به نام خدا

محاسبه ثابت های کشسانی بلور مایع نماتیک تک محور بیضی وار دوار سخت

عوض‌پور، ابوالقاسم۱؛ مرادی، محمود ۲

۱ بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه یا سوج،
۲ بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز،

اردیبهشت ۱۳۸۵ : کنفرانس بهاره: مرکز تحقیقات فیزیک نظری

۱ - مایعات مولکولی
۲- مایعات بلوری
۳ - روش های مطالعهٔ مایعات بلوری
۴- ثابتهای کشسانی و روشهای مطالعهٔ آنها
۵- معادلات پونیورسکی-استکی
۶- تابع همبستهٔ مستقیم مولکولهای بیضی وار
۷- تابع توزیع تک ذره ای
۸- نتایج

حالت مایع ومایعات مولکولی

برهم کنش بین مولکولها علاوه بر فاصلهٔ نسبی $\vec{r}$، به جهات $\vec{w}_1$ و $\vec{w}_2$ مولکولها نیز بستگي دارند. این وا بستگي به جهت در خواص ساختاری و ترمودینامیکي از جمله عامل ساختار و گذار فاز مایعات خالص و مخلوطها تاثیر بسزایی دارد. (شکل ۱–۱).

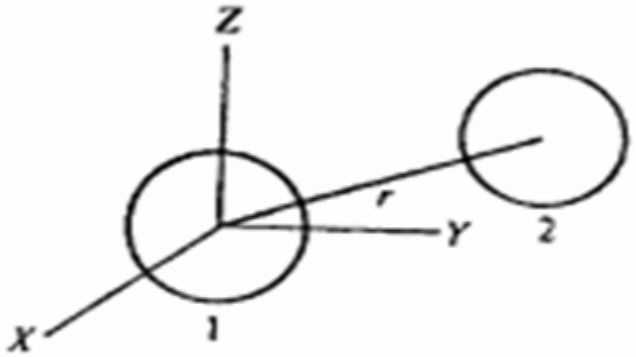
در مطالعهٔ مایعات مولکولی سه تقریب زیر مورد استفاده قرار می‌گیرند

الف) د ر نظر گرفتن برهم کنش مولکول سخت

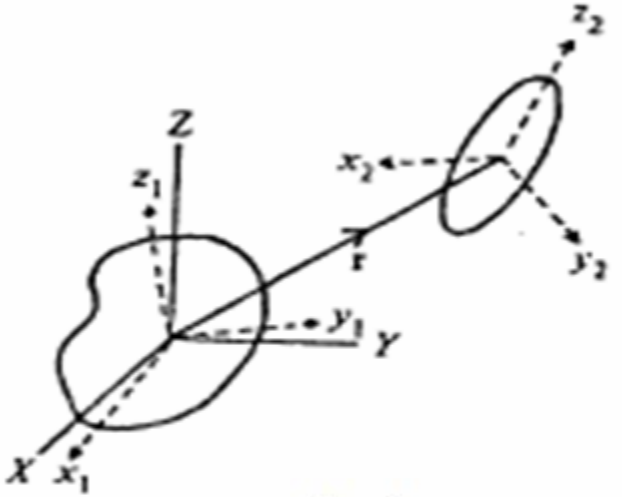
ب) رفتار کلاسیکی حرکات انتقالی و چرخشی

ج) اثر جفت مولکولها در نیروهای بین مولکولی (Pairwise additivity)

الف) تقریب بر همکنش مولکول سخت



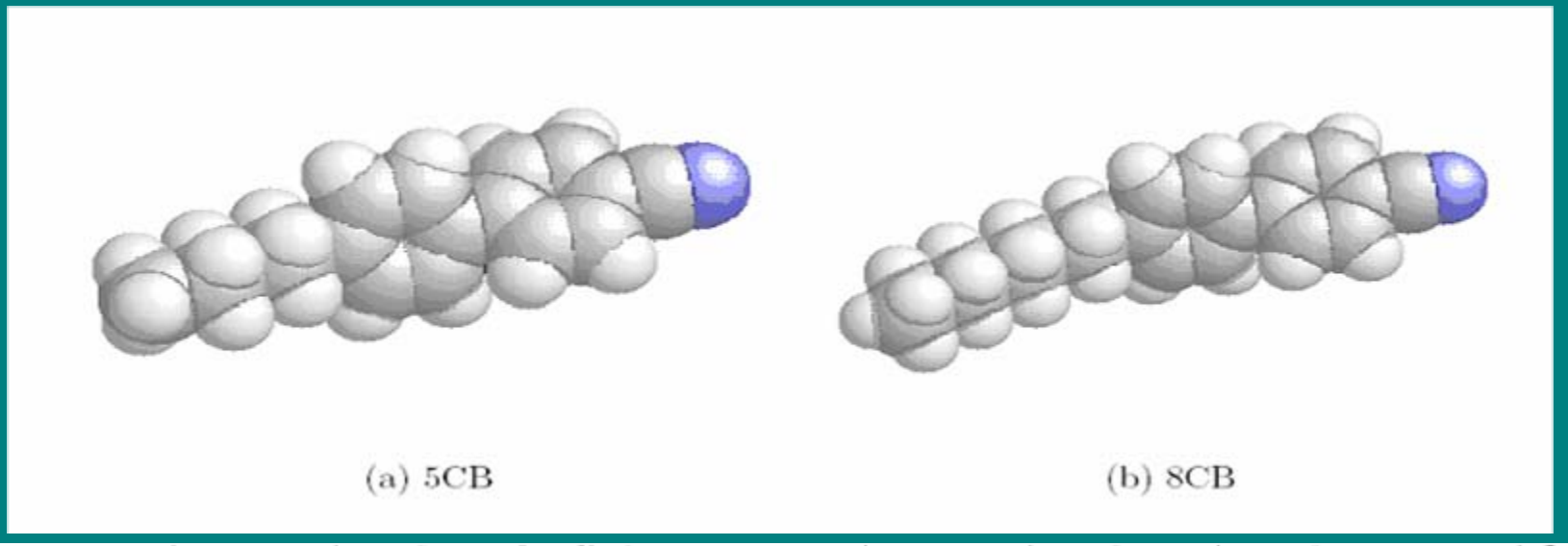
(الف)



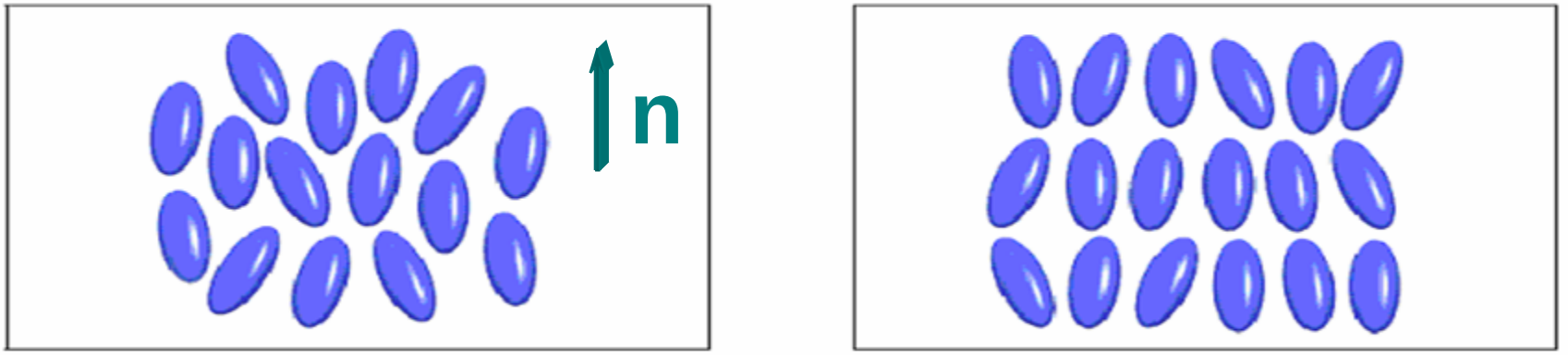
(ب)

شکل ۱ : (الف) پتانسیل بین مولکولی $u(\vec{r})$ فقط به r بستگی دارد (ب) پتانسیل $u(\vec{r}, w_1, w_2)$ به جدایی $\vec{r}$ و جهات $\vec{w}_1$ و $\vec{w}_2$ بستگی دارند. $\vec{w}_1$ و $\vec{w}_2$ جهات محورهای چسبیده به جسم (Body Fixed Axes) $(X_i Y_i Z_i)$ نسبت به XYZ (Space Fixed Axes) رامی دهند. در چهارچوب بین مولکولی، Z در امتداد $\vec{r}$ انتخاب می‌گردد.

مایعات بلوری

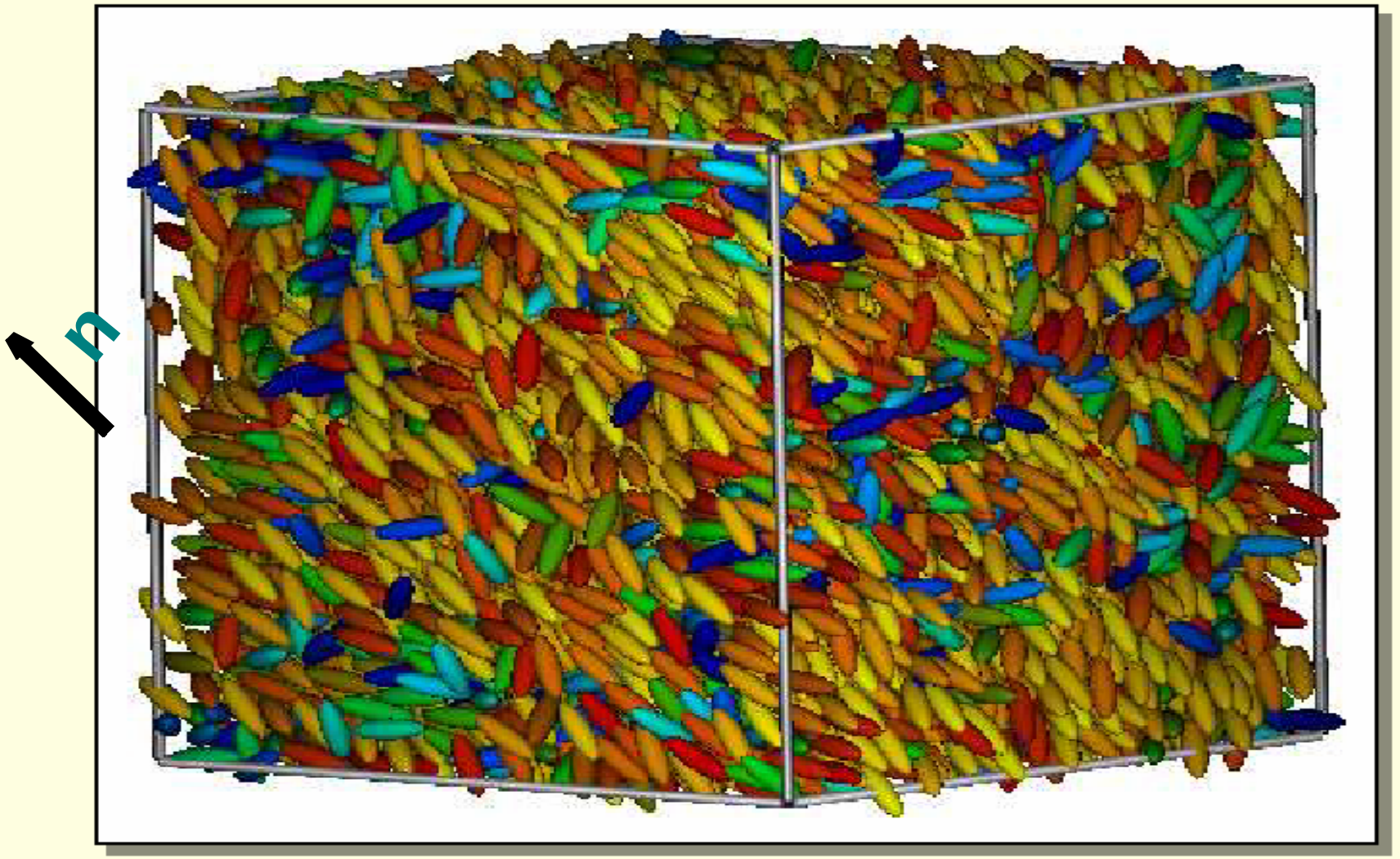


شکل ۲ : ۴ پنتیل– ۴ سیانوبی فنیل (5CB) و ۴ اکتیل– ۴ سیانوبی فنیل (8CB)



شکل ۳ : (a) فاز نماتیک و (b) فاز اسمکتیک

Nematic Liquid Crystal Phase



شکل ۴

روش های مطالعهٔ مایعات مولکولی

برای مطالعهٔ خواص ترمودینامیکی مایعات مولکولی، روش های معادلات انتگرالی، نظریه تابعی چگالی (Density Functional Theory) (DFT) و روش نیمه تجربی شبیه‌سازی کامپیوتری مورد استفاده قرار گرفته‌اند .

با استفاده از روش مشتق‌گیری تابعی، بسط معادلات انتگرالی به معادلهٔ OZ (Ornestein-Zernike) تبدیل شد.

$$h(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = C(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + \int \rho^{(1)}(\vec{r}_3)C(\vec{r}_2,\vec{r}_3)h(\vec{r}_1,\vec{r}_3)d\vec{r}_3 \qquad (1)$$

که $h(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ تابع همسبستهٔ کل، $c(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ تابع همبستهٔ مستقیم و $\rho(\vec{r}_3)$ چگالی تک ذره‌ای عددی است. این معادله برای مایعات همگن ، برای مایعات با مولکولهای غیر کروی و برای مایعات مخلوط همگن به کار برده شده است.

نظریهٔ تابعی چگالی

در نظریه تابعی چگالی انرژی آزاد یا انرژی پتانسیل بزرگ سیستم بر حسب چگالی تک ذره‌ای، بسط داده شده و به صورت تابعی از چگالی نوشته می‌شوند. سادگی ریاضی و وضوح فیزیکی عامل مهم در به کارگیری این روش در مطالعه مایعات غیر همگن بوده است. اولین بار هوهنبرگ (Hohenberg) و کوهن (Kohen) نظریهٔ تابعی چگالی کلاسیکی و مرمین (Mermin) نظریهٔ تابعی چگالی کوانتومی را برای بررسی سیستمهای بس ذره‌ای به کار بردند.

برای درک بهتر این نظریه توصیف مختصر سیستم های کلاسیکی و یافتن ارتباط کمیت های ترمودینامیکی و مکانیک آماری ضروری می باشد .

کاربرد نظریه تابعی چگالی کلاسیکی در مایعات مولکولی

با توجه به بستگی جهتی مولکولها، با انتخاب دستگاه مختصات ثابت فضایی XYZ، و در نظر گرفتن $\vec{X}_i = (\vec{r}_i, w_i)$ و $w_i = (\theta_i, \varphi_i)$ زاویه بین محور مولکول (محور Z_i در دستگاه چسبیده به جسم) و محور Z در دستگاه مختصات XYZ، و $\vec{r}_i$ موقعیت مرکز جرم مولکول iام در این دستگاه، موقعیت نسبی دو مولکول $\vec{X}_{12} = (\vec{r}_{12}, w)$ و $w = (\theta, \varphi)$ می‌باشد. بنابراین در تابعی چگالی $\Omega[\rho]$ تغییرات زیر ایجاد می‌شود.

$$(\vec{r}_i) \longrightarrow (\vec{r}_i, w_i) \qquad (۲)$$

و پتانسیل بزرگ پیشنهادی ریکیزن به صورت زیر درمی آید

$$\begin{aligned}\beta\Omega[\rho] &= \int d\vec{r}dw\rho(\vec{r},w)\Big[\ln\frac{w_T\rho(\vec{r},w)}{\rho_B} - ۱\Big] + \beta\int d\vec{r}dwV(\vec{r},w)\rho(\vec{r},w) \\ &\quad -\frac{۱}{۲}\int d\vec{r}_۱dw_۱d\vec{r}_۲dw_۲C(\vec{r}_۱,w_۱,\vec{r}_۲,w_۲;\rho_B)\Big[\rho(\vec{r}_۱,w_۱) - \frac{\rho_B}{w_T}\Big] \\ &\quad \Big[\rho(\vec{r}_۱,w_۱) - \frac{\rho_B}{w_T}\Big]. \qquad (۳)\end{aligned}$$

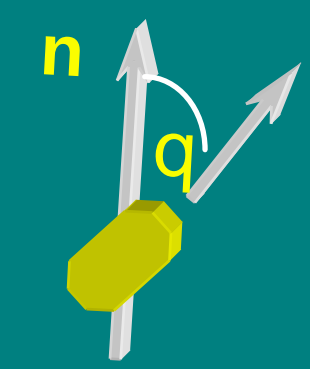
یا انرژی آزاد هلمهولتز به صورت زیر نوشته می شود که در آن از u به جای ω استفاده شده است.

$$\beta F\ [\rho(\mathrm{r},\mathrm{u})] = \int d\mathrm{r}d\mathrm{u}\ \rho(\mathrm{r},\mathrm{u})\left[\log\left(\lambda^3\rho(\mathrm{r},\mathrm{u})\right) - 1\right]$$

$$-\frac{1}{2}\int d\mathrm{r}_1 d\mathrm{u}_1 d\mathrm{r}_2 d\mathrm{u}_2\ c(\mathrm{r}_{12},\mathrm{u}_1,\mathrm{u}_2)\rho(\mathrm{r}_1,\mathrm{u}_1)\rho(\mathrm{r}_2,\mathrm{u}_2)$$

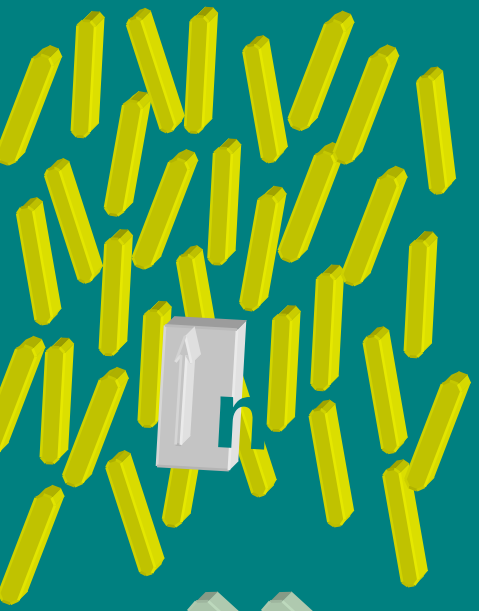
$$+\beta\int d\mathrm{r}d\mathrm{u}\ V_{ext}(\mathrm{r},\mathrm{u})\rho(\mathrm{r},\mathrm{u}), \qquad (۴)$$

ثابتهای کشسانی بلور نماتیک

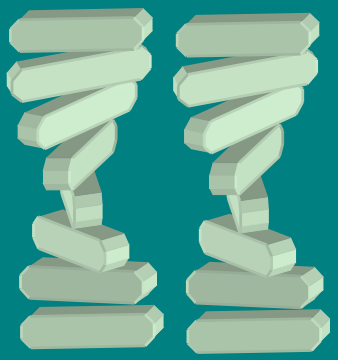


ثابت های کشسانی فرانک، اندازهٔ انرژی آزاد حاصل از انحراف طول موج بلند حاصل از تغییرات بردار راستار بلور نما تیک را بدست می دهند.

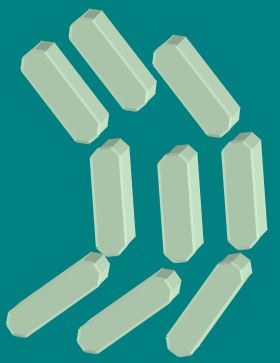
اگر راستار n از حالت تعادلی n_0 خارج شود انرژی آزاد اضافی به وجود می آید.



Splay, K_{11}



Twist, K_{22}



Bend, K_{33}

شکل ۵

روشهای مطالعهٔ ثابتهای کشسانی بلور نماتیک

- روش تجربی: مانند پراکندگی نوری و گذار فریدریکز
- نظریات لاندائو- دیجنس و میدان متوسط
- نظریهٔ تابعی چگالی

انرژی آزاد اضافی به صورت زیر درمی آید:

$$\Delta F\{\hat{n}(\vec{r})\} = \frac{1}{2}\int d\vec{r}\left\{K_{11}\left[\vec{\nabla}\cdot\hat{n}\right]^2 + K_{22}\left[\hat{n}\cdot\left(\vec{\nabla}\times\hat{n}\right)\right]^2 + K_{33}\left[\hat{n}\times\left(\vec{\nabla}\times\hat{n}\right)\right]^2\right\} \qquad (۵)$$

K11 ، **K22** و **K33** به ترتیب ثابت های کشسانی مربوط به حالتهای باز شده (**Splay**) ، پیچشی (**twist**) و خمیده (**bend**) می باشند.

انرژی آزاد کل عبارتست از:

$$F = F_{unif} + \Delta F\{\hat{n}(\vec{r})\} \qquad (۶)$$

معادلات پونیورسکی-استکی

پونیورسکی و استکی با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی، روابط بین توابع همبستهٔ مستقیم (DCF) و $K_{\alpha\alpha}$ ها را به دست آوردند. در سیستم مختصاتی که $\hat{n}=\hat{z}$ باشد، معادلات پونیورسکی و استکی (PS) عبارتند از :

$$K_{11}=\frac{k_BT}{2}\int r_x^2 C(\vec{r},\hat{u}_1,\hat{u}_2)\times\rho^{(1)'}(u_{1z})\rho^{(1)'}(u_{2z})u_{1x}u_{2x}d\vec{r}d\hat{u}_1d\hat{u}_2 \qquad (۷)$$

$$K_{22}=\frac{k_BT}{2}\int r_x^2 C(\vec{r},\hat{u}_1,\hat{u}_2)\times\rho^{(1)'}(u_{1z})\rho^{(1)'}(u_{2z})u_{1y}u_{2y}d\vec{r}d\hat{u}_1d\hat{u}_2 \qquad (۸)$$

$$K_{33}=\frac{k_BT}{2}\int r_z^2 C(\vec{r},\hat{u}_1,\hat{u}_2)\times\rho^{(1)'}(u_{1z})\rho^{(1)'}(u_{2z})u_{1x}u_{2x}d\vec{r}d\hat{u}_1d\hat{u}_2 \qquad (۹)$$

$\rho^{(1)}(u_{iz})$ تابع توزیع تک ذره ای ، $\rho^{(1)'}(u_{iz})$ مشتق نسبت به (u_{iz}) ،

$\hat{u}_1$ و $\hat{u}_2$ بردارهای واحد جهت مولکولهای ۱و۲، $\vec{r}$ فاصله نسبی جدایی دو مولکول ۱و۲

$C(\vec{r},\hat{u}_1,\hat{u}_2)$ تابع همبستهٔ مستقیم بین مولکولهای ۱و۲ در مایع نماتیک می باشند.

تابع همبستهٔ مستقیم مولکولهای بیضی وار

برن و پکوکاس برای بررسی برهم کنش های بین مولکولهای بیضی وار، مدل هم پوشانی گاؤسی را متناسب بایک پارامتر χ پیشنهاد کردند که درآن قدرت برهم کنش های دفعی بین مولکولهای فاصله وابسته به جهت مولکولها میباشد،

$$\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)=\sigma_0\{1-\frac{\chi}{2}[\frac{(\hat{r}.\hat{u}_i+\hat{r}.\hat{u}_j)^2}{1+\chi(\hat{u}_i.\hat{u}_j)}+\frac{(\hat{r}.\hat{u}_i-\hat{r}.\hat{u}_j)^2}{1-\chi(\hat{u}_i.\hat{u}_j)}]\} \qquad (10)$$

که σ_0 طول واحد و $x=\frac{x_.^2-1}{x_.^2+1}$ و $x_.=\frac{2a}{2b}$ نسبت طول به پهنای مولکول می باشند.

انرژی پتانسیل برهمکنش $U(\acute{r}_{ij}\hat{u}_i,\hat{u}_j)$ دافعه خالص وبصورت زیر در نظر گرفته میشود.

$$u(\vec{r}_{ij},\hat{u}_i,\hat{u}_j)=\begin{cases}\infty \ if \ r\le\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)\\ 0 \ if \ r>\sigma(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)\end{cases} \qquad (11)$$

پاین تابع همبستهٔ زیر را برای مولکولهای ناهمسانگرد استفاده نمود .

$$C_{PY}(\vec{r},\rho) \qquad \rightarrow C_{PY}\left(\frac{r}{\sigma(\hat{u}_1,\hat{u}_2)},\eta\right) \qquad (۱۲)$$

ام-بائوس تابع همبستهٔ زیر را برای مولکولهای ناهمسانگرد استفاده نمود .

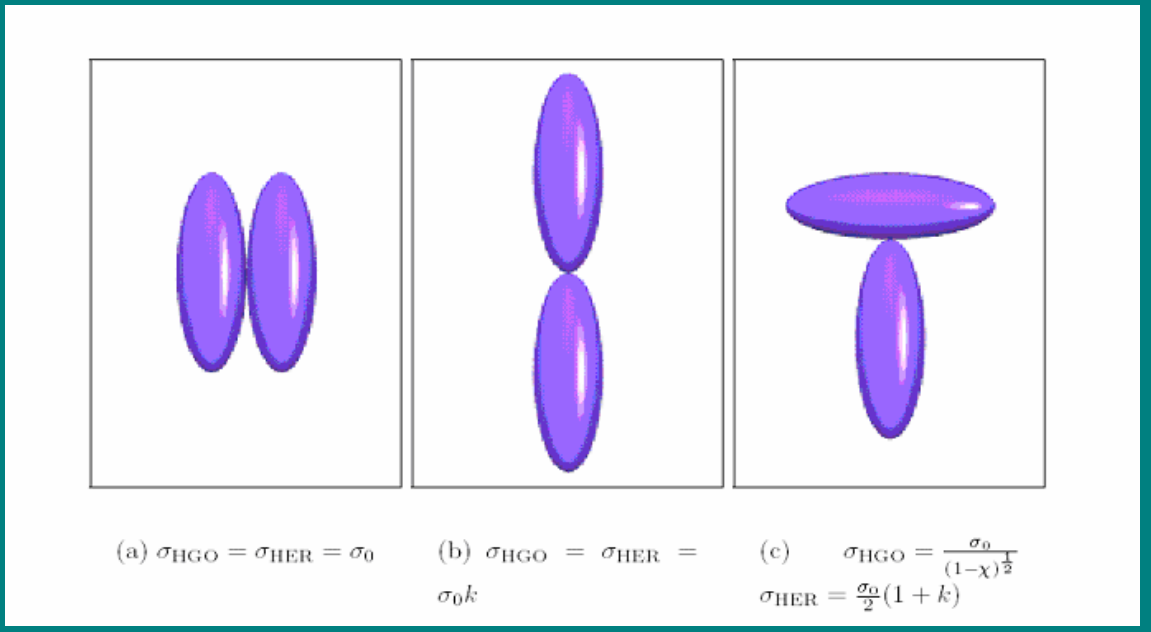
$$C(\vec{r},\hat{u}_1,\hat{u}_2,\rho) = \sum \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 \times \quad C(r,\rho) \qquad (۱۳)$$

مارکو تابع همبستهٔ زیر را برای مولکولهای ناهمسانگرد پیشنهاد نمود .

$$C(\vec{r},\hat{u}_1,\hat{u}_2,\rho) = C_{PY}\left(\frac{r}{\sigma(\hat{u}_1,\hat{u}_2)}\right)[1+\alpha P_2(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)] \qquad (۱۴)$$

دراین تابع از پارامتر فاصله برن و پکوکاس رابطهٔ (۱۱) استفاده شده است

پارامتر فاصله برن و پکوکاس فاصلهٔ تماس واقعی دو مولکول بیضی وار نمی دهد لذا ما پارامتر فاصلهٔ پیشنهادی ریکیزن را استفاده کرده و تابع همبستهٔ دقیقتری را برای محاسبهٔ ثابت های کشسانی مایع نماتیک با مولکولهای بیضی وار بکار برده ایم.



(a) $\sigma_{HGO} = \sigma_{HER} = \sigma_0$ (b) $\sigma_{HGO} = \sigma_{HER} = \sigma_0 k$ (c) $\sigma_{HGO} = \frac{\sigma_0}{(1-\chi)^{\frac{1}{2}}}$ $\sigma_{HER} = \frac{\sigma_0}{2}(1+k)$

شکل۶ : مقایسهٔ پارامتر فاصلهٔ مولکولهای همپوشان گائوسی و بیضی وار دوار سخت

پارامتر فاصلهٔ پیشنهادی ریکیزن:

$$\sigma_{RIC}(\hat{r},\hat{u}_i,\hat{u}_j)=\sigma_0\{1-\frac{\chi}{2}[\frac{(\hat{r}.\hat{u}_i+\hat{r}.\hat{u}_j)^2}{1+\chi(\hat{u}_i.\hat{u}_j)} + \frac{(\hat{r}.\hat{u}_i-\hat{r}.\hat{u}_j)^2}{1-\chi(\hat{u}_i.\hat{u}_j)}]+\chi\left[\frac{\left((\hat{r}.\hat{u}_i)^2-(\hat{r}.\hat{u}_j)^2\right)^2}{1-\chi^2(\hat{u}_i.\hat{u}_j)}\right]\}^{-\frac{1}{2}} \quad (۱۵)$$

$$\lambda = 1 - x - \frac{4b^2}{(a+b)^2} \qquad (16)$$

ما تابع همبستهٔ زیر را برای مولکولهای ناهمسانگرد در مایع نماتیک پیشنهاد نمود یم.

$$C_{modf}(\vec{r},\hat{u}_1,\hat{u}_2,\rho) = C_{PY}\left(\frac{r}{\sigma_{RIC}(\hat{u}_1,\hat{u}_2)}\right)[1+\alpha P_2(\hat{u}_1\cdot\hat{u}_2)] \qquad (17)$$

پارامتر مینیمم کنندهٔ خطای α $I(\alpha)$ بدست میآید.

$$I(\alpha) = \int d\vec{x}\left\{1 + C(\vec{x}.0) + \rho\int d\vec{x}' C(\vec{x}',0)[g(\vec{x},\vec{x}')-1]\right\}^2 \qquad (18)$$

که $\vec{x} = (\vec{r},\vec{u})$ و $g(\vec{x},\vec{x}')$ تابع همبستگی دو ذره ای است.

تابع توزیع تک ذره ای

برای بلور مایع نماتیک همگن، تابع توزیع تک ذره ای، $\rho(\vec{r},\hat{u})=\rho_0 f(\hat{u})$ مستقل از $\vec{r}$ می باشد.

ρ_0 چگالی کپه ای نماتیک و $f(\hat{u})$ تابع توزیع زاویه ای تک ذره ای بهنجار است.

$$\int f(\hat{u})d\hat{u}=1 \qquad (19)$$

برای بلور نماتیک تک محور در حالت $\hat{n}=\hat{z}$

$$f(\hat{u})=f(\hat{u}.\hat{n})=f(\cos\theta) \qquad (20)$$

با $\cos\theta=x$

$$f(x)=ce^{\sum\gamma_l P_l(x)}=c\left\{1+\sum\gamma_l P_l(x)+\frac{\left[\sum\gamma_l P_l(x)\right]^2}{2!}+.....\right\} \qquad (21)$$

در تقریب انساگر برای فاز نماتیک ، تابع توزیع تک ذره ای به صورت زیر در میآید

$$\rho^{(1)}(0,\hat{u})=\frac{\rho_0 e^{\gamma_2 x^2}}{\int_0^1 e^{\gamma_2 x^2}dx} \qquad (22)$$

نتایج

برای محاسبه $K_{\alpha\alpha}$ ها، $\rho^{(1)'}(u_{iz})$ ها را محاسبه و DCF رابطهٔ(۱۷) را به کار گرفته و آنها را در روابط (۷)الی (۹) قرار می دهیم. با انتگرال گیری از روش مونت کارلو در زبان برنامه نویسی فرترن، انتگرال های هفت گانهٔ حاصل

را برای مایع نماتیک با مولکولهای بیضی وار دوار سخت، با نسبت طول به پهنا $k=۳$ و $k=۴$ محاسبه و

نتایج را در جدول ۱ با نتایج مرجع [۸] مقایسه کرده ایم. چنانچه دیده می شود برای کسر فشردگی η = ۰/۴۵ و $T=۴۰۰K$ مقادیر بهم نزدیک بوده و رابطهٔ K33> K22> K11 نیز تأیید شده است.

جدول ۱-۱ : ثابت های کشسانی K_{33} ، K_{22} ، K_{11} برای مایع نماتیک تک محوربا برهمکنش HER ، برای کسر فشردگی ۰/۴۵ ، $k=۳$ و $k=۴$ و $T=۴۰۰K$

k	η	نتایج کار ما			نتایج مرجع[۸]		
		K_{33}	K_{22}	K_{11}	K_{33}	K_{22}	K_{11}
۳	۰/۴۵	۱۷/۳۵	۴/۹۶	۵/۱۲۸	۱۷/۱۷	۵/۲۳	۹/۸۲
۴	۰/۴۵	۳۴/۸۳	۷/۹۵	۱۷/۱۶	۳۶/۱	۸/۸۲	۱۸

با تشکر از حاضرین محترم و برگزارکنندگان محترم همایش