświadczeń. W uogólnionym modelu van der Waalsa Telo da Gamy /90/, cząsteczki ciekłego kryształu są twardymi kulami o średnicy D , które oddziałują między sobą potencjałem przyciągającym.

$$V_{\text{att}}(\underline{r}_1, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) = \begin{cases} -A(D/r)^6 - B(D/r)^6 P_2(\hat{\omega}_1 \cdot \hat{\omega}_2), & r > D \\ 0, & r < D \end{cases} \quad (5.45)$$

W tym modelu napięcie powierzchniowe N-I a także napięcie powierzchniowe N-V nie zależy od θ_t . Wynika to z braku sprzężenia zmiennych orientacyjnych i translacyjnych w (5.45).

Dodanie wyrazu $C_V (P_2(\hat{\omega}_1 \hat{r})/r^6 + P_2(\hat{\omega}_2 \hat{r})/r^6)$, sprzęgającego te zmienne, do V_{att} poprawia model /91/. Kąt θ_t^{eq} zależy od znaku C_V i przyjmuje wartość 0° dla $C_V > 0$ lub 90° dla $C_V < 0$ na powierzchni swobodnej. Powierzchnia N-I nie była badana w tym modelu. Powierzchnia swobodna została również zbadana przez ^(Tjpto - Margó i) Sullivana /92/. Uwzględnili oni zarówno potencjał przyciągający jak i anizotropową część potencjału odpychającego w rachunku perturbacyjnym dla płynu twardych kul /25/. Wynik ich pracy jest zgodny z naszym tj. $\theta_t^{eq} = 0^\circ$. Również Kimura i Nakano uwzględniają obok potencjału przyciągającego, anizotropowy potencjał odpychający /93/, który w ich modelu także uprzywilejowuje $\theta_t = 0^\circ$. Cały model zależy od kilku swobodnych parametrów i w praktyce przez odpowiednie dobranie tych parametrów otrzymuje się dowolny kąt θ_t^{eq} z przedziału $(0^\circ, 90^\circ)$ na powierzchni swobodnej i na powierzchni N-I. Croxton /94/ wyprowadził wzór na napięcie powierzchniowe nematyk-para, γ_{N-V} , korzystając ze wzoru Kirkwooda-Buffa i przybliżenia na $\rho_2(\underline{r}_1, \omega_1, \underline{r}_2, \omega_2)$, w którym pominął korelacje kątowe. Formalne rachunki przeprowadził dla $\theta_t = 0^\circ$ i $\theta_t = 90^\circ$. Z dokładnością do liniowych wyrazów w parametrze porządku i kwadratowych wyrazów w gradientach gęstości sprowadził otrzymany wzór do wyrażenie typu Cahna-Hillarda /28/. Nie przedyskutował jednak jaka orientacja jest uprzywilejowana w tym modelu, poprzestając tylko na podaniu formalnych wzorów na $\gamma_{N-V}(0^\circ)$ i $\gamma_{NV}(90^\circ)$. Swój drugi model Croxton /94/ oparł na teorii Maiera-Saupe /95/ i wzorze (3.20). Również i w tym modelu nie przedyskutował zależności γ_{N-V} od θ_t . Zbadał natomiast jakościowo zależność γ_{N-V} od temperatury w pobliżu punktu potrójnego otrzymując dobrą zgodność z doświadczeniem.

Z trzech modeli: Telo da Gamy /96/, Okano /97/, Bernasconi i innych /98/, tylko w modelu Okano uwzględnia się rolę krótkozasięgowych sił odpychających w określeniu θ_t^{eq} na powierzchni ciała stałego. Rozważył on S_{tr}^{id} /§5.2/ dla sferocylindrów w przybliżeniu idealnego uporządkowania i otrzymał $\theta_t^{eq}=90^\circ$. W modelu Telo da Gamy θ_t^{eq} zależy tylko od anizotropowego potencjału przyciągającego ściany i może przyjmować dowolne wartości z przedziału $(0^\circ, 90^\circ)$. Bernasconi i inni /98/ zbadali wkład do napięcia powierzchniowego wynikający tylko z anizotropowych sił van der Waalsa i pokazali, że θ_t^{eq} zależy od współczynnika załamania światła, m , ciała stałego. Dla dużych m ustawienie fazy nematycznej jest prostopadłe a dla małych m - równoległe do powierzchni ciała stałego. Jest to rezultat sprzeczny z wynikami doświadczeń /82/:

Wyniki tego rozdziału wskazują, że w pierwszym rzędzie uprzywilejowana orientacja fazy nematycznej na powierzchni zależy od anizotropowych krótkozasięgowych sił odpychających.

6. PRZEJSCIA FAZOWE W CIEKŁYCH KRYSZTAŁACH. ZASTOSOWANIE SDA.

6.1. Krótki przegląd istniejących teorii mikroskopowych

Istnieją dwie duże klasy ciągłych modeli mikroskopowych stosowanych w opisie przejść fazowych w ciekłych kryształach. Są to a/ modele typu Onsagera /35/, b/ modele typu Maiera-Saupe /95/. W modelach z grupy a/ uwzględnia się jedynie krótkozasięgowo anizotropowe siły odpychające. Z kolei w modelach z grupy b/ zakłada się, że główną rolę w tworzeniu struktur ciekłokrystalicznych odgrywa długozasięgowy efektywny /typu pola średniego/ potencjał przyciągający o symetrii badanej fazy. W szczególności pomija się anizotropię kształtu cząsteczki. SDA przedstawiona w rozdziale 4 należy do modeli z grupy a/ i dlatego na nich skupimy naszą uwagę. Opis modeli typu Maiera-Saupe można znaleźć w pracach /95,99-103/.

Pierwotna metoda rozwinięć wirialnych Onsagera była stosowana w pracach /104-106/ do badania przejścia fazowego I-N w układach twardych cząstek o różnym kształcie. W modelu Onsagera zbadano także mieszaniny /107-109/, a uogólniony model Onsagera /§ 4.2/ z potencjałem przyciągającym zastosowano w badaniu stabilności fazy izotropowej względem zaburzeń smektycznych /19,20/. Idea Onsagera została rozszerzona na przypadek jednorodnych układów gęstych za pomocą teorii cząstki skalowanej /scaled particle theory → SPT/ /110-112/. Zastosowanie SPT do układu wydłużonych cząstek prowadzi do następującego wzoru na F^{ex} :

$$F^{ex} = g(\rho v_0) \int d\omega d\omega' V_0(\omega, \omega') f(\omega) f(\omega'), \quad (6.1)$$

gdzie g jest pewną funkcją, zależną od kształtu badanych cząstek. Modele te zostały rozszerzone na układy cząstek wydłużonych oddziałujących również potencjałem przyciągającym /113-116/, który uwzględnia się w przybliżeniu pola średniego. Również dla układów gęstych została opracowana metoda rozwinięcia \mathcal{F}^{ex} w wielkości $\gamma = \rho/(1 - \rho v)$ / γ -expansion/. Współczynniki tego rozwinięcia otrzymuje się przez porównanie z pierwotnym rozwinięciem wirialnym /117/.

Do początku lat 80-tych nie zostały wykonane żadne symulacje komputerowe w których zaobserwowano by przejście fazowe N-I w układzie twardych cząstek. Wczesne symulacje Vieillarda-Barona /118/ dla układu sferocylindrów nie przyniosły oczekiwanych wyników ze względu na bardzo powolne osiągnięcie równowagi przy dużych gęstościach. Co więcej pewne wyniki teoretyczne wskazywały /19,24/, że faza smektyczna nie może tworzyć się w układach cząstek twardych. Spowodowało to spadek zainteresowania układami cząstek twardych jako modelami ciekłego kryształu.

Przełom nastąpił pod wpływem niedawnych symulacji komputerowych Frenkla, Muldera i McTague /119-120/ dla układu elipsoid obrotowych, Stroobanta, Lekkerkerker'a i Frenkla /121-123/ dla układu sferocylindrów idealnie uporządkowanych orientacyjnie oraz Frenkla /124-125/ dla układu sferocylindrów o pełnej swobodzie rotacji /nieidealne uporządkowanie/. W pracach tych obok fazy izotropowej i ciała stałego wykryto również trzy podstawowe fazy ciekłokrystaliczne: nematyczną, smektyczną i kolumnową i ustalono /ilościowo/ diagramy fazowe.

W ostatnich trzech latach powstało wiele modeli opisujących przejście fazowe N-I w układzie twardych elipsoid obrotowych

/126-130/. Pokróćce omówimy metody obliczania \mathcal{F}^{ex} zaproponowane w tych modelach. U. Singh i Y. Singh /128/ rozwinęli \mathcal{F}^{ex} funkcjonalnie wokół stanu płynu izotropowego. Dla c_2^{iso} - funkcji korelacji O-Z fazy izotropowej założyli przybliżenie Pynna - Wulfa /131/

$$c_2^{\text{iso}} = c_2^{\text{HS}} \left(\frac{|\tau_{12}|}{\sigma(\tau_{12}, \omega_1, \omega_2)} \right) \quad (6.2)$$

gdzie c_2^{HS} jest funkcją O-Z twardych kul, a σ - odległością najmniejszego zbliżenia dwóch elipsoid. W celu obliczenia σ autorzy wykorzystali przybliżenie Berne-Pechuckasa /132/. Baus i inni /127/ zastosowali ścisły wzór (2.43), przy czym założyli, że

$$c_2(\tau_{12}, \omega_1, \tau_{12}, \omega_2) = \begin{cases} V_0(\omega_1, \omega_2) c_2^{\text{PY}}(|\tau_{12}|; \rho) & \text{dla fazy izotropowej} \\ V_0(\omega_1, \omega_2) c_2^{\text{PY}}(|\tau_{12}|; \bar{\rho}) & \text{dla fazy nematycznej} \end{cases} \quad (6.3)$$

gdzie c_2^{PY} jest c_2^{HS} w przybliżeniu Percusa-Yevicka /133,63/, V_0 jest objętością wykluczoną w przybliżeniu Berne-Pechuckasa /132/, a $\bar{\rho}$ pewną efektywną gęstością. Mulder i Frenkel /126/ obliczyli \mathcal{F}^{ex} za pomocą γ -expansion /117/. Sin Doo Lee /130/ zastosował wzór (6.1) z $g(\rho v_0) = \Delta\Psi^{\text{CS}}(\eta)/4v_0$.

Powstały również prace poświęcone badaniu przejścia fazowego N-SmA w układzie idealnie uporządkowanych sferocylindrów /134-136/. Modele Muldera /134/ oraz Wena i Meyera /135/ zostały oparte na rozwinięciu wirialnym \mathcal{F}^{ex} . Model Somozy i Tarazony /136/ stanowi dosyć skomplikowane uogólnienie modelu Sin-Doo Lee na przypadek idealnie uporządkowanych cząstek.

Teorię SDA zaproponowaną w rozdziale 4 zastosujemy do zbadania przejścia fazowego N-I w układzie twardych sferocylindrów

i elipsoid oraz przejścia fazowego N-SmA w układzie twardych sferocylindrów o pełnej swobodzie rotacji. To ostatnie przejście fazowe nie zostało do tej pory zbadane i opisane w żadnym modelu twardych cząstek. Zbadamy także idealnie uporządkowany orientacyjnie układ twardych sferocylindrów /brak swobody rotacji/.

Badanie przejść fazowych w ciekłych kryształach jest testem dla naszej teorii. Aby poprawnie opisywać zjawiska powierzchniowe, teoria musi dobrze opisywać zjawiska objętościowe a przede wszystkim tworzenie się faz ciekłokrystalicznych. W rozdziale przedstawimy wyniki prac /137-139/.

6.2. Przejście fazowe faza izotropowa-faza nematyczna

Badanie przejścia fazowego N-I rozpoczniemy od zbadania stabilności fazy izotropowej względem zaburzeń o symetrii nematycznej

$$\delta g(\underline{r}, \omega) = g \sum_{\lambda=2,4,\dots} Q_{\lambda} P_{\lambda}(\cos\theta). \quad (6.4)$$

W modelu Onsagera zagadnienie to było badane /18,140-141/. Funkcja korelacji fazy izotropowej obliczona według wzoru (4.37) jest równa

$$-k_B T c_2^{iso} = 2 \Delta \Psi_{ref}^I(\rho) W(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) + \Delta \Psi_{ref}^{II}(\rho) \cdot \rho \int d\underline{r}_3 d\omega_3 d\omega_4 \times \\ \times W(\underline{r}_1 - \underline{r}_3, \omega_1, \omega_3) W(\underline{r}_3 - \underline{r}_2, \omega_3, \omega_2) / (4\pi)^2, \quad (6.5)$$

gdzie $\Delta \Psi_{ref}$ jest dana wzorami (4.30i) i (4.35). Zastosujmy wzór (2.39) określający stabilność fazy ciekłokrystalicznej. Po prostych przekształceniach wykorzystujących ortogonalność wielomianów Legendre'a otrzymujemy warunek stabilności fazy izotropowej względem zaburzeń nematycznych.

$$1 + \frac{\pi \Delta \Psi'_{ref}(\rho)}{B_2^{ref}} \rho L^2 D \int_0^{\pi} d\theta_{12} |\sin \theta_{12}|^2 P_2(\cos \theta_{12}) > 0 \quad (6.6)$$

dla $l=2,4,\dots$

Warunek ten jest bardzo podobny do warunku stabilności w modelu Onsagera [18,20]. Różnica występuje jedynie w czynniku gęstościowym $\frac{\Delta \Psi'_{ref}(\rho)}{B_2^{ref}}$, który w granicy Onsagera jest równy jedności. Warunek (6.6) przestaje być spełniony najpierw dla $l=2$.

Otrzymujemy wówczas warunek na bifurkację N-I w naszym modelu

$$1 - \frac{\pi L^2 D \rho \Delta \Psi'_{ref}(\rho)}{16 B_2^{ref}} = 0, \quad (6.7)$$

$$B_2^{ref} = \frac{1}{2} \left\{ 8 \left(\frac{\pi D^2 L}{4} + \frac{\pi D^3}{6} \right) + \frac{\pi D L^2}{2} \right\}. \quad (6.8)$$

Równanie (6.7) rozwiązujemy numerycznie metodą Newtona. W tabeli (6.1) przedstawiona została gęstość bifurkacji $\eta_{N-I}^* = \rho_{N-I}^* v_0$ w funkcji L/D . Jest to malejąca funkcja L/D i w granicy Onsagera [§4.2/ dęży do zera.

L/D	10	8	6	5	4	3	2.46
η_{N-I}^*	0.297	0.332	0.374	0.4	0.428	0.466	0.492
L/D	2	1.5	1	0.5	0.3	0.28	0.2
η_{N-I}^*	0.52	0.559	0.617	0.714	0.779	0.787	0.823

Tabela (6.1)

Dla $L/D=0.28$ η_{N-I}^* przekracza gęstość maksymalnego upakowania sferocylindrów $\eta_{cp} = \pi(3L/D+2) / (\sqrt{3L/D+\sqrt{2}})6$, co oznacza że dla $L/D \leq 0.28$ bifurkacja zachodzi w obszarze niefizycznym. Istnieje więc minimalna anizotropia kształtu cząstki, przy której może utworzyć się faza nematyczna. W szczególności twarde kule nie tworzą fazy nematycznej.

W układzie jednorodnym energia swobodna \mathcal{F} wyraża się wzorem /§4.4/

$$\frac{\mathcal{F}}{Nk_B T} = \int d\omega f(\omega) \{ \ln(\Lambda^3 f(\omega)) - 1 \} + \Delta\Psi_{\text{ref}}(\bar{\eta}), \quad (6.9)$$

$$\bar{\eta} = \eta \frac{\int d\omega d\omega' V_0(\omega, \omega') f(\omega) f(\omega')}{\int d\omega d\omega' V_0(\omega, \omega') \frac{1}{4\pi} \frac{1}{4\pi}}. \quad (6.10)$$

Jeśli przybliżymy $f(\omega) = f(\theta)$ funkcją próbną

$$f(\theta) = \exp(d P_2(\cos\theta)) / 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \exp(d P_2(\cos\theta)), \quad (6.11)$$

gdzie d jest parametrem tak dobranym aby energia swobodna \mathcal{F} była minimalna tj.

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial d} = 0, \quad (6.12)$$

to otrzymamy równanie wiążące η i d .

$$d \{ \langle P_2^2(\cos\theta) \rangle - Q^2 \} + 2 \Delta\Psi'_{\text{ref}}(\bar{\eta}) \eta \ll P_2(\cos\theta) - Q \gg = 0, \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} \ll P_2(\cos\theta_1) - Q \gg &= \int d\omega_1 d\omega_2 V_0(\omega_1, \omega_2) f(\theta_1) f(\theta_2) \times \\ &\times (P_2(\cos\theta_1) - Q) / \int d\omega_1 d\omega_2 V_0(\omega_1, \omega_2) \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2, \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$\langle P_2^2(\cos\theta) \rangle = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta f(\theta) P_2^2(\cos\theta). \quad (6.15)$$

Q jest nematycznym parametrem porządku (1.1).

Równanie to ma dwa rozwiązania: izotropowe $d = 0$ i anizotropowe $d \neq 0$. Aby określić współistnienie N-I uzupełniamy równania (6.13)-(6.15) warunkami na równość ciśnień i potencjałów che-

micznych obliczamy ze wzorów

$$\frac{P}{\rho k_B T} = \rho \frac{\partial F / N k_B T}{\partial \rho} = 1 + \bar{\eta} \Delta \Psi'_{ref}(\bar{\eta}), \quad (6.16)$$

$$\mu = \frac{P}{\rho} + \frac{F}{N}. \quad (6.17)$$

W ten sposób otrzymujemy trzy równania na trzy niewiadome:

η_I , η_N , α . Tabela (6.2) zawiera otrzymane wyniki tzn. ciśnienie współistniejących faz, parametr porządku fazy nematicznej we współistnieniu, gęstości η_I , η_N obu faz oraz skok gęstości $\Delta\eta = \frac{2(\eta_N - \eta_I)}{(\eta_N + \eta_I)}$ i η_{CP}

L/D	α	ρ	η_I	η_N	$\Delta\eta$	$\frac{p v_0}{k_B T}$	η_{CP}
2	2.615	0.549	0.502	0.524	0.0412	7.020	0.8587
2.46	2.652	0.555	0.474	0.498	0.0496	5.605	0.8654
3	2.697	0.562	0.446	0.473	0.0579	4.587	0.8713
4	2.784	0.575	0.407	0.437	0.0706	3.509	0.8787
5	2.875	0.588	0.376	0.408	0.0809	2.889	0.8835
6	2.971	0.601	0.350	0.382	0.0897	2.477	0.8870
7	3.069	0.614	0.327	0.360	0.0973	2.176	0.8895
8	3.168	0.627	0.306	0.339	0.104	1.943	0.8915
9	3.265	0.639	0.287	0.320	0.110	1.755	0.8931
10	3.361	0.650	0.270	0.303	0.116	1.599	0.8943
100	5.114	0.783	0.0334	0.0416	0.219	0.149	0.9056
∞	5.481	0.799	0	0	0.243	0	0.9069

Tabela 6.2

Porównując wyniki umieszczone w tabeli (6.1) i (6.2) zauważamy, że linia punktów bifurkacji leży pomiędzy linią $\eta_N(L/D)$ i $\eta_I(L/D)$. W granicy $L/D \rightarrow \infty$ odtwarzamy wyniki modelu Onsagera. /patrz (4.21)/. Niewielkie różnice / $\sim 7\%$ / pomiędzy wynikami naszego modelu a (4.21) wynikają z różnej postaci

$f(\omega)$ /por.(6.11) i (4.20)/ użytej w obliczeniach. Punkt $L/D=2.46$ jest szczególny. W § 6.3.2 pokazemy, że linia bifurkacji N-SmA łączy się w tym punkcie z linią $\eta_N(L/D)$. Oznacza to, że dla $L/D < 2.46$ faza nematyczna jest metastabilna a globalne minimum \mathcal{F} odpowiada w zależności od gęstości bądź fazie izotropowej bądź fazie smektycznej.

Mechanizm przejścia fazowego N-I w naszym modelu jest następujący: cząstki uporządkowane orientacyjnie "słabiej" ze sobą oddziałują niż cząstki nieuporządkowane. Efektywna gęstość $\bar{\eta}$ jest mniejsza niż gęstość rzeczywista η i stąd $\Delta\Psi_{ref}(\bar{\eta}) < \Delta\Psi_{ref}(\eta)$ co oznacza że uporządkowanie orientacyjne zmniejsza \mathcal{F}^{ex} . Z drugiej strony część idealna \mathcal{F}^{id} /rotacyjna/ zawsze preferuje fazę izotropową. Przy pewnej gęstości \mathcal{F}^{ex} zaczyna dominować i następuje przejście fazowe N-I.

6.3. Przejście fazowe faza nematyczna - faza smektyczna A

6.3.1. Przypadek idealnego uporządkowania orientacyjnego

Rozważmy układ równoległych sferocylindrów. W tym przypadku f_{ref} jest dane wzorem (4.30ii), ponieważ w nieskończone silnym polu zewnętrznym $V_{ext}(\omega)$ /§ 5.5/, które porządkuje cząstki wzdłuż określonego kierunku w przestrzeni, faza izotropowa nie jest stabilna. Rolę układu odniesienia względem którego oblicza się energię swobodną stanu niejednorodnego przejmuje idealnie uporządkowana faza nematyczna.

Zbadajmy utratę stabilności fazy nematycznej względem zaburzeń o symetrii smektycznej

$$\delta\rho(\underline{r}_1, \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos(nkz) \quad (6.18)$$

które opisują periodyczną zmianę gęstości w kierunku osi $z \parallel n$.

ρ_n są parametrami porządku a $d=2\pi/k$ - okresem smektycznym, Ze wzoru (4.37) otrzymujemy c_2^{idN} dla idealnie uporządkowanej fazy nematycznej

$$-k_B T c_2^{idN} (\tilde{r}_1 - \tilde{r}_2) = 2 \Delta \Psi_{ref}'(\rho) W(\tilde{r}_1 - \tilde{r}_2) + \Delta \Psi_{ref}''(\rho) \rho \times \int d\tilde{r}_3 W(\tilde{r}_1 - \tilde{r}_3) W(\tilde{r}_3 - \tilde{r}_2). \quad (6.19)$$

Waga w (4.33) nie zależy od orientacji w przypadku idealnego uporządkowania. Warunek stabilności (2.39) zapisuje w następującej postaci

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\rho_n|^2 \left\{ \frac{1}{\rho} + 2 \Delta \Psi_{ref}'(\rho) \tilde{w}(nk) + \rho \Delta \Psi_{ref}''(\rho) \tilde{w}^2(nk) \right\} > 0, \quad (6.20)$$

gdzie

$$\tilde{w}(nk) = \int d\tilde{r} \cos nkz w(\tilde{r}) \quad (6.21)$$

jest transformatą Fouriera wagi w . Po prostych obliczeniach otrzymujemy

$$\tilde{w}(nk) = \left[\frac{4\pi}{(nk)^3} \left\{ \sin(nk(D+L)) - \sin(nkL) \right\} - \frac{4\pi D}{(nk)^2} \cos(nk(D+L)) \right] / (2\pi D^2 L + 4\pi D^3/3); \quad (6.22)$$

w granicy $L/D \rightarrow \infty$, $kL = \text{const}$

$$\tilde{w}(nk) = \frac{\sin(nkL)}{nkL} \quad (6.23)$$

Bezpośredni rachunek pokazuje, że wzór (6.23) otrzymujemy także dla układu idealnie uporządkowanych cylindrów o długości L . Oznacza to, że w tym przypadku układ idealnie uporządkowanych sferocylindrów o długości $L/D \rightarrow \infty$ jest równoważny układowi

cylinarów o dowolnej d_zł_ośc_i L.

Warunek (6.20) załamuje się najpierw dla n=1 tj. $\rho_{n=0} \geq 2$ i

$$1 + 2 \tilde{W}(k) \rho \Delta \Psi'_{ref}(\rho) + \tilde{W}^2(k) \rho^2 \Delta \Psi''_{ref}(\rho) = 0. \quad (6.24)$$

Gęstość bifurkacji ρ^* odpowiada minimum funkcji $\rho(k)$ spełniającej równanie (6.24). Różniczkując (6.24) względem k otrzymujemy że k^* odpowiadające minimum $\rho(k)$ spełnia równanie

$$\frac{d\tilde{W}(k)}{dk} = 0. \quad (6.25)$$

Tabela (6.3) przedstawia otrzymane wyniki dla $L/D \in (0, \infty)$.

Gęstość bifurkacji jest przedstawiona zarówno w jednostkach ρ_{cp} jak i objętości cząstki v_0 .

L/D	0	0,25	0,5	1	2	3	5	∞
ρ^*/ρ_{cp}	0.552	0.462	0.414	0.368	0.338	0.328	0.319	0.309
η^*	0.409	0.360	0.332	0.307	0.291	0.286	0.282	0.280
d/L	∞	5.6	3.4	2.4	1.9	1.7	1.6	1.4

Tabela 6.3

Gęstość bifurkacji maleje wraz ze wzrostem L/D, szczególnie szybko dla $L/D \in (0, 2)$. Dla $L/D > 5$ gęstość bifurkacji jest praktycznie stała. Okres smektyczny liczony w jednostkach L również maleje gdy L/D rośnie. W praktyce d jest trochę większe niż długość cząsteczki L+D. Gdy $L/D \rightarrow 0$ wtedy $d/L \rightarrow D/L$.

Gęstość fazy smektycznej wyraża się wzorem

$$\rho(z) = \rho \varphi(kz) = \rho \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos(nkz) \right) \quad (6.26)$$

Wstawiając (6.26) do (4.27)-(4.29) otrzymujemy energię swobodną na jedną cząsteczkę. Nieskończoności wynikające z $V_{ext}(\omega)$ i $\ln f(\omega)$ wzajemnie się znoszą tak jak to pokazaliśmy w § 5.5 przy omawianiu idealnego uporządkowania w pobliżu ściany.

Korzystając z tego faktu dostajemy \mathcal{F} ,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}/Nk_B T = & (\ln \Lambda^3 \rho - 1) + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \varphi(\xi) \ln \varphi(\xi) + \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \varphi(\xi) \Delta \Psi_{\text{ref}}(\eta \bar{\varphi}(\xi)), \end{aligned} \quad (6.27)$$

$$\bar{\varphi}(\xi) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \tilde{w}(nk) \cos(n\xi) \quad (6.28)$$

Zminimalizujemy \mathcal{F} względem ρ_n i k . Po prostym rachunku otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}/Nk_B T}{\partial \rho_n} = & \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \cos n\xi \ln \varphi(\xi) + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \cos n\xi \Delta \Psi_{\text{ref}}(\eta \bar{\varphi}(\xi)) + \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \varphi(\xi) \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\eta \bar{\varphi}(\xi)) \eta \tilde{w}(nk) \cos n\xi = 0, \end{aligned} \quad (6.29)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}/Nk_B T}{\partial k} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \varphi(\xi) \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\eta \bar{\varphi}(\xi)) \eta \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos n\xi \frac{d\tilde{w}(nk)}{dk} = 0. \quad (6.30)$$

Równania te mają dwa rozwiązania: nematyczne $\rho_n, k \neq 0$ oraz smektyczne $\rho_n, k = 0$. Przeprowadźmy analizę rozwiązań równań (6.29), (6.30) w pobliżu punktu utraty stabilności fazy nematycznej /analiza bifurkacji/. Pozwoli to ustalić rodzaj przejścia N-SmA. W tym celu sprametryzujemy rozwiązanie równań (6.29) (6.30) w pobliżu η^*, k^* w następujący sposób

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_1^{(1)} \varepsilon, \\ \eta &= \eta^* + \eta^{(1)} \varepsilon + \eta^{(2)} \frac{\varepsilon^2}{2!} + \dots, \\ k &= k^* + k^{(1)} \varepsilon + k^{(2)} \frac{\varepsilon^2}{2!} + \dots, \\ \rho_n &= \rho_n^{(1)} \varepsilon + \rho_n^{(2)} \frac{\varepsilon^2}{2!} + \dots, \quad n \geq 2 \end{aligned} \quad (6.30)$$

Wstawmy (6.31) do (6.29) i (6.30). Ponieważ równania te muszą być spełnione dla dowolnego ε więc

$$\frac{d^m}{d\varepsilon^m} \left\{ \frac{\partial F/Nk_B T}{\partial \rho_n} \right\} \Big|_{\varepsilon=0} = 0, \quad (6.32)$$

$$\frac{d^m}{d\varepsilon^m} \left\{ \frac{\partial F/Nk_B T}{\partial k} \right\} \Big|_{\varepsilon=0} = 0, \quad m=1, 2, \dots$$

Dla $m=1, 2$ odtwarzamy warunki bifurkacji (6.24). Dalsze rachunki prowadzą do następujących wyników

$$\rho_1 = \rho_1^{(1)} \varepsilon,$$

$$\rho_2 = \rho_2^{(2)} \frac{\varepsilon^2}{2!} + O(\varepsilon^3), \quad (6.33)$$

$$\rho_n = O(\varepsilon^n),$$

$$\eta = \eta^* + \eta^{(2)} \frac{\varepsilon^2}{2!} + O(\varepsilon^3),$$

$$k = k^* + O(\varepsilon^2).$$

Zaznaczyliśmy w jawnej formie tylko te współczynniki rozwinięć, które są niezbędne do określenia rodzaju przejścia fazowego. Współczynniki $\rho_2^{(2)}$ i $\eta^{(2)}$ są podane w dodatku C. $\rho_1^{(1)}$ wyznacza skalę. Eliminując ε z równania na η i wstawiając je do równania na ρ_1 otrzymujemy

$$\rho_1 = \left\{ \frac{1}{\eta^{(2)}} (\eta - \eta^*) \right\}^{1/2} \quad (6.34)$$

Zostało sprawdzone numerycznie, że $\frac{1}{\eta^{(2)}} > 0$ a więc rozwiązanie smektyczne istnieje powyżej punktu bifurkacji ($\eta > \eta^*$). Oznacza to, że przejście fazowe jest ciągłe i że punkt bifurkacji η^* jest punktem przejścia fazowego. ρ_2 , ρ_3 są również rosnącymi funkcjami η tak samo jak dominujący parametr porządku ρ_1 . Zanik ρ_1 przy $\eta \rightarrow \eta^*$ jest dany przez zależność potęgową z wykładnikiem $1/2$ charakterystycznym dla teorii pola średniego /142/.

W pobliżu punktu bifurkacji różnica energii swobodnych fazy smektycznej i fazy nematycznej wyraża się wzorem

$$\frac{F^S - F^N}{N k_B T} = 3 \cdot \frac{\partial^3 F / N k_B T}{\partial p_1^2 \partial \eta} (\rho_1^{(1)})^2 \eta^{(2)} \frac{\epsilon^4}{4!} + O(\epsilon^6) \quad (6.35)$$

Ponieważ $\frac{\partial^3 F}{\partial p_1^2 \partial \eta} < 0$ i $\eta^{(2)} > 0$ więc $F^S < F^N$ co potwierdza wniosek o rodzaju przejścia fazowego. Rozwiązanie smektyczne powyżej punktu η^* ma niższą energię swobodną niż rozwiązanie nematyczne, a w $\eta = \eta^*$ obie energie są równe. Punkt $\eta = \eta^*$ jest więc punktem przejścia fazowego ciągłego.

Mechanizm przejścia fazowego N-SmA w układzie idealnie uporządkowanych sferocylindrów jest następujący:

Cząsteczka z fazy smektycznej ma większą swobodę ruchu translacyjnego w płaszczyźnie xy /płaszczyzna równoległa do warstw smektycznych/ i oddziałuje z mniejszą liczbą cząstek niż cząsteczka z fazy nematycznej. Zysk entropowy związany z utworzeniem warstw opisuje trzeci wyraz we wzorze (6.27) wzięty ze znakiem przeciwnym. Z drugiej strony ruch danej cząstki w fazie smektycznej jest ograniczony do jednej warstwy. Zmniejszenie entropii translacyjnej związane z tym efektem jest opisywane przez drugi wyraz we wzorze (6.27) wzięty ze znakiem ujemnym.

Przy pewnej gęstości wkład wyrazu trzeciego we wzorze (6.27) do energii swobodnej staje się dominujący i wtedy następuje przejście fazowe. Zrozumiałe jest, że gęstość przejścia fazowego η^* maleje z L/D . Im dłuższe są cząstki tym większy jest zysk entropowy związany z utworzeniem warstw.

6.3.2. Przypadek nieidealnego uporządkowania orientacyjnego

Zbadajmy teraz układ sferocylindrów w fazie nematycznej bez pola zewnętrznego. Funkcja korelacji c_2^N /patrz (4.37)/ wyraża się wzorem

$$\begin{aligned}
 -k_B T c_2^N(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, \omega_1, \omega_2) = & 2 \Delta \Psi_{ref}'(\bar{\rho}) W(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) \times \\
 & \times \Delta \Psi_{ref}''(\bar{\rho}) \Delta \bar{\rho}(\omega_1) \Delta \bar{\rho}(\omega_2) + \Delta \Psi_{ref}'(\bar{\rho}) \Delta \bar{\rho}(\omega_1) \int d\omega_3 \rho f(\omega_3) \times \\
 & \times W(\underline{r}_{12}, \omega_1, \omega_3) + \Delta \Psi_{ref}'(\bar{\rho}) \Delta \bar{\rho}(\omega_2) \int d\omega_3 \rho f(\omega_3) W(\underline{r}_{12}, \omega_2, \omega_3) + \\
 & + \Delta \Psi_{ref}''(\bar{\rho}) \rho \int d\omega_3 d\omega_4 d\underline{r}_3 W(\underline{r}_1 - \underline{r}_3, \omega_1, \omega_3) W(\underline{r}_3 - \underline{r}_2, \omega_2, \omega_4) \times \\
 & \times \rho^2 f(\omega_3) f(\omega_4), \quad (6.36)
 \end{aligned}$$

gdzie $\bar{\rho}$ jest dane wzorem (6.12) a $f(\omega)$ wzorem (6.11). c_2^N ma symetrię fazy nematycznej.

Zbadajmy utratę stabilności fazy nematycznej względem zaburzeń o symetrii smektycznej

$$\delta \rho(\underline{r}, \omega) = f(\omega) \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos n k z \quad \text{lub ogólnie} \quad f(\omega) \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n e^{i n k \underline{r}} \quad (6.37)$$

Stosując wzór (2.39) i korzystając z wyrażenia

$$\int d\omega_1 f(\omega_1) \Delta \bar{\rho}(\omega_1) = 0, \quad (6.38)$$

otrzymujemy warunek na stabilność fazy nematycznej względem zaburzeń smektycznych,

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\rho_n|^2 \{ 1 + 2\rho \Delta \Psi_{ref}'(\bar{\rho}) W_N(n \underline{k}, d) + \rho^2 \Delta \Psi_{ref}''(\bar{\rho}) W_N^2(n \underline{k}, d) \} > 0 \quad (6.39)$$

$$W_N(n \underline{k}, d) = \int W(\underline{r}, \omega_1, \omega_2) e^{i n \underline{k} \cdot \underline{r}} f(\omega_1) f(\omega_2) d\underline{r} d\omega_1 d\omega_2 \quad (6.40)$$

gdzie d jest dane równaniem (6.13). Zakładamy, że warunek (6.39) załamuje się najpierw dla $n=1$

$$1 + 2\rho \Delta\Psi'_{ref}(\bar{\rho}) W_N(\underline{k}_{1d}) + \rho^2 \Delta\Psi''_{ref}(\bar{\rho}) W_N^2(\underline{k}_{1d}) = 0. \quad (6.41)$$

Wektor \underline{k} dla którego (6.41) jest spełnione dla minimalnej gęstości ρ jest rozwiązaniem równania

$$\frac{dW_N(\underline{k}_{1d})}{d\underline{k}} = 0. \quad (6.42)$$

Układ równań (6.42) (6.41) i (6.13) został rozwiązany numerycznie. Całki siedmiokrotne występujące w (6.40) zostały zredukowane do całek pięciokrotnych przez całkowanie względem \underline{r} z wykorzystaniem parametryzacji bryły wykluczonej objętości podanej w § 4.1.

Tabela (6.4) zawiera uzyskane wyniki tj. gęstość bifurkacji η_{N-SmA}^*

L/D	k^*_L	d^*	η_{N-SmA}^*	$\frac{pv_0}{k_B T}$	d/L	d/(L+D)	Q
2	4.830	1.543	0.509	6.928	1.301	0.867	0.344
2.46	4.572	2.646	0.498	5.603	1.374	0.977	0.554
3	4.499	3.668	0.496	4.867	1.397	1.047	0.682
3.29	4.485	4.21	0.498	4.624	1.401	1.074	0.728
3.5	4.480	4.643	0.500	4.482	1.403	1.091	0.757
4	4.477	5.759	0.507	4.246	1.403	1.123	0.810
4.5	4.482	7.047	0.517	4.109	1.402	1.147	0.849
5	4.496	8.477	0.528	4.042	1.398	1.165	0.876
6	4.525	11.829	0.553	4.034	1.389	1.190	0.913
8	4.580	19.926	0.600	4.149	1.372	1.219	0.949
10	4.622	30.186	0.641	4.310	1.359	1.236	0.966

Tabela (6.4)

wektor falowy k^* , parametr d^* , parametr porządku nematycznego Q , ciśnienie p oraz okres smektyczny d . Porównując tabelę (6.4) z tabelą (6.2) zauważamy, że dla $L/D=2.46$ linia bifurkacji N-SmA łączy się z linią $\eta_N(L/D)$. Oznacza to, że dla $L/D < 2.46$ następuje bezpośrednie przejście fazowe faza izotropowa - faza smektyczna. Gęstość bifurkacji szybko rośnie z L/D dla $L/D \gtrsim 3$, maleje zaś dla $L/D \lesssim 3$. Parametr porządku rośnie wzdłuż całej linii bifurkacji. Wyniki te szczegółowo przedyskutujemy po przeprowadzeniu analizy bifurkacji.

Przybliżamy $\rho(z, \omega)$ dla fazy smektycznej następującym wzorem:

$$\rho(z, \omega) = \rho_f(\omega) \left(1 + \sum_{h=1}^{\infty} \rho_n \cos nkz \right) = \rho_f(\omega) \varphi(kz). \quad (6.43)$$

Przybliżenie to spełnia warunki periodyczności (2.12) niemniej pomijamy w nim zależność orientacyjnej funkcji rozkładu od zmiennej z . Energia swobodna na jedną cząsteczkę jest równa /patrz (4.29)/

$$\begin{aligned} \mathcal{F}/Nk_B T = & \frac{1}{2\pi} \int d\omega \int_0^{2\pi} d\xi f(\omega) \varphi(\xi) \left\{ \ln(\Lambda^3 \rho_f(\omega) \varphi(\xi)) - 1 \right\} + \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \varphi(\xi) \Delta \Psi_{ref}(\eta \bar{\varphi}(\xi)), \end{aligned} \quad (6.44)$$

$$\bar{\varphi}(\xi) = W_N(0, d) + \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n W_N(nk_1 d) \cos n\xi. \quad (6.45)$$

Dla $\rho_n \neq 0$ jest to energia swobodna fazy smektycznej, zaś dla $\rho_n = 0$ (6.44), redukuje się do wzoru (6.9) na energię swobodną fazy nematycznej.

Minimalizujemy \mathcal{F} ze względu na ρ_n , d i k . W wyniku otrzymujemy następujące równania:

$$\frac{\partial F/Nk_B T}{\partial \rho_n} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \cos n\xi \ln \varphi(\xi) + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \cos n\xi \Delta \Psi_{\text{ref}}(\eta \bar{\varphi}(\xi))$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \varphi(\xi) \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\eta \bar{\varphi}(\xi)) \eta w_n(nk_{1d}) \cos n\xi = 0, \quad (6.46)$$

$$\frac{\partial F/Nk_B T}{\partial k} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \varphi(\xi) \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\eta \bar{\varphi}(\xi)) \eta \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos n\xi \frac{\partial w_n(nk_{1d})}{\partial k} = 0, \quad (6.47)$$

$$\frac{\partial F/Nk_B T}{\partial d} = \mathcal{L}(\langle P_2^2 \rangle - Q^2) + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\xi \varphi(\xi) \Delta \Psi'_{\text{ref}}(\eta \bar{\varphi}(\xi)) \times$$

$$\times \eta \left(\frac{\partial w_n(0_{1d})}{\partial d} + \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \frac{\partial w_n(nk_{1d})}{\partial d} \cos n\xi \right) = 0. \quad (6.48)$$

Parametryzację rozwiązań równań (6.46) - (6.48) w okolicach punktu bifurkacji przeprowadzamy tak jak w § 6.3.1 i badamy kolejne rzędy rozwinięcia równań w ε . W zerowym rzędzie w ε odtwarzamy równanie (6.13), a w pierwszym rzędzie w ε równanie bifurkacji (6.41). W drugim rzędzie w ε odtwarzamy równanie (6.42) oraz otrzymujemy

$$d^{(1)} = \eta^{(1)} = 0, \quad (6.49)$$

$$\rho_2^{(2)} = -(\rho_1^{(1)})^2 \frac{\partial^3 F}{\partial \rho_2 \partial \rho_1^2} \Big|_{\varepsilon=0} / \frac{\partial^2 F}{\partial \rho_2^2} \Big|_{\varepsilon=0}, \quad (6.50)$$

$$(\rho_1^{(1)})^2 \frac{\partial^3 F}{\partial d \partial \rho_1^2} \Big|_{\varepsilon=0} + d^{(2)} \frac{\partial^2 F}{\partial d^2} \Big|_{\varepsilon=0} + \eta^{(2)} \frac{\partial^2 F}{\partial d \partial \eta} \Big|_{\varepsilon=0} = 0. \quad (6.51)$$

Trzeci rząd rozwinięcia w ε prowadzi m.in. do równania

$$3 \rho_2^{(2)} \rho_1^{(1)} \frac{\partial^3 F}{\partial \rho_2 \partial \rho_1^2} \Big|_{\varepsilon=0} + (\rho_1^{(1)})^3 \frac{\partial^4 F}{\partial \rho_1^4} \Big|_{\varepsilon=0} +$$

$$(6.52)$$

$$2 \rho_1^{(1)} d^{(2)} \frac{\partial^3 F}{\partial d \partial \rho_1^2} \Big|_{\varepsilon=0} + 2 \rho_1^{(1)} \eta^{(2)} \frac{\partial^3 F}{\partial \eta \partial \rho_1^2} \Big|_{\varepsilon=0} = 0$$

Z równania (6.51) i (6.52) obliczamy $d^{(2)}$ i $\eta^{(2)}$. Z dokładnością do ε^4 różnica energii swobodnej fazy smektycznej i nematycznej jest równa

$$\Delta F^{S-N} = F^S - F^N = 3 \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \eta \partial d} d^{(2)} + \frac{\partial^3 F}{\partial \rho_1^2 \partial \eta} (\rho_1^{(1)})^2 \right] \eta^{(2)} \frac{\varepsilon^4}{4!} \quad (6.53)$$

Eliminując $\varepsilon \sim \left(\frac{\eta - \eta_{N-SmA}^*}{\eta^{(2)}} \right)^{1/2}$ z równań otrzymujemy

$$\rho_1 \approx \left(\frac{\eta - \eta_{N-SmA}^*}{\eta^{(2)}} \right)^{1/2}, \quad (6.54)$$

$$\Delta F^{S-N} \approx 3 \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \eta \partial d} \Big|_{\varepsilon=0} d^{(2)} + \frac{\partial^3 F}{\partial \rho_1^2 \partial \eta} \Big|_{\varepsilon=0} (\rho_1^{(1)})^2 \right] \frac{1}{\eta^{(2)}} (\eta - \eta_{N-SmA}^*)^2 \quad (6.55)$$

Z obliczeń numerycznych wynika, że

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta \partial d} \Big|_{\varepsilon=0} d^{(2)} + \frac{\partial^3 F}{\partial \rho_1^2 \partial \eta} \Big|_{\varepsilon=0} (\rho_1^{(1)})^2 < 0 \quad (6.56)$$

więc znak $1/\eta^{(2)}$ decyduje o rodzaju przejścia fazowego. Dla $L/D > 3.29$ $1/\eta^{(2)} > 0$ i przejście jest ciągłe, zaś dla $L/D < 3.29$ $1/\eta^{(2)} < 0$ i przejście jest pierwszego rodzaju. W tym drugim przypadku

$$\Delta F^{S-N} > 0, \quad \eta \sim \eta_{N-SmA}^* \quad (6.57)$$

co oznacza, że istnieje "gałąź" rozwiązań smektycznych o większej energii niż energia fazy nematycznej w pobliżu η_{N-SmA}^* :

Występowanie takiej "gałęzi" rozwiązań jest charakterystyczne dla przejść fazowych pierwszego rodzaju [14]. Dla $L/D = 3.29$ linia przejść pierwszego rodzaju łączy się z linią przejścia ciągłego. Punkt ten nazywamy trójkrytycznym.

Mechanizm tworzenia fazy smektycznej w omawianym układzie jest związany, tak jak w przypadku układu cząstek równoległych ze zwiększeniem entropii translacyjnej w płaszczyźnie warstw.

Zysk ten jest większy niż zmniejszenie entropii translacyjnej związanej z ruchem cząstek w kierunku prostopadłym do warstw. Taki scenariusz nie jest jednak kompletny, ponieważ w układzie z orientującym polem zewnętrznym /idealne uporządkowanie/

$\eta_{N-SmA}^*(L/D)$ maleje z L/D , a w układzie bez pola wielkość ta rośnie z L/D . Aby wytłumaczyć te różnice zbadajmy wielkość $x=L \langle \sin\theta \rangle$ wzdłuż linii przejścia fazowego N-SmA. Wielkość ta opisuje średnie odchylenie cząstki w kierunku poprzecznym do osi z. Aby utworzenie warstw prowadziło do zwiększenia entropii translacyjnej cząstki muszą być silnie uporządkowane a więc x musi być małe. Tabela (6.5) pokazuje x w funkcji L/D .

L/D	4	4.5	5	6	8	10
x/D	1.256	1.259	1.260	1.267	1.309	1.324

Tabela (6.5)

Wielkość ta bardzo wolno rośnie wzdłuż linii przejścia fazowego w przeciwieństwie do parametru porządku Q /tabela (6.4)/. W przypadku idealnego uporządkowania pole zewnętrzne wymusza $x=0$.

W przypadku bez pola zmniejszenie x można wymusić tylko zwiększając gęstość. Dlatego $\eta_{N-SmA}^*(L/D)$ rośnie z L/D i oczywiście jest większe niż w przypadku idealnego uporządkowania.

6.4. Utrata stabilności fazy izotropowej względem zaburzeń smektycznych

Zaburzenie względem, którego badamy łamanie stabilności fazy izotropowej ma teraz następującą postać:

$$\delta\rho(\underline{r}, \omega) = \sum_{\underline{n}} \sum_{L=2,4,\dots} \rho_{nL} \cos(\underline{n} \cdot \underline{k} \cdot \underline{r}) P_L(\omega) \quad (6.58)$$

Faza smektyczna jest uporządkowana zarówno orientacyjnie jak i translacyjnie, stąd mieszany charakter zaburzenia (6.58) /19/. Wzory (6.5) na c_2^{iso} oraz (2.39) prowadzą do warunku stabilności fazy izotropowej względem zaburzeń (6.58).

$$\begin{aligned} & \sum_n \sum_{LL'} \rho_{nL} \rho_{nL'} \left\{ \frac{4\pi}{\rho} \int d\omega_1 P_L(\omega_1) P_{L'}(\omega_1) + 2 \Delta\Psi'_{ref}(\rho) \right. \\ & \times \int d\tilde{r}_1 d\omega_1 d\omega_2 W(\tilde{r}_1, \omega_1, \omega_2) \cos(n\tilde{k}\tilde{r}_1) P_{L'}(\omega_1) P_L(\omega_2) + \\ & + \Delta\Psi''_{ref}(\rho) \rho \cdot \int d\tilde{r}_1 d\omega_2 \frac{d\omega_4}{4\pi} P_{L'}(\omega_2) W(\tilde{r}_1, \omega_2, \omega_4) \cos(n\tilde{k}\tilde{r}_1) \times \\ & \left. \times \int d\tilde{r}_2 d\omega_1 \frac{d\omega_3}{4\pi} P_L(\omega_1) W(\tilde{r}_2, \omega_1, \omega_3) \cos(n\tilde{k}\tilde{r}_2) \right\} > 0 \end{aligned} \quad (6.59)$$

Dla każdego n (6.59) musi być spełnione tzn.

$$\sum_{LL'} W_{LL'} \rho_{nL} \rho_{nL'} > 0 \quad (6.60)$$

gdzie $W_{LL'}$, jest dane przez wyrażenie w nawiasie klamrowym z (6.59).

Zakładamy, że stabilność załamuje się najpierw dla $L, L'=0, 2$. W tym przypadku aby zapewnić dodatniość formy (6.60) muszą być spełnione trzy warunki /19/.

$$W_{00} > 0, \quad (6.61)$$

$$W_{22} > 0, \quad (6.62)$$

$$W_{00}W_{22} - W_{20}^2 > 0 \quad (6.63)$$

Zerowanie się któregośkolwiek z wyrażeń (6.61) - (6.63) wyznacza pewną linię $\rho^*(L/D)$. Linia utraty stabilności jest wyznaczona przez te gęstości ρ^* , które są najmniejsze dla danego L/D .

Obliczenia numeryczne zostały przeprowadzone w przedziale

(0,2.46) ponieważ w tym przedziale występuje bezpośrednio przejście fazowe faza izotropowa-faza smektyczna A /patrz § 6.3/. Dla $2 < L/D < 2.46$ najpierw warunek (6.62) przechodzi w równość przy czym bifurkacja następuje dla $k=0$. Oznacza to, że pomimo, iż spodziewamy się przejścia fazowego I-SmA bifurkacja zachodzi dla zaburzeń czysto nematycznych. W przedziale $1.5 < L/D < 2$ linię bifurkacji wyznacza warunek (6.63) / $k \neq 0$ /. Dla $L/D < 1.5$ stabilność łamie się dla zaburzeń czysto smektycznych, a linię bifurkacji wyznacza zerowanie się (6.61). Wyniki liczbowe zostaną przedstawione na diagramie fazowym w § 6.6.

6.5. Punkt potrójny: Współistnienie SmB-SmA-N

Smektyk B jest scharakteryzowany periodycznym bądź quasi-periodycznym porządkiem heksagonalnym w warstwach. Załóżmy, że krystalizacja w warstwach w przejściu fazowym SmA-SmB zachodzi podobnie do krystalizacji dwuwymiarowego układu twardych dysków. Jeżeli tak jest to przejście fazowe SmA-SmB zachodzi przy takiej gęstości cząstek w warstwie przy której krystalizują twarde dyski. Proste przeliczenie gęstości powierzchniowej ρ_S krystalizacji dysków na gęstość objętościową prowadzi do wzoru na gęstość przy której tworzy się SmB.

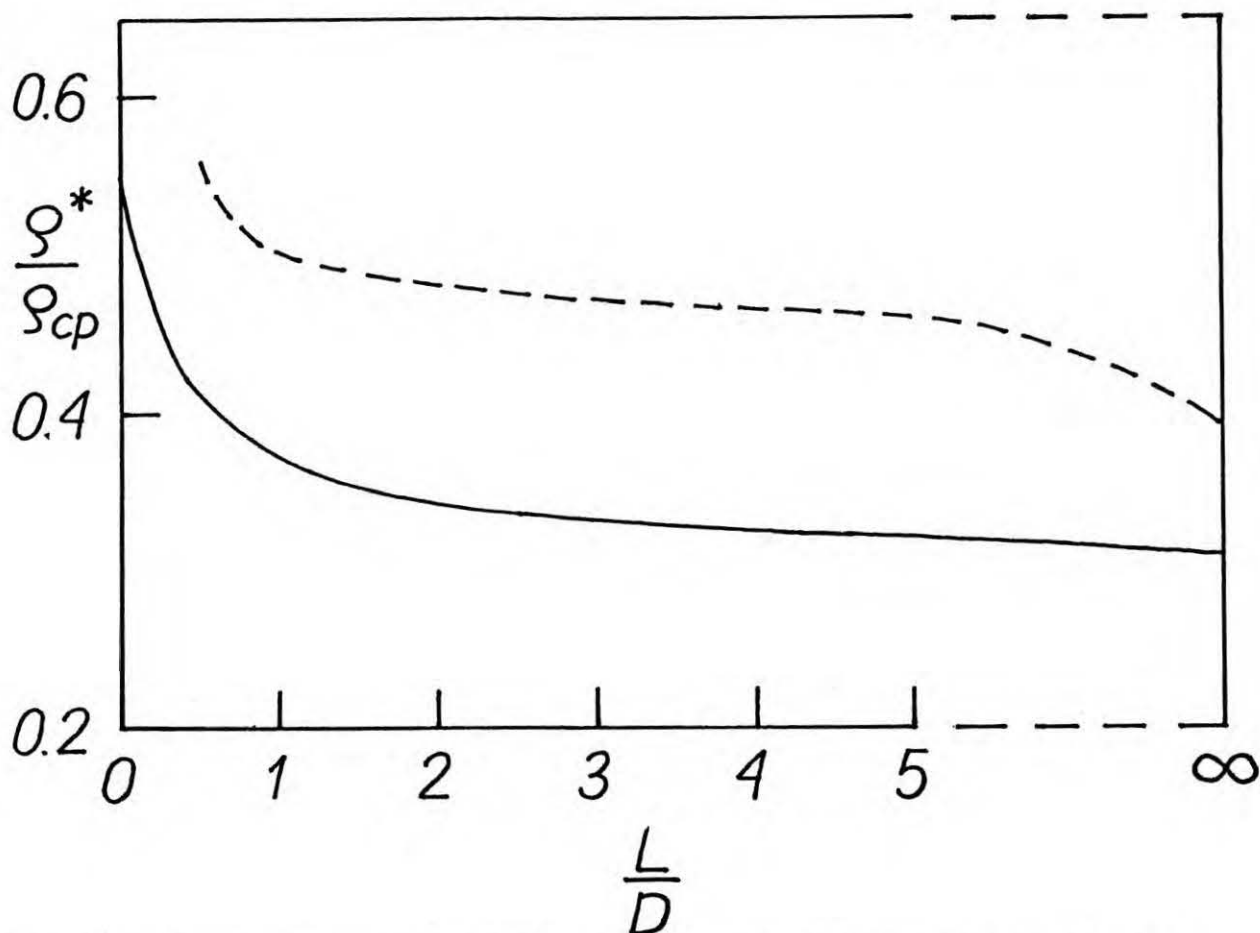
$$\rho_{V_0} = \rho_S \cdot \frac{V_0}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 d}, \quad (6.64)$$

gdzie d jest okresem smektycznym. Wielkość d jest ściśle policzona na linii przejścia fazowego N-SmA. Twarde dyski krystalizują przy gęstości $4 \rho_S / \pi D^2 = 0.69$ /143/. Obliczenie wykorzystujące wzór (6.64) pokazuje że dla $L/D=6$ $\eta_{N-SmA}^* = \rho_{V_0} = 0.55$ / $d=1.3895$ /. Punkt ten możemy uznać za punkt potrójny, albowiem współistnieją w nim trzy fazy: nematyczna, smektyczna A i smektyczna B.

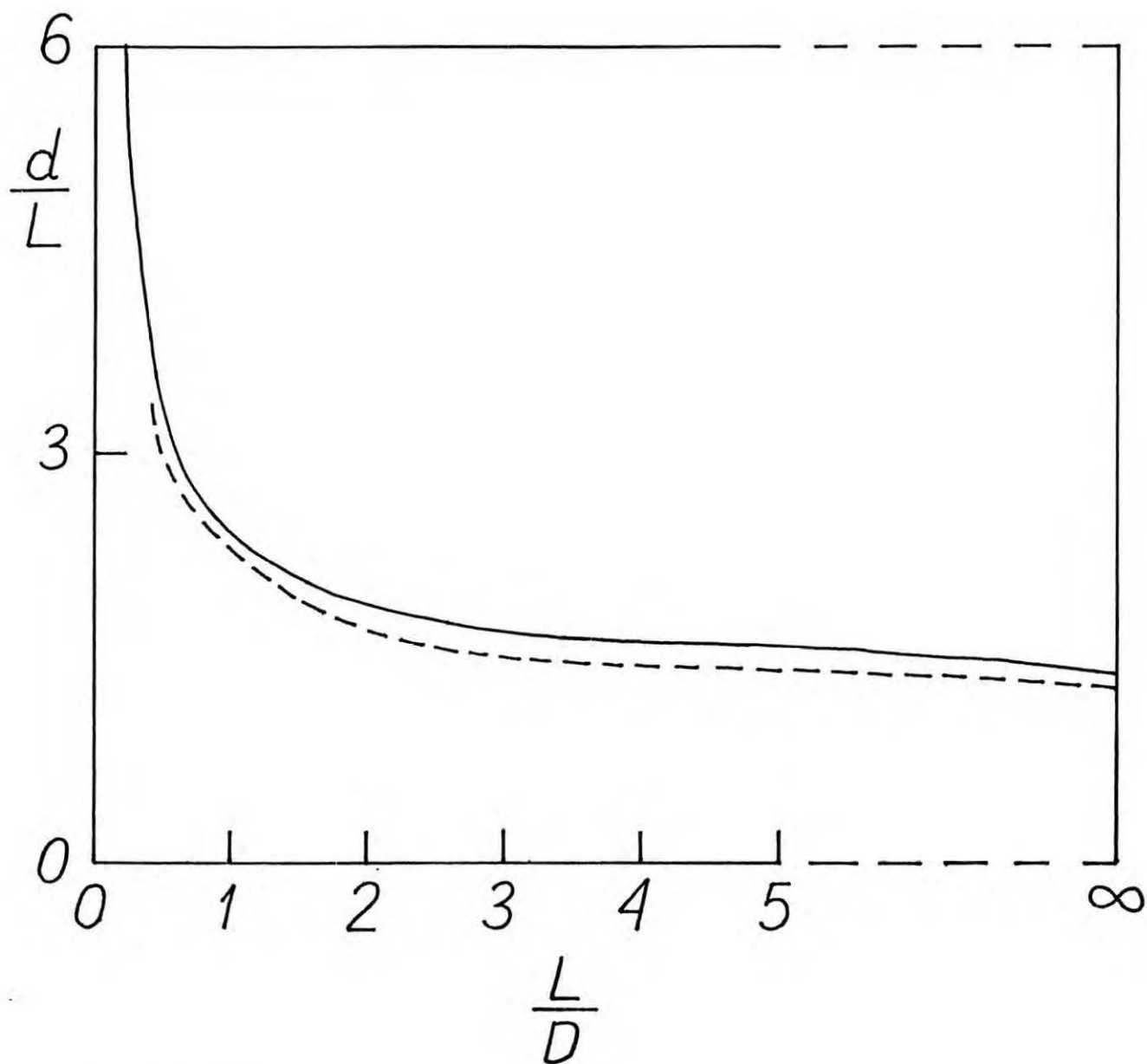
6.6. Diagramy fazowe, porównanie z symulacjami komputerowymi i innymi teoriami

6.6.1. Porównanie dla układu sferocylindrów równoległych

Rysunki (6.1.) i (6.2) przedstawiają odpowiednio gęstość przy której zachodzi przejście fazowe N-SmA i okres smektyczny w punkcie przejścia jako funkcje L/D . Linia przerywaną zostały zaznaczone wyniki symulacji. W symulacjach komputerowych ρ^*/ρ_{cp} zmienia się od 0.39 dla $L/D \rightarrow \infty$ do 0.56 dla $L/D=0.5$. Nasze wyniki /tabela (6.3) i wykres (6.1)/ są zgodne z symulacjami w granicach 25%. Okres smektyczny rys. (6.2) zgadza się z wynikami symulacji z dokładnością 10-cio procentową.



rys. (6.1) gęstość przejścia fazowego N-SmA w funkcji długości sferocylindra dla układu równoległych sferocylindrów. Linia przerywaną został zaznaczony wynik symulacji komputerowych. Linia ciągłą - wynik modelu.



rys.(6.2) okres smektyczny w funkcji długości sferocylindra. Linia przerywana - wynik symulacji. Linia ciągła - wynik modelu.

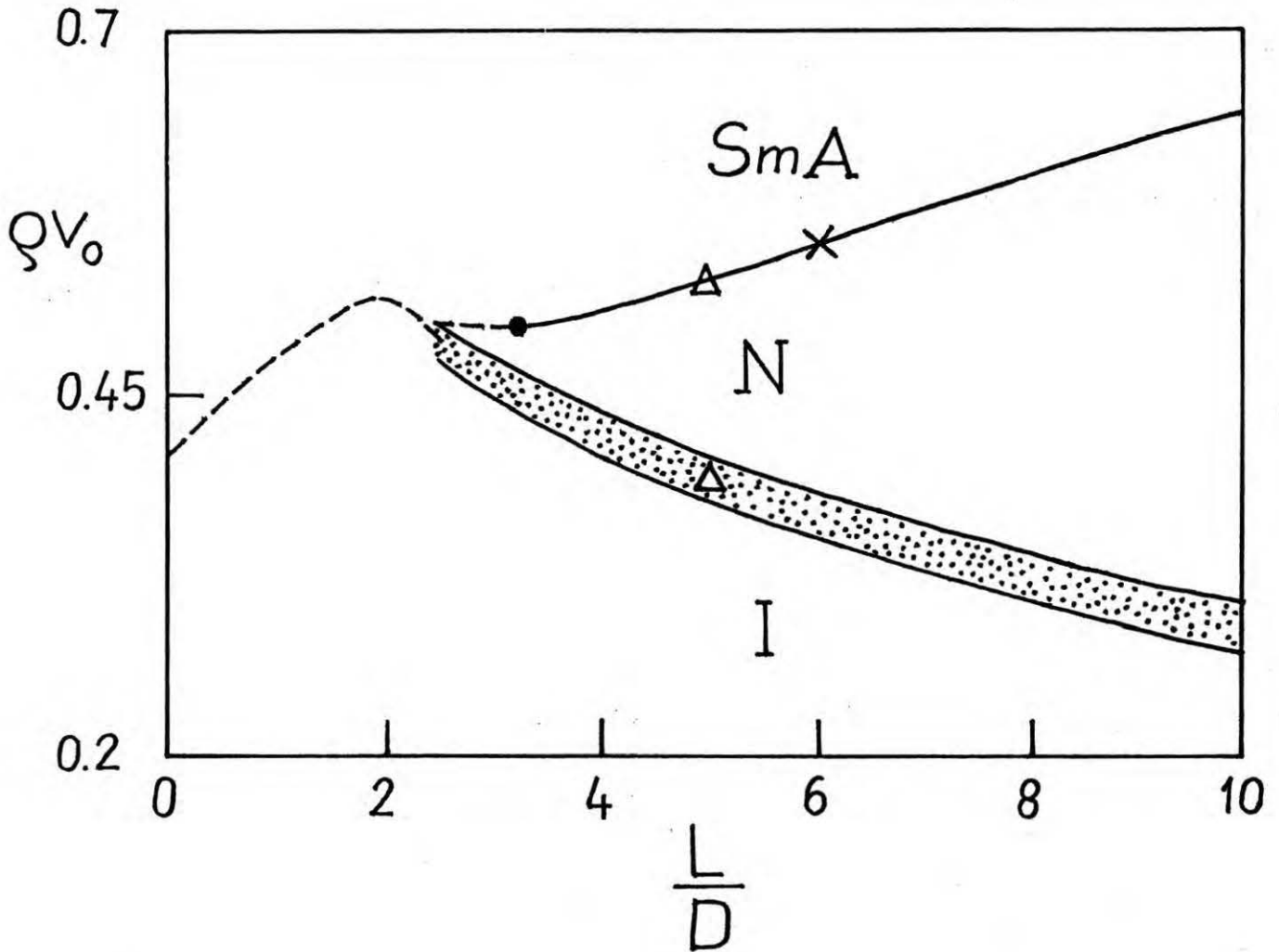
W symulacjach przejście fazowe N-SmA obserwuje się aż do $L/D=0.25$. Dla $L/D < 0.25$ następuje bezpośrednie przejście fazowe ciec-ciało stałe. W naszym modelu faza smektyczna występuje aż do $L/D=0$ tj. nawet dla twardych kul. Dla $L/D=0$ zostało zbadane przejście fazowe ciec-ciało stałe w tym modelu /51/. Okazuje się, że gęstość ρ_{N-SmA}^* ($L/D=0$) jest mniejsza niż gęstość płynu twardych kul współlistniejących z ciałem stałym. Ten нефизyczny wynik jest spowodowany uproszczoną postacią wagi, która w przybliżeniu zaproponowanym w rozdziale 4. nie zależy od gęstości. $L/D=0.25$ wyznacza granicę stosowalności zaproponowanego modelu w układzie idealnie uporządkowanych sferocylindrów.

Wyniki zgodne z symulacjami z dokładnością do 10% w całym zakresie L/D uzyskali Somoza i Tarazona /136/. Warto podkreślić, że krzywa $\rho^*(L/D)$ w ich pracy ma identyczny kształt jak ta uzyskana w modelu SDA przedstawionym w rozdziale 4; ^{rys. 4.1} jest tylko przesunięta jako całość w stronę wyższych gęstości. Dzięki temu, że $\rho^*(L/D)$ szybko rośnie gdy $L/D \rightarrow 0$ model Somozy i Tarazony przewiduje przejście fazowe ciec-ciało stałe przed pojawieniem się fazy smektycznej. Mulder /134/ zbadał bifurkację w swoim modelu w granicznym przypadku $L/D = \infty$ i uzyskał wynik $\rho^*/\rho_{cp} = 0.41$ zgodny z symulacjami. Autor jednak nie pokazał, że przejście fazowe N-SmA jest ciągłe. Z kolei w modelu Wena i Meyera /135/ uzyskuje się ciągłe przejście N-SmA ale dla gęstości $\rho^*/\rho_{cp} = 0.2$ niezależnej od L/D .

Podsumowując: jakościowo jak również ilościowo zaproponowany model dobrze opisuje zjawisko przejścia fazowego N-SmA w układzie równoległych sferocylindrów o długości $L/D > 0.25$.

6.6.2 Porównanie dla układu sferocylindrów nierównoległych

Rysunek (6.3) przedstawia globalny diagram fazowy układu twardych sferocylindrów bez orientującego pola zewnętrznego.



rys. (6.3) Diagram fazowy układu sferocylindrów
I - faza izotropowa, N- faza nematyczna, SmA - faza smektyczna A
 Δ - wyniki symulacji, \blacksquare - punkt trójkrytyczny, \times - punkt potrójny /N-SmA-SmB/, linia przerywana - linia bifurkacji, linia ciągła - linia przejścia fazowego

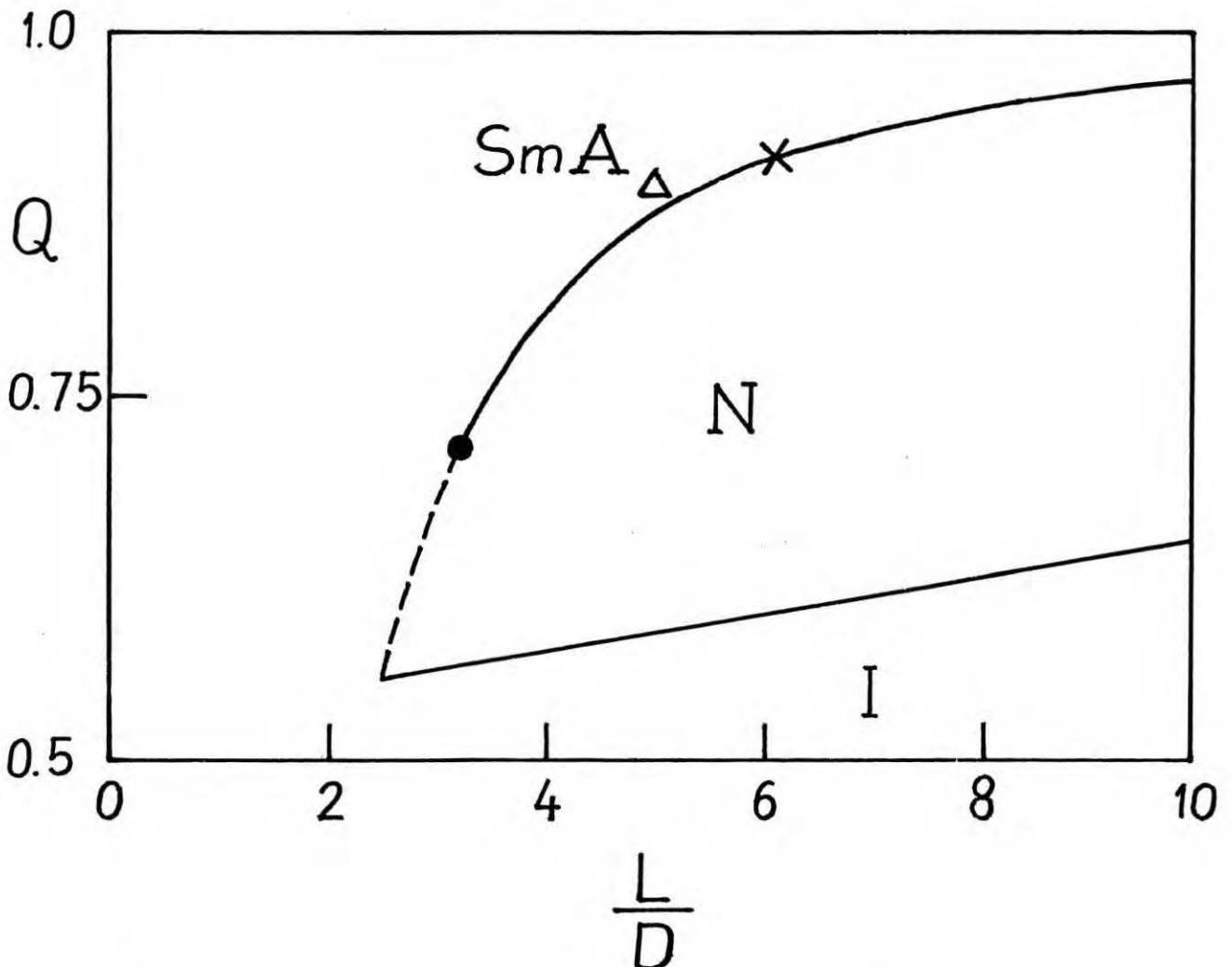
Zawiera on fazę izotropową, I, nematyczną, N, i smektyczną A, SmA. Linie przerywane oznaczają linie bifurkacji a linie ciągłe to linie przejść fazowych. Zakropkowany obszar odpowiada dwufazowemu obszarowi N-I. Czarny punkt oznacza punkt trójkrytyczny a krzyż to hipotetyczny punkt potrójny tj. punkt współistnienia N-SmA-SmB. Białe trójkąty są wynikami symulacji komputerowych. W symulacjach zmierzono tylko $\rho_{I}^{V_0}$ w przejściu fazowym N-I a nie zmierzono $\rho_{N}^{V_0}$, stąd tylko 1 punkt zaznaczony na wykresie dla przejścia fazowego N-I. Symulacje komputerowe zostały przeprowadzone dla jednej długości sferocylindra $L/D=5$ /125/

Punkt trójkrytyczny leży bardzo blisko linii przejścia N-I. Jest to charakterystyczne dla rzeczywistych układów ciekłokrystalicznych. Zmiana przejścia fazowego z ciągłego na pierwszego rodzaju spowodowana jest silnym sprzężeniem pomiędzy nematycznym parametrem porządku Q a smektycznym ρ_1 . Dla dużych L/D Q jest bliskie jedności i sprzężenie z ρ_1 jest zaniedbywalne. Wówczas przejście fazowe jest ciągłe. Gdy linia przejścia N-SmA zbliża się do linii przejścia N-I Q silnie sprzęga się z ρ_1 i przejście staje się pierwszego rodzaju /2/.

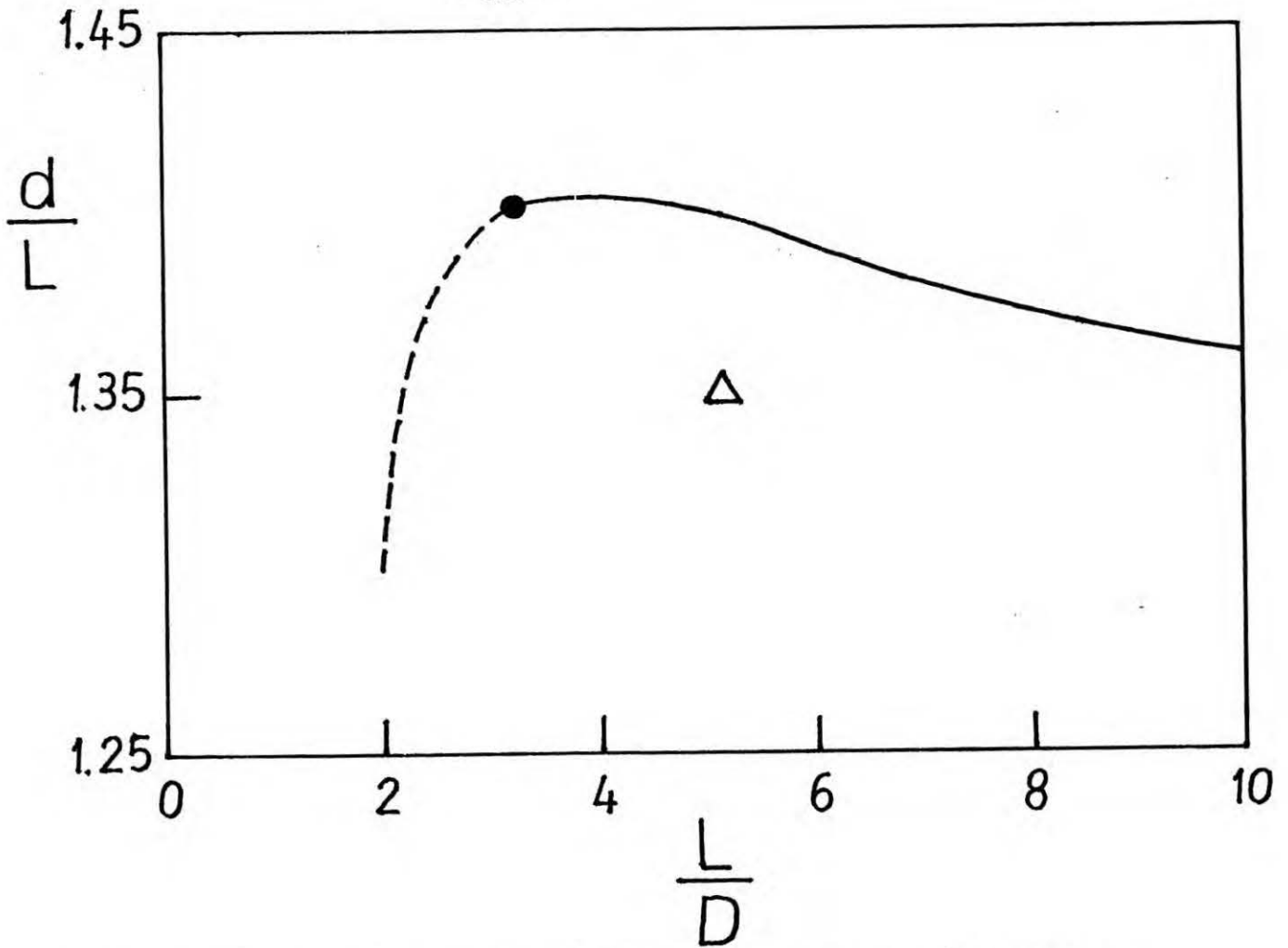
Z diagramu (6.3) możemy odczytać praktyczny zakres stosowalności modelu SDA /rozdział 4/ w układzie sferocylindrów nierównoległych. Dla $L/D=0$ otrzymujemy taki sam niefizyczny wynik jak w przypadku idealnego uporządkowania /sferocylindry równoległe/. Zauważamy również, że gęstość bifurkacji i-SmA szybko maleje gdy L/D zmienia się od 1.5 do 0. Z fizycznego punktu widzenia gęstość bifurkacji powinna raczej rosnąć, gdy L/D maleje, tak by mogła przeciąć linię przejścia fazowego faza izotropowa - ciało stałe dla małych L/D.

Sądzę, że SDA poprawnie opisuje układ sferocylindrów dla $L/D > 1.5$.

Wykres (6.4) przedstawia nematyczny parametr porządku w funkcji L/D wzdłuż linii przejść fazowych, a rysunek (6.5) okres smektyczny w funkcji L/D . Zmniejszanie się okresu smektycznego wraz z L/D związane jest ze zmianą rodzaju przejścia fazowego. Dla dużych L/D okres smektyczny zachowuje się tak jak w przypadku idealnego uporządkowania tzn. wolno maleje z rosnącym L/D .



rys. (6.4) nematyczny parametr porządku w funkcji długości sferocylindra wzdłuż linii przejść fazowych /patrz rys (6.3)/



rys (6.5) okres smektyczny w funkcji długości sferocylindra wzdłuż linii przejścia fazowego N-SmA /patrz rys. (6.3)

W tabeli (6.6) przedstawione jest porównanie wyników SDA oraz wyników pracy Sin Doo Lee /144/ dla przejścia fazowego N-I, $L/D=5$.

$L/D=5$	$\rho_{I^V_0}$	$\rho_{N^V_0}$	$\frac{pV_0}{k_B T}$	Q
symulacje komputerowe /125/	0.4	-	4.9	0.3-0.4
Sin Doo Lee /144/	0.399	0.417	5.36	0.67
SDA /138/	0.38	0.41	2.9	0.59

Tabela (6.6)

Wyniki obu teorii zgadzają się z wynikami symulacji komputerowych.

6.6.3 Porównanie dla układu elipsoid obrotowych

Wiele prac teoretycznych zostało poświęconych przejściu fazowemu N-I w układzie twardych elipsoid obrotowych o półosiach $a, b=c/126-130/$. Również dla tego układu wykonano wiele symulacji komputerowych /119-120/ i dlatego zastosujemy SDA do zbadania tego układu.

Objętość wykluczoną $V_0(\omega_1, \omega_2)$ dwóch elipsoid obrotowych można obliczyć rozwijając ją w szereg wielomianów Legendre'a /145/ tj.

$$V_0(\omega_1, \omega_2) = 2V_0 + \sum_{l=0,2,4..} \frac{2l+1}{4\pi} \begin{Bmatrix} a_l(x) \\ b_l(x) \end{Bmatrix} P_l(\hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) \text{ gdy } \begin{cases} x > 1 \\ x < 1 \end{cases}, \quad (6.65)$$

gdzie $x=a/b$. Dla $x \gg 1$ otrzymujemy układ bardzo długich wąskich cząstek /"igieł"/ a w odwrotnej granicy $x \ll 1$ układ płaskich cząstek. Współczynniki $a_l(x)$ i $b_l(x)$ oblicza się metodą podaną przez Ishiharę /145/. Ponieważ /126/

$$\frac{a_l(x)}{V_0(x)} = \frac{b_l(1/x)}{V_0(1/x)}, \quad x > 1, \quad (6.66)$$

więc zaproponowany model SDA przewiduje całkowitą symetrię pomiędzy układem elipsoid o stosunku półosi x i $1/x$. Wynik ten jest zgodny z wynikiem symulacji komputerowych. W symulacjach obserwuje się prawie całkowitą symetrię pomiędzy układem elipsoid o stosunku długości półosi x i $1/x$. W celu porównania opisywanej teorii z innymi modelami wykonaliśmy obliczenia dla $x=3$ /1/3/. Współczynniki rozwinięcia zostały obliczone /126/ aż do $l=20$. Wyniki obliczeń umieściliśmy w tabeli (6.7) wraz z wynikami symulacji komputerowych oraz innych modeli.

x=3	$\rho_{I^V_0}$	$\rho_{N^V_0}$	$\Delta\eta$	$\frac{pv_0}{k_B T}$	Q
symulacje komputerowe /120/	0.507	0.517	0.02	9.78	0.3-0.4
Sin Doo Lee /130/	0.508	0.517	0.02	10	0.530
Baus i inni /127/	0.472	0.484	0.025	7.76	0.561
Mulder i Frenkel /126/	0.420	0.438	0.042	5.31	0.57
Singh i Singh /128/	0.309	0.333	0.150	-	0.547
Marko /129/	0.493	0.494	0.002	-	0.017
SDA /138/	0.454	0.474	0.043	4.68	0.490

Tabela (6.7)

Wyniki SDA dość dobrze odtwarzają wyniki symulacji komputerowych oraz zgadzają się z wynikami innych modeli. Należy podkreślić, że z wyjątkiem modelu Sin Doo Lee pozostałe modele służą do opisu tylko przejścia fazowego N-I w układzie twar- dych elipsoid, podczas gdy SDA opisuje znacznie bogatszą klasę zjawisk. Wspomniany wcześniej model Sin Doo Lee opisuje z kolei tylko układy jednorodne.

Podsumowując, teoria SDA dobrze opisuje tworzenie się faz ciekłokrystalicznych i może być stosowana w badaniu układów niejednorodnych.

7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY I DYSKUSJA

7.1 Zestawienie najważniejszych wyników pracy

1/ W pracy sformułowano teorię SDA /smoothed density approximation = przybliżenie wygładzonej gęstości/ dla niejednorodnych i anizotropowych układów złożonych z twardych cząstek.

2/ Zastosowano SDA do zbadania przejść fazowych w układzie twardych sferocylindrów oraz w układzie twardych elipsoid obrotowych.

a. Po raz pierwszy w teorii twardych anizotropowych cząstek o pełnej swobodzie rotacji zbadano powstawanie fazy smektycznej A i wyjaśniono mechanizm jej powstawania. Stosując metodę bifurkacji zlokalizowano punkt trójkrytyczny przejścia fazowego faza nematyczna - faza smektyczna A w układzie twardych sferocylindrów.

b. Wyjaśniono również mechanizm powstawania fazy smektycznej A w układzie sferocylindrów poddanych działaniu nieskończenie silnego orientującego pola zewnętrznego powodującego idealne uporządkowanie. Wykazano, że przejście fazowe faza nematyczna - faza smektyczna A jest w tym układzie drugiego rodzaju. Obliczono gęstość przejścia fazowego.

c. Zbadano bifurkację fazy izotropowej względem zaburzeń nematycznych oraz zbadano przejście fazowe faza izotropowa - faza nematyczna. Podano mechanizm przejścia fazowego.

d. Obliczono funkcję korelacji Ornsteina-Zernike dla fazy izotropowej i fazy nematycznej.

e. Zbadano bifurkację fazy izotropowej względem zaburzeń smektycznych.

f. Wyznaczono diagram fazowy układu sferocylindrów.

g. Wykazano błędność modelu Tarazony /51/.

h. Zaproponowano mechanizm tworzenia fazy smektycznej B oraz podano wzór na gęstość przejścia fazowego faza smektyczna A - faza smektyczna B. Obliczono punkt współistnienia fazy nematycznej - smektycznej A i smektycznej B /punkt potrójny/.

3/ Uogólniony model Onsagera /graniczny przypadek SDA/ zastosowano do zbadania zjawisk powierzchniowych w ciekłych kryształach modelowanych twardymi sferocylindrami i cylindrami.

a/ Wyjaśniono mechanizm porządkowania orientacyjnego cząsteczek ciekłego kryształu przy powierzchni rozdziału fazy izotropowej i fazy nematycznej, N-I, fazy nematycznej i pary, N-V, oraz fazy nematycznej i ciała stałego /twarda ściana/, N-S.

b. W przybliżeniu ostrej powierzchni zbadano zależność napięcia powierzchniowego N-I od kąta pochylenia θ_t .

c. W przybliżeniu lokalnym obliczono zależność napięcia powierzchniowego N-S, γ , od θ_t .

d. Obliczono równowagowy kąt θ_t^{eq} dla powierzchni N-I, N-V i N-S.

e. Pokazano, że napięcie powierzchniowe N-I obliczone ze wzoru Kirkwooda-Buffa w przybliżeniu ostrej powierzchni jest zgodne ze wzorem obliczonym bezpośrednio z definicji powierzchniowej części wielkiego potencjału termodynamicznego w tym samym przybliżeniu.

f. Obliczono profile parametrów porządku na powierzchni N-S w lokalnym przybliżeniu. Zbadano pierwszą nielokalną poprawkę do przybliżenia lokalnego i przedyskutowano jej wpływ na profile.

g. Zbadano zależność napięcia powierzchniowego od kształtu cząstek w układzie idealnie uporządkowanym orientacyjnie przy twardej ścianie. Pokazano różnice w $\gamma(\theta_t)$ pomiędzy układem cylindrów i sferocylindrów. Podano analityczną zależność γ od θ_t dla cylindrów.

4/ Sformułowano równanie hydrostatyki dla układów złożonych z cząstek anizotropowych w zewnętrznym polu oraz wyprowadzono ściśle reguły sum dla ciśnienia, powierzchniowej części potencjału termodynamicznego i adsorbcji w układzie twardych anizotropowych cząstek przy twardej ścianie.

7.2. Dyskusja

Przy próbie zastosowania SDA do badania układów ciekłokrystalicznych ograniczonych powierzchnią przekonujemy się, że równania całkowe na jednocząstkową zredukowaną funkcję rozkładu $\rho(z, \omega)$ (2.24) patrz też (5.1) są niepraktyczne. Spowodowane jest to tym, że $\rho(z, \omega)$ jest funkcją aż trzech zmiennych i tym samym jądra całkowe występujące w tych równaniach są funkcjami aż sześciu zmiennych. Załóżmy $\rho(z, \omega)$ w postaci funkcji próbnej [146].

$$\rho(z, \omega) = e^{-\beta V_{ext}(z, \omega)} \cdot \frac{g(z) e^{\sum_{ij} \alpha_{ij}(z) (3\omega_i \omega_j - \delta_{ij})/2}}{\int d\omega e^{\sum_{ij} \alpha_{ij}(z) (3\omega_i \omega_j - \delta_{ij})/2}} \quad (7.1)$$

gdzie α_{ij} jest tensorem o symetrii tensora parametru uporządkowania Q_{ij} . Wzór (7.1) jest uogólnieniem wzoru (6.13) na układy niejednorodne. Wstawmy (7.1) do $\Omega_V[\rho(\mathcal{T}, \omega)]$ i zminimalizujemy otrzymany funkcjonał względem $g(z)$ i $\alpha_{ij}(z)$. Otrzymujemy:

$$\frac{\delta \Omega_V}{\delta g(z)} = \int dz d\omega \frac{\delta \Omega_V}{\delta \rho(z, \omega)} \frac{\delta \rho(z, \omega)}{\delta g(z)} = 0 \quad (7.2)$$

$$\frac{\delta \Omega_V}{\delta d_{ij}(z)} = \int dz d\omega \frac{\delta \Omega_V}{\delta \rho(z, \omega)} \frac{\delta \rho(z, \omega)}{\delta d_{ij}(z)} = 0 \quad (7.3)$$

Uproszczenie wyjściowego problemu polega na tym, że teraz nieznane funkcje $g(z)$ i $\alpha_{ij}(z)$ nie są już w odróżnieniu od $\rho(z, \omega)$ funkcjami zmiennych kątowych $\omega = (\theta, \varphi)$.

Równania (7.1) - (7.3) stanowią praktyczne uzupełnienie teorii SDA.

Wiele własności faz ciekłokrystalicznych zostało wyjaśnionych w oparciu o model twardych, anizotropowych cząstek. Trudno jednak odpowiedzieć na pytanie w jakim stopniu efekty wykluczonej objętości są odpowiedzialne za zjawiska zachodzące w ciekłych kryształach. Istnieją dwa dodatkowe czynniki: anizotropowe siły przyciągające van der Waalsa oraz giętkie łańcuchy alkilowe /122,147/, o których, przy opisie własności ciekłych kryształów, należy pamiętać.

Typowa cząsteczka ciekłego kryształu składa się z dwóch /lub większej liczby/ sztywnych pierścieni benzenowych z "przyczepionymi" łańcuchami alkilowymi /148/. Zdarza się, że jeżeli łańcuch alkilowy w cząsteczce jest zbyt krótki lub nie ma go wcale wówczas układ złożony z takich cząsteczek krystalizuje bezpośrednio z fazy izotropowej i nie tworzy faz ciekłokrystalicznych w odróżnieniu od układu złożonego z cząsteczek o takim samym sztywnym rdzeniu ale za to dłuższym łańcuchu alkilowym. Oznacza to, że giętkie łańcuchy stabilizują fazy ciekłokrystaliczne względem ciała stałego; same jednak nie tworzą struktur ciekłokrystalicznych.

Jak wynika z modelu Maiera-Saupe /95/ w układzie twardych kul oddziałujących anizotropowymi siłami przyciągającymi tworzy się faza nematyczna. Z drugiej strony wiadomo, że cząsteczki, których rdzeń ma symetrię sferyczną oddziałują izotropowymi siłami van der Waalsa, tak więc anizotropia kształtu cząsteczki jest niezbędna do wytworzenia anizotropowych sił przyciągających.

W ogólności, problem określenia roli różnych czynników w tworzeniu struktur ciekłokrystalicznych pozostaje otwarty.

Dodatek A

Funkcja $V_1(\omega_1, \omega_2)$

Przepiszmy wzór (5.5) w następującej, równoważnej postaci:

$$V_1(\omega_1, \omega_2) = \int d\tau_{12} (\hat{k} \cdot \tau_{12}) \Theta(\hat{k} \cdot \tau_{12}) \chi(\tau_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad (A.1)$$

gdzie χ jest funkcją charakterystyczną bryły wykluczonej objętości /§ 4.1/ równą 1 wewnątrz i 0 na zewnątrz bryły.

\hat{k} jest wektorem normalnym do powierzchni a Θ funkcją Heaviside'a. W granicy Onsagera /§ 4.2/ możemy pominąć części cylindryczne i sferyczne bryły wykluczonej objętości ponieważ dają znikomy wkład do całki (A.1) w porównaniu z częścią wewnętrzną 0 /rys. (4.2) (4.3) /. Skorzystajmy ze wzoru (4.8) i zamieńmy w (A.1) zmienną τ_{12} na r, s, t . W wyniku otrzymujemy

$$V_1(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{8} V_0 \int_{-1}^1 ds \int_{-1}^1 dt \int_{-1}^1 dr \Theta(rA + sB + tC) (rA + sB + tC) \quad (A.2)$$

gdzie $V_0 = 2L^2 D |\sin \theta_{12}|$ jest objętością graniastosłupa; $A = a\hat{k}$, $B = b\hat{k}$, $C = c\hat{k}$.

Wprowadźmy zmienną $z = rA + sB + tC$. Wtedy

$$V_1(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{8} V_0 \int_{-1}^1 ds \int_{-1}^1 dt \int_{-A+sB+tC}^{A+sB+tC} dz \Theta(z) z \quad (A.3)$$

Założmy, że $A \geq B \geq C \geq 0$. Mamy teraz do rozważenia dwa przypadki: 1. $A \geq B+C$ i 2. $A \leq B+C$.

Przypadek 1.

Całkowanie w (A.3) rozciąga się od $z=0$ do $z=A+sB+tC$ ponieważ $-A+sB+tC \leq -A+B+C \leq 0$ oraz $A+sB+tC \geq A-B-C \geq 0$.

Stąd

$$V_1 = V_0 (3A^2 + B^2 + C^2) / 12A \quad (A.4)$$

Przypadek 2.

Gdy $A \leq B+C$ całkę po z obliczamy w następujący sposób:

$$\int_{-A+sB+tC}^{A+sB+tC} dz z \theta(z) = \frac{1}{2} (A+sB+tC)^2 \theta(A+sB+tC) - \frac{1}{2} (-A+sB+tC)^2 \theta(-A+sB+tC) \quad (A.5)$$

Całkując pierwszy wyraz prawej strony wzoru (A.5) po s i t otrzymujemy

$$\frac{1}{24BC} [(A+B+C)^4 - (A+B-C)^4 - (A-B+C)^4] \quad (A.6)$$

a całkując drugi wyraz dostajemy

$$-\frac{1}{24BC} (-A+B+C)^4 \quad (A.7)$$

Wstawiając (A.6) i (A.7) do (A.3) otrzymujemy V_1 w przypadku 2.

Dla dowolnych znaków A, B, C i relacji między nimi oba przypadki możemy podsumować w postaci dwóch wzorów:

$$V_1 = \frac{1}{12} V_0 \frac{\{2 [\max(|A|, |B|, |C|)]^2 + A^2 + B^2 + C^2\}}{\max(|A|, |B|, |C|)} \quad (A.8)$$

jeśli $|A|, |B|, |C|$ nie spełniają nierówności trójkąta oraz

$$V_1 = \frac{1}{192} V_0 [(|A| + |B| + |C|)^4 - (|A| + |B| - |C|)^4 - (|A| - |B| + |C|)^4 - (-|A| + |B| + |C|)^4] / |A| |B| |C| \quad (A.9)$$

jeśli $|A|, |B|, |C|$ spełniają nierówność trójkąta.

Dodatek B

Obliczanie przekrojów bryły wykluczonej objętości

Przepiszmy równanie (5.4) w następującej równoważnej postaci

$$V(|z_{12}| \omega_1 \omega_2) = \int d\tilde{r}'_{12} \chi(\tilde{r}'_{12}, \omega_1, \omega_2) \delta(\hat{K}\tilde{r}'_{12} - |z_{12}|) \quad (B.1)$$

Funkcja ta jest równa polu powierzchni przekroju bryły wykluczonej objętości płaszczyzną odległą od środka bryły o $|z_{12}|$ i określoną wektorem normalnym \hat{k} . Skorzystajmy z przybliżenia podanego w dodatku A. Otrzymujemy wtedy

$$V(|z_{12}| \omega_1 \omega_2) = \frac{1}{8} V_0 \int_{-1}^1 dr \int_{-1}^1 ds \int_{-1}^1 dt \delta(rA + sB + tC - |z_{12}|) \quad (B.2)$$

wykorzystując dwie równości:

$$\int_{z_1}^{z_2} \delta(z) = \Theta(z_2) - \Theta(z_1), \quad (B.3)$$

$$\int_{z_1}^{z_2} f(z) \Theta(z) = F(z_2) \Theta(z_2) - F(z_1) \Theta(z_1) \quad (B.4)$$

dla $z_2 > z_1$ i $F(z) = \int_0^z f(z') dz'$ / $f(z)$ jest dowolną funkcją całkwalną/. Otrzymujemy dla $A, B, C \neq 0$ /patrz dodatek A/ wzór:

$$V(|z_{12}| \omega_1 \omega_2) = \frac{V_0}{16|ABC|} \sum_{\substack{i,j,k=0,1 \\ i+j+k < 3}} (-1)^{i+j+k} (z_{ijk} - |z_{12}|)^2 \Theta(z_{ijk} - |z_{12}|) \quad (B.5)$$

gdzie $z_{ijk} = (-1)^i A + (-1)^j B + (-1)^k C$. Ponieważ V jest symetryczne w $|A|, |B|, |C|$, załóżmy że $|A| \geq |B| \geq C$ i rozpięźmy (B.5) na poszczególne przypadki:

$$1/ \quad |z_{12}| \geq |A| + |B| + |C|, \quad (B.6)$$

$$V = 0;$$

2/ /trójkąt/ $|A|+|B|-|C| \leq |z_{12}| \leq |A|+|B|+|C|$,

$$V = \frac{V_0}{16|ABC|} (|A|+|B|+|C|-|z_{12}|)^2; \quad (B.7)$$

3/ /trapez/ $|A|-|B|+|C| \leq |z_{12}| \leq |A|+|B|-|C|$,

$$V = \frac{V_0}{4|AB|} (|A|+|B|-|z_{12}|); \quad (B.8)$$

4/ /pięciokąt/ $|A|-|B|-|C| \leq |z_{12}| \leq |A|-|B|+|C|$

$$V = \frac{V_0}{16|ABC|} \left\{ (|A|+|B|+|C|-|z_{12}|)^2 - \right. \\ \left. - (|A|+|B|-|C|-|z_{12}|)^2 - \right. \\ \left. - (|A|-|B|+|C|-|z_{12}|)^2 \right\} \quad (B.9)$$

5/ $|z_{12}| \leq |A|-|B|-|C|$

a. /równoległobok/ $|A| \geq |B|+|C|$

$$V = V_0/2|A| \quad (B.10)$$

b. /sześciokąt/ $|A| \leq |B|+|C|$

$$V = \frac{V_0}{16|ABC|} \left\{ (|A|+|B|+|C|-|z_{12}|)^2 - \right. \\ \left. - (|A|+|B|-|C|-|z_{12}|)^2 - \right. \\ \left. - (|A|-|B|+|C|-|z_{12}|)^2 - \right. \\ \left. - (-|A|+|B|+|C|-|z_{12}|)^2 \right\} \quad (B.11)$$

W nawiasach podaliśmy nazwy figur płaskich, będących przekrojami bryły. Jeśli $A, B \neq 0$ a $C=0$ tylko przypadki 1, 3 i 5a pozostają. Jeśli $A \neq 0$ a $B=C=0$, pozostają tylko przypadki 1 i 5a.

Dodatek C

Współczynniki rozwinięcia $\rho_2^{(2)}$, $\eta^{(2)}$, ze wzoru (6.33) /przypadek idealnego uporządkowania orientacyjnego/

$$\begin{aligned} \rho_2^{(2)} = & -(\rho_1^{(1)})^2 \cdot \frac{\partial^3 F}{\partial \rho_2 \partial \rho_1^2} \Big|_{\epsilon=0} / \frac{\partial^2 F}{\partial \rho_2^2} \Big|_{\epsilon=0} = (\rho_1^{(1)})^2 \cdot \frac{1}{2} \{ 1 - \Delta \Psi_{\text{ref}}''(\eta^*) \times \\ & \times \eta^{*2} \tilde{w}^2(k^*) - \Delta \Psi_{\text{ref}}'''(\eta^*) \eta^{*3} \tilde{w}^2(k^*) \tilde{w}^2(2k^*) - \\ & - 2 \eta^{*2} \Delta \Psi_{\text{ref}}''(\eta^*) \tilde{w}(2k^*) \tilde{w}(k^*) \} / \{ 1 + 2 \eta^* \Delta \Psi_{\text{ref}}'(\eta^*) \tilde{w}(2k^*) + \\ & + \eta^{*2} \Delta \Psi_{\text{ref}}''(\eta^*) \tilde{w}^2(2k^*) \}, \end{aligned} \quad (C.1)$$

$$\begin{aligned} \eta^{(2)} = & \frac{-(\rho_1^{(1)})^2 \frac{\partial^4 F}{\partial \rho_1^4} \Big|_{\epsilon=0} - 3 \rho_2^{(2)} \frac{\partial^3 F}{\partial \rho_2 \partial \rho_1^2} \Big|_{\epsilon=0}}{2 \frac{\partial^3 F}{\partial \eta \partial \rho_1^2} \Big|_{\epsilon=0}} = \\ = & \frac{1}{2} \{ \rho_2^{(2)} - (\rho_1^{(1)})^2 - \Delta \Psi_{\text{ref}}''(\eta^*) \eta^{*2} \tilde{w}(k^*) \tilde{w}(2k^*) \rho_2^{(2)} - \\ & - \frac{1}{2} \Delta \Psi_{\text{ref}}'''(\eta^*) \eta^{*3} \tilde{w}^3(k^*) (\rho_1^{(1)})^2 - \Delta \Psi_{\text{ref}}'''(\eta^*) \eta^{*3} \rho_2^{(2)} \times \\ & \times \tilde{w}(2k^*) \tilde{w}^2(k^*) - \frac{1}{2} \Delta \Psi_{\text{ref}}^{IV}(\eta^*) \eta^{*4} \tilde{w}^4(k^*) (\rho_1^{(1)})^2 - \\ & - \frac{3}{2} \Delta \Psi_{\text{ref}}'''(\eta^*) \eta^{*3} \tilde{w}^3(k^*) (\rho_1^{(1)})^2 - \Delta \Psi_{\text{ref}}''(\eta^*) \eta^{*2} \times \\ & \times \tilde{w}(2k^*) \tilde{w}(k^*) \rho_2^{(2)} - \Delta \Psi_{\text{ref}}''(\eta^*) \eta^{*2} \rho_2^{(2)} \tilde{w}^2(k^*) \} / \\ / & \{ 2 \Delta \Psi_{\text{ref}}''(\eta^*) \eta^* \tilde{w}(k^*) + 2 \Delta \Psi_{\text{ref}}'(\eta^*) \tilde{w}(k^*) + \\ & + \Delta \Psi_{\text{ref}}'''(\eta^*) \eta^{*2} \tilde{w}^2(k^*) + 2 \Delta \Psi_{\text{ref}}''(\eta^*) \eta^* \tilde{w}^2(k^*) \}. \end{aligned} \quad (C.2)$$

LITERATURA

1. G. Friedel, *Annl. Phys.* 18, 273 /1922/
2. P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford /1974/
3. M. Kléman i L. Michel, *Phys. Rev. Lett.* 40, 1387 /1978/
4. N.D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* 51, 591 /1979/
5. S. Chandrasehar i G.S. Ranganath *Adv. Phys.* 35, 507 /1986/
6. W.F. Brinkman i P.E. Cladis, *Phys. Today* 35, 48 /1982/
7. S. Meiboom, J.P. Sethna, P.W. Anderson i W.F. Brinkman, *Phys. Rev.Lett.* 46, 1216 /1981/
8. L. Longa, *Symposium Fizyki Statystycznej, Zakopane /1988/*
9. S. Chandrasekhar, w *Advances in Liquid Crystals* wydawca G.H. Brown, Academic, New York, 5 /1982/
10. E. Fontes, P. Heiney, M. Chba, J.N. Haseltine, A.B. Smith III, *Phys.Rev.A* 37, 1329 /1988/
11. M.J. Stephen, J.P. Straley, *Rev.Mod. Phys.* 46, 617 /1974/;
W Helfrich, *J. Physique* 40, C3-105 /1979/
12. T. Morita i K. Hiroike, *Prog. teor. Phys.* 25, 537 /1961/;
C. De Dominicis, *J.Math.Phys.* 3, 983 /1962/
13. F.H. Stillinger i F.P.Buff, *J.Chem.Phys.* 37, 1 /1962/;
J.L. Lebowitz i J.K. Percus, *J. Math.Phys.* 4, 116, /1963/
14. N.D. Mermin *Phys.Rev.* 137, A1441 /1965/;
C.Ebner, W.F. Saam i D.Stroud, *Phys.Rev.A* 14, 2264 /1976/
/argumenty użyte w tych pracach przy badaniu oddziałującego gazu elektronowego zastosowano do sformułowania DFT w pracach 15,16/
15. A.J.M. Young, P.D. Fleming i J.H. Gibbs *J.Chem.Phys.* 64, 3732 /1976/

16. R.Evans, Adv.Phys. 28, 143 /1979/
17. J.Stecki i A. Kloczkowski, szkoła wiosenna Tow.Fizycznego NRD, Trassenheide /1978/, ZFi Mitteilungen 13,104 /1978/
18. J. Stecki i A. Kloczkowski, J. Physique 40, C3-360 /1979/
19. J. Stecki i A. Kloczkowski, Mol. Phys. 42, 51 /1980/
20. A. Kloczkowski, praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej /1980/
21. T.J. Sluckin, Mol. Phys. 43, 817 /1981/
22. T.J. Sluckin i P. Shukla, J.Phys. A 16, 1539 /1983/
23. Y.Singh, Phys. Rev A, 30, 583 /1984/
24. A. Kloczkowski i J. Stecki, Mol.Phys. 55, 689 /1985/
25. C.G. Gray i K.E. Gubbins, Theory of Molecular Fluids tom 1, Clarendon Press, Oxford, /1984/
26. J.T. Chayes i L. Chayes, J. Stat Phys.36, 471 /1984/
27. A. Kloczkowski i J. Stecki, Mol.Phys. 55, 1223 /1985/
28. J.S. Rowlinson i B. Widom, Molecular Theory of Capillarity, Clarendon, Oxford, /1982/
29. P. Schofield i J.R. Henderson, Proc. R.Soc.A 379, 231 /1982/
30. J.P.R. Walton i K.E. Gubbins, Mol. Phys. 55, 679 /1985/
31. R. Hołyst, /nieopublikowane/
32. J.R. Henderson i F. van Swol, Mol Phys. 51, 991 /1984/;
Mol Phys. 56, 1313 /1985/
33. J.G. Kirkwood i F.P. Buff, J.Chem. Phys. 17, 338 /1949/
34. H.C. Anderson, D. Chandler i J.D. Weeks, w Advances in Chemical Physics wydawcy I. Prigogine i S.A. Rice, 34, 105 /1976/
35. L. Onsager, Ann. N.Y. Acad.Sci.51, 627 /1949/
36. A. Poniewierski, /nieopublikowane/

37. G. Lasher, J.Chem.Phys.53, 4141 /1970/
38. N.G. van Kampen, Phys.Rev.A 135, 362 /1964/
39. J.W. Cahn, J.Chem.Phys.66, 3667 /1977/
40. C. Ebner i W. F. Saam, Phys.Rev.Lett.38, 1486 /1977/
41. D.E. Sullivan, Phys.Rev.B 20, 3991 /1979/
42. D.E. Sullivan, J.Chem,Phys. 74, 2604 /1981/
43. P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys.57, 827 /1985/
44. J. Piasecki i E.H. Hauge, Physica A,143, 87 /1987/
45. R. Hołyst i A. Poniewierski, Phys. Rev.B 36, 5628 /1987/
46. R. Hołyst i A. Poniewierski, Physica A 149, 622 /1988/
47. S. Dietrich, w Phase Transitions and Critical Phenomena
wydawcy C.Domb i J. Lebowitz tom 12, Academic, London, /1988/
48. J.O. Indekeu, P.J. Upton i J.M. Yeomans, Phys.Rev. Lett. 61,
2221 /1988/
49. J.S. Langer i Ł.A. Turski, Phys. Rev A 8, 3230 /1973/
50. Ł.A. Turski, praca habilitacyjna, Uniwersytet Warszawski,
/1974/
51. P. Tarazona, Mol. Phys. 52, 81 /1984/
52. P. Tarazona i R. Evans, Mol. Phys.52, 847 /1984/
53. P. Tarazona, Phys.Rev A 31, 2672 /1985/
54. T.F. Meister i D.M. Kroll, Phys. Rev. A 31, 4055 /1985/
55. W.A. Curtin i N.W. Ashcroft, Phys. Rev A 32, 2909 /1985/
56. W.A. Curtin i N.W. Ashcroft, Phys.Rev. Lett. 56, 2775 /1986/
57. W.A. Curtin, Phys. Rev. Lett. 59, 1228 /1987/
58. W.A. Curtin, praca doktorska Uniwersytet Cornell w USA,
/1986/
59. W.A. Curtin i K. Runge, Phys. Rev. A 35, 4755 /1987/
60. R.D. Groot i J.P. van der Eerden, Phys. Rev. A 36, 4356 /1987/

61. R.D. Groot, praca doktorska, Uniwersytet w Nijmegen w Holandii, /1988/
62. M. Baus i J.L. Colot, Mol. Phys. 55, 653 /1985/
63. J. Stecki, Termodynamika statystyczna, PWN /1971/;
J.P. Hansen, I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids,
Academic Press, /1976/;
J.A. Barker i D. Henderson, Rev. Mod. Phys. 48, 587 /1976/
64. J. Bławdziewicz, B. Cichocki i R. Hołyst, /praca wysłana
do J. Stat.Phys./
65. F.J. Piński i C.E. Campbell, Chem.Phys. Lett. 56, 156 /1978/;
Phys.Rev.A 33, 4232 /1986/
66. N.F. Carnahan i K.E. Starling, J.Chem.Phys. 51, 636 /1969/
67. G.O. Williams, J.L. Lebowitz i J.K. Percus, J.Chem. Phys. 81,
2070 /1984/
68. R. Hołyst i A. Poniewierski, Phys. Rev. A 38, 1527 /1988/
69. A. Poniewierski i R. Hołyst, Phys. Rev.A 38, 3721 /1988/
70. R. Hołyst i A. Poniewierski, Mol. Phys, 66, /1988/
71. G.P. Lepage, J. Comp. Phys. 27, 192 /1978/
72. G.P. Lepage, preprint, Cornell University CLNS-80/447
Marzec /1980/
73. S. Faetti i V. Palleschi, Phys. Rev. A 30, 3241 /1984/
74. S. Faetti i V. Palleschi, J. Phys. Lett. /Paris/ 45, L-313
/1984/
75. H. Yokoyama, S. Kobayashi i H. Kamei, Mol. Cryst. Liq.Cryst.
107, 311 /1984/
76. M.G. Gannon i T.E. Faber, Phil. Mag. A 37, 117 /1978/
77. J.E. Proust i L. Ter-Minassian-Saraga, J.Physique 40,
C3-490 /1979/

78. D. Beaglehole, Mol. Cryst., Liq. Cryst. 89, 319 /1982/
79. M.A. Bouchiat i D. Langevin-Cruchon, Phys. Lett. A 34, 331 /1971/
80. D. Langevin i M.A. Bouchiat, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 22, 317 /1973/
81. P. Chiarelli, S. Faetti i L. Fronzoni, J. Physique 44, 1061 /1983/; Phys. Lett. A 101, 31 /1984/
82. M. Ohgawara, T. Uchida i M. Wada, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 74, 227 /1981/
83. H. Yokoyama i H.A. van Sprang, J. Appl. Phys. 57, 4520 /1985/
84. M.F. Shiekel i K. Fahrenshon, Appl. Phys. Lett. 19, 391 /1971/
85. G.J. Sprokel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 42, 233 /1977/
86. J.A. Castellano, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 94, 33 /1983/
87. J.A. Castellano, w Liquid Crystals and Ordered Fluids wydawca A.C. Griffin i J.F. Johnson, Plenum, New York, 4, 763 /1983/
88. J.D. Parsons, J. Phys. /Paris/ 37, 1187 /1976/
89. J.D. Parsons, Mol. Phys. 42, 951 /1980/
90. M.M. Telo da Gama, Mol. Phys. 52, 585 /1984/
91. J.H. Thurtell, M.M. Telo da Gama i K.E. Gubbins, Mol. Phys. 54, 321 /1985/
(B. Tiptó-Margó i)
92. D.E. Sullivan, J. Chem. Phys, 88, 6620 /1988/
93. H. Kimura i H. Nakano, J. Phys. Soc. Jpn. 54, 1730 /1985/; 55, 4186 /1986/
94. C.A. Croxton, Statistical Mechanics of the Liquid Surface, John Wiley and Sons, rozdział 9 /1980/
95. W. Maier i A. Saupe, Z. Naturforsch. 14a, 882 /1960/; 15a, 287 /1960/

96. M.M. Telo da Gama, Mol Phys. 52, 611 /1984/
97. K. Okano, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L343 /1983/
98. J. Bernasconi, S. Strassler i H.R. Zeller, Phys.Rev. A 22, 276 /1980/
99. R.L. Humpries, P.G. James i G.R. Luckhurst Faraday Soc. Trans. II 68 1031 /1972/
100. S. Chandrasekhar i N.V. Madhusudana Acta Cryst. A 27, 303 /1971/
101. W.L. McMillan, Phys. Rev. A 4, 1238 /1971/
102. W.L. McMillan, Phys. Rev.A 6, 936 /1972/
103. P. Sheng i P.J. Wojtowicz, Phys. Rev. A 14, 1883 /1976/
104. R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 39,1714 /1963/
105. J.P. Straley, Mol. Cryst. Liq.Cryst. 24, 7 /1973/
106. K. Lakatos, J.Stat, Phys. 2, 121 /1970/
107. A. Stroobants i H.N.W. Lekkerkerker, J. Phys. Chem. 88, 3669 /1984/
108. H.N.W. Lekkerkerker, Ph. Coulon i R. Van Der Haegen i R. Deblieck, J. Chem. Phys. 80, 3427 /1984/
109. R. Deblieck i H.N.W. Lekkerkerker, J. Physique Lettres 41, L-351 /1980/
110. M.A. Cotter, D.E. Martire, J.Chem.Phys. 52,1902 /1970/; 52,1909 /1970/; 53,4500 /1970/
111. M.A. Cotter, Phys.Rev. A 10, 625 /1974/
112. K.M. Timling, J.Chem. Phys. 61, 465 /1974/
113. W.M. Gelbart i B.A. Baron, J.Chem. Phys.66, 207 /1977/
114. B.A. Baron i W.M. Gelbart, J.ChemPhys. 67, 5795 /1977/
115. M.A. Cotter, J. Chem,Phys. 66, 1098 /1977/; 66, 4710 /1977/
116. M A. Cotter, Mol. Cryst. Liq.Cryst. 97, 29 /1983/

117. B. Barbooy i W.M. Golbart, J. Stat. Phys. 22, 685 /1980/;
22, 709 /1980/
118. J. Vieillard-Baron, Mol. Phys. 28, 309 /1974/
119. D. Frenkel, B.M. Mulder i J.P. McTague, Phys. Rev Lett. 52,
287 /1984/; Mol.Cryst.Liq.Cryst. 123, 119 /1985/
120. D. Frenkel i B.M. Mulder, Mol. Phys. 55, 1171 /1985/;
D. Frenkel, Mol. Phys. 54, 145 /1985/
121. A. Stróobants, H.N.W. Lekkerkerker i D. Frenkel, Phys.Rev.
Lett. 57,1452 /1986/; Phys. Rev. A 36, 2929 /1987/
122. D. Frenkel, Mol. Phys. 60, 1 /1987/
123. D. Frenkel, J. Phys. Chem. 91, 4912 /1987/
124. D. Frenkel, H.N.W. Lekkerkerker i A. Stroobants, Nature, 332,
6167 /1988/
125. D. Frenkel, J. Phys. Chem. 92, 3280 /1988/
126. B.M. Mulder i D. Frenkel, Mol. Phys. 55, 1193 /1985/
127. M. Baus, J.L. Colt, X.G. Wu i H. Xu, Phys.Rev. Lett 59,
2184 /1987/; J.L. Colt, X.G.Wu, H. Xu, i M. Baus, Phys. Rev.
A 38, 2022 /1988/
128. U.P. Singh i Y. Singh, Phys. Rev. A 33, 2725 /1986/
129. J.F. Marko, Phys. Rev. Lett. 60, 325 /1988/
130. Sin-Doo Lee, J.Chem. Phys. /w druku/
131. R. Pynn, Solid State Commun. 14, 29 /1974/;
A. Wulf, J. Chem. Phys. 67, 2254 /1977/
132. B.J. Berne i P. Pechukas, J. Chem. Phys. 56, 4213 /1972/
133. J.K. Percus i G.J. Yevick, Phys. Rev. 110, 1 /1958/
134. B.M. Mulder, Phys. Rev. A 35, 3095 /1987/
135. X. Wen i R.B. Meyer, Phys. Rev. Lett. 59, 1324 /1987/
136. A.M. Somoza i P. Tarazona, Phys.Rev. Lett. 61, 2566 /1988/

137. R. Hołyst i A. Poniewierski, Phys. Rev. A, /w druku 1989/
138. A. Poniewierski i R. Hołyst, Phys. Rev. Lett. 61, 2461
/1988/
139. R. Hołyst i A. Poniewierski, "Phase transitions in
systems of hard rods" /w przygotowaniu/
140. K. Lipszyc i A. Kloczkowski, Acta Physica Polonica A 63,
805 /1983/
141. R.F. Kayser i H.J. Raveché, Phys. Rev. A 17, 2067 /1978/
142. H.E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and
Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford, 1971
143. F.H. Ree, w Physical Chemistry, An Advanced Treatise,
tom 8A, wydawcy H. Eyring, D. Henderson i W. Jost, Academic
Press; Rozdział 3 /1971/
144. Sin-Doo Lee, J. Chem. Phys. 87, 4972 /1987/
145. A. Isihara, J. Chem. Phys. 19, 1142 /1956/
146. A. Poniewierski i R. Hołyst /nieopublikowane/
147. T. Odijk, Polymer Commun. 26, 197 /1985/
148. G.W. Gray w The Molecular Physics of Liquid Crystals
wydawcy G.R. Luckhurst i G.W. Gray, Academic Press, /1979/
rozd.1



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.268/1989



7000000002096