

## محاسبه ساختار بلور مایع مدل نماتیک با مولکولهای استوانه‌ای و بیضی‌وار محدود شده بین دو دیوار

محمود مرادی و ابوالقاسم عوض‌پور

بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۸۲/۱۲/۲۵ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۳/۴/۱۰)

### چکیده

به کمک نظریه تابعی چگالی با تقریبهای پاسخ خطی  $PY^1$  و غیرخطی  $HNC^2$  پتانسیل بزرگ یک مایع با مولکولهای استوانه‌ای دوار و بیضی‌وار را نوشته و سپس با کمینه کردن آن معادله انتگرالی برای محاسبه چگالی چنین سیستمهایی را به دست می‌آوریم. بلورهای مایع می‌توانند از مایعات با مولکولهای استوانه‌ای و یا بیضی‌وار صلب تشکیل شوند. در این‌جا یک بلور مایع که از مولکولهای استوانه‌ای دوار و بیضی‌وار تشکیل شده است را در میان دو دیواره سخت در نظر گرفته و اجازه می‌دهیم تا مولکولها در بین دو دیوار به خوبی آزادی عمل انتقالی داشته، اما جهت آنها را یک بار عمود بر دیوار و یک بار موازی با دیوار محدود می‌کنیم. این کار با اعمال میدان الکتریکی و با در نظر گرفتن یک دوقطبی نقطه‌ای در مرکز هر مولکول امکانپذیر است. با به دست آوردن معادله انتگرالی برای یک چنین سیستمی، ساختار این‌گونه مایعات مولکولی در بین دو دیوار با توجه به محاسبه چگالی آنها مقدور می‌باشد. همان‌گونه که از نتایج مشاهده می‌شود در نزدیکی دیواره‌ها مولکولها بیشتر به صورت لایه لایه از دیوار قرار می‌گیرند که در بعضی از لایه‌ها احتمال وجود مولکولها کمتر و در بعضی دیگر احتمال وجود آنها بیشتر است. در پایان نیروی حلالیت یا نیروی بین دو صفحه موازی را محاسبه می‌نماییم. مشاهده شد این نیرو با تغییر فاصله بین دو دیوار به صورت نوسانی تغییر می‌کند که نشان‌دهنده یک نیروی نوسانی بین دو دیوار است و این موضوع قبلاً برای مایعات با مولکولهای کروی نیز اثبات شده است.

**واژه‌های کلیدی:** مایعات مولکولی، مولکولهای میله‌ای شکل، مولکولهای استوانه‌ای شکل، چگالی مایعات مولکولی، مایعات ناهمگن

### ۱. مقدمه

ناهمگن، توابع همبسته مستقیم سیستمهای همگن می‌باشد. در مایعات ساده با مولکولهای کروی، تابع همبسته مستقیم کره سخت با تقریب  $PY$  [۷] به عنوان سیستم مرجع کاربرد زیادی داشته و دارد [۸]. از نکات بارز این تقریب محاسبه تحلیلی آن می‌باشد [۱]. حتی برای بررسی مایعات با برهمکنش لنارد جونز نیز از این تقریب می‌توان استفاده نمود [۹]. در مورد مایعات همگن و غیرهمگن با مولکولهای بیضی‌وار نیز از تقریب  $PY$  استفاده می‌شود [۱۰] و در این صورت امکان محاسبه به صورت تحلیلی وجود ندارد و عمدتاً محاسبات عددی هستند.

نظریه تابعی چگالی کلاسیکی، به دلیل سادگی ریاضی و وضوح فیزیکی، نقش مهمی در بررسی سیستمهای بس‌ذره‌ای به خصوص مایعات یکنواخت و غیریکنواخت دارد [۱] و [۲]. این نظریه قابلیت لازم جهت بررسی مایعات ساده همگن و ناهمگن با مولکولهای کروی [۳] و غیرکروی [۴]، مایعات مخلوط [۵] و بلورها [۶] را دارد.

ورودی لازم برای محاسبه خواص ترمودینامیکی و ساختاری در این گونه سیستمها، اعم از سیستمهای همگن و

۱. Percus- Yevick

۲. Hyper Netted - Chain

مولکولهای بیضی وار محدود شده در بین دو دیوار مورد بحث و بررسی قرار گرفته و در بخش ۴، توابع همبسته مستقیم این گونه مایعات مولکولی محاسبه شده و در بخش ۵ با به کار بردن فرمولهای لازم، چگالی و نیروی حلالیت به دست آمده و نتایج حاصله مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

## ۲. پتانسیل بزرگ و معادله انتگرالی چگالی

یک سیستم کلاسیکی شامل تعداد قابل توجهی از مولکولهای غیرکروی که می‌توانند جهات مختلفی در فضا اختیار کنند، انتخاب می‌کنیم. جهت مولکولها را با  $\omega \equiv (\theta, \varphi)$  و پارامتر متناظر با آن را  $\alpha$  و موقعیت مرکز جرم آنها را با  $\vec{r}$  و چگالی تک‌ذره‌ای متناظر با آنها را به صورت  $\rho_\alpha(\vec{r})$  در نظر می‌گیریم. در مرکز این مولکولها یک دوقطبی الکتریکی نقطه‌ای ضعیف در نظر گرفته و به این سیستم یک میدان الکتریکی یکنواخت نسبتاً ضعیف،  $\vec{E}(\vec{r})$ ، اعمال می‌کنیم. انرژی پتانسیل بزرگ اضافی این سیستم کلاسیکی نسبت به حالت توده‌ای آن را به صورت زیر می‌نویسیم.

$$\beta \Omega[\rho_\alpha] = \sum_\alpha \int d\vec{r} \rho_\alpha(\vec{r}) \left[ \ln \frac{N \rho_\alpha(\vec{r})}{\rho_B} - 1 \right] + \sum_\alpha \beta \int d\vec{r} V(\vec{r}, \omega) \rho_\alpha(\vec{r}) - \frac{1}{V} \sum_{\alpha, \beta} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left( \rho_\alpha(\vec{r}_1) - \frac{\rho_B}{N} \right) \times C_{\alpha\beta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \left( \rho_\beta(\vec{r}_2) - \frac{\rho_B}{N} \right) - \beta \int d\vec{r} \vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{P}(\vec{r}) \quad (1)$$

که در آن،  $\rho_B$  چگالی کپهای،  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  ( $k_B$  ثابت بولترمن)،  $V(\vec{r}, \omega)$  پتانسیل اعمال شده خارجی و  $c_{\alpha\beta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  تابع همبسته مستقیم دوتایی بین مولکولهای با موقعیت  $\vec{r}_1$  و  $\vec{r}_2$  قطبش الکتریکی،  $N$  تعداد جهات اختیار شده توسط مولکولها و جهات مجاز  $\alpha$  و  $\beta$  می‌باشند. با توجه به اینکه عمدتاً ما در این مقاله در مورد تأثیرات بزرگی و موقعیت مولکولها بر روی میزان ناهمگنی مایع مطالعه می‌کنیم، به دلایل زیر در موقع کمینه کردن رابطه (۱) می‌توانیم از جمله  $\beta \int d\vec{r} \vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{P}(\vec{r})$

در این جا هدف اصلی بررسی مایعات با مولکولهای غیرکروی شامل استوانه‌ای و بیضی وار دوار می‌باشد. با توجه به وجه غالب اندازه و شکل مولکولهای غیرکروی در بررسی خواص ترمودینامیکی و ساختاری مایعات، به خصوص مایعات بلوری، این نوع مایعات مولکولی از دیر باز مورد توجه محققین بوده‌اند. در این زمینه، تحقیقات گسترده‌ای بر روی مایعات با مولکولهای بیضی وار [۱۱]، مدل گاوسی [۱۳ و ۱۲]، استوانه‌ای دوار [۱۴ و ۱۵] و غیره انجام شده است. گیونز، انرژی آزاد گیبس و حجم گسترش یافته مولکولها را به وسیله نظریه مقیاس - ذره‌ای  $SPT^1$  به دست آورد [۱۶]. یاکوف روزنفلد نظریه  $SFPT^2$  را در مورد مایعات با مولکولهای غیرکروی به کار برد [۱۶]. ریکیزن برای بررسی ساختار مایعات با مولکولهای غیرکروی محدود شده بین دو دیوار، از نظریه تابعی چگالی  $PY$  و  $HNC$  استفاده نموده و به کمک مدل جهت‌های محدود شده  $ROM^3$  ساختار این گونه مایعات را به دست آورد [۱۷ - ۱۹]. در این مدل مولکولهای مایع می‌توانند جهات خاصی را در فضا اختیار کنند. در این محاسبات لازم است تابع همبسته مستقیم دوتایی همگن این گونه سیستمها محاسبه شود.

در این مقاله دو مدل از مایعات بلوری شامل مولکولهای استوانه‌ای دوار و بیضی وار دوار که بین دو دیوار محدود شده‌اند و جهت غالب آنها فقط در یک جهت خاص می‌باشد مورد بررسی قرار گرفته و چگالی آنها در بین دو دیوار برحسب فاصله از یکی از دیواره‌ها محاسبه شده است. در این محاسبات تأثیر تغییرات چگالی مایع و تغییرات فاصله بین دو دیوار بر روی ساختار این مایعات نیز مورد بررسی قرار گرفته، و در نهایت نیروی حلالیت این نوع مایعات نیز بررسی و محاسبه شده است. در ادامه، بخشهای بعدی این مقاله به شرح زیر می‌باشد:

در بخش ۲ عبارتی برای پتانسیل بزرگ، معرفی و سپس معادلات انتگرالی مربوطه به دست آمده‌اند. در بخش ۳ نحوه محاسبه چگالی مایعات با مولکولهای استوانه‌ای دوار و

۱. Scaled particle theory
۲. Scaled field particle theory
۳. Restricted orientation model

انتخاب می‌کنیم که مرکز مختصات در وسط خط واصل بین دو دیوار قرار گرفته و دیواره‌ها موازی صفحات  $x\gamma$  باشند. در این صورت چگالی فقط تابع  $z$  خواهد بود. با اعمال میدان الکتریکی جهت مولکولها را همیشه در یک جهت؛ یک بار عمود بر دیواره‌ها یعنی در جهت  $\pm z$  (یا  $\pm 3$ ) و سپس در جهت موازی دیواره‌ها مثلاً  $\pm x$  (یا  $\pm 1$ ) در نظر می‌گیریم.

در مرحله اول، حالتی را بررسی می‌کنیم که مولکولها در جهت عمود بر دیواره‌ها باشند. با توجه به اینکه دو دیوار را سخت در نظر گرفته‌ایم پتانسیل در بین دو دیوار صفر و در بقیه نقاط بینهایت می‌باشد، در نتیجه چگالی تک ذره‌ای در بین دو دیوار دارای مقدار محدود و در بقیه نقاط صفر می‌شود. با توجه به اینکه جهت مجاز مولکولها در امتدادهای  $\pm z$  انتخاب شده و  $\alpha$  برابر  $\pm 3$  نظیر  $z$  و  $N = 2$  می‌باشد، لذا معادله (۳) در تقریب HNC به صورت زیر در می‌آید:

$$\rho_r(z_1) = \frac{\rho_B}{2} \exp \left[ 2 \int dz_r C_{rr}(z_1 - z_r) \left[ \rho_r(z_r) - \frac{\rho_B}{2} \right] \right] \quad (4)$$

و در تقریب  $pv$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\rho_r(z_1) = \frac{\rho_B}{2} \left\{ 1 + 2 \int dz_r C_{rr}(z_1 - z_r) \left[ \rho_r(z_r) - \frac{\rho_B}{2} \right] \right\} \quad (5)$$

که در آنها

$$C_{rr}(z_1 - z_r) = \iint d x_\gamma d y_\gamma C_{rr}(\vec{r}_1 - \vec{r}_r) \quad (6)$$

می‌باشد.

با توجه به تقارن چگالی حول محور  $z$  ها

$$\rho_r(z) = \rho_{-r}(z) \quad (7)$$

در معادله مربوط به  $\rho_{-r}(z)$  نیز مشابه معادلات (۴) یا (۵) می‌باشد. حال با توجه به اینکه در این جا جهت مثبت یا منفی محور مولکولها اهمیتی ندارد، چگالی مولکولهای عمود بر سطح به صورت:

$$\rho_{\perp}(z) = 2\rho_r(z) \quad (8)$$

معرفی می‌شود که برابر چگالی کل بوده و برای تقریب HNC به صورت رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\rho_{\perp}(z_1) = \rho_B \exp \left[ 2 \int dz_r C_{rr}(z_1 - z_r) \left( \rho_r(z_r) - \frac{\rho_B}{2} \right) \right] \quad (9)$$

در حالت دوم فرض می‌کنیم که مولکولها در جهت محور  $x$  قرار می‌گیرند. پس از انجام عملیات مشابه بالا، معادله انتگرالی برای

خصوصاً در دماهای پایین صرف‌نظر کنیم. اولاً اینکه هدف ما در این بررسی یک بلور مایع نماتیک می‌باشد که لازم است چگالی بلور مایع از یک حدی بیشتر شود که این حداقل چگالی در محاسبات رعایت شده است. بلور مایع نماتیک یک سیستم ناهمسانگرد است و دارای یک جهت غالب می‌باشد و اگر یک دو قطبی الکتریکی نسبتاً ضعیف  $\mu^* = \frac{\beta \mu^2}{4\pi\epsilon} = 0.5$  در مرکز مولکولها در نظر گرفته شود و آنها را در یک میدان الکتریکی نه چندان قوی قرار دهیم تمام مولکولها در جهت میدان قرار می‌گیرند و باعث به وجود آمدن یک دو قطبی الکتریکی ثابت می‌شود. اگر به مرجع [۲۰] مراجعه شود به خوبی دیده می‌شود که تأثیر میدان در میزان ناهمگنی چگالی بسیار کم است. در نتیجه جمله آخر در محاسبات وارد نشده است. با کمینه کردن معادله (۱) نسبت به چگالی تک ذره‌ای، معادله انتگرالی زیر حاصل می‌شود.

$$\ell n \frac{N\rho_{\alpha}(r)}{\rho_B} = \quad (2)$$

$$- \beta V(r, \omega_a) + \sum_{\beta} \int d\vec{r}_{\gamma} C_{\alpha\beta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{\gamma}) \left( \rho_{\beta}(\vec{r}_{\gamma}) - \frac{\rho_B}{N} \right)$$

این معادله را به صورت معادله زیر که برای محاسبات عددی به روش تکرار مناسب است می‌نویسیم.

$$\rho_{\alpha}(\vec{r}_1) = \frac{\rho_B}{N} \exp \left[ - \beta V(\vec{r}_1, \omega_a) + \sum_{\beta} \int d\vec{r}_{\gamma} C_{\alpha\beta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{\gamma}) \left( \rho_{\beta}(\vec{r}_{\gamma}) - \frac{\rho_B}{N} \right) \right] \quad (3)$$

بامشخص شدن نوع برهمکنش بین مولکولهای سیستم بس ذره‌ای که در تابع همبسته مستقیم  $C_{\alpha\beta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{\gamma})$  نمایان می‌شود و همچنین مشخص بودن نوع پتانسیل خارجی اعمال شده، امکان حل معادله (۳) به صورت عددی و محاسبه چگالی این سیستمها، همانند مایعات ناهمگن فراهم می‌شود.

### ۳. محاسبه چگالی مایعات با مولکولهای غیر کروی بین دو دیوار سخت

فرض می‌کنیم که مولکولها مجاز به حرکت در بین دو دیوار سخت و در همه جهات باشند. دستگاه مختصات را طوری

که  $h_{\alpha\alpha}$  تابع همبسته کل می باشد. در حالتی که مولکولها هم پوشانی نداشته باشند،  $C_{\alpha\beta}(r) = 0$  و در نتیجه:

$$h_{\alpha\beta}(r) = -1 \quad (14)$$

و معادله ارنستن - زرنیک به صورت زیر در می آید:

$$-1 = C_{\alpha\alpha}(\cdot) - \frac{\rho_B}{N} \sum_{\gamma} \tilde{C}_{\alpha\gamma}(\cdot) \quad (15)$$

که  $\tilde{C}_{\alpha\gamma}(\cdot)$  تبدیل فوریه صفر  $C_{\alpha\gamma}(r)$  و  $N$  درجات آزادی می باشد. اگر از خواص تقارنی  $\tilde{C}_{\alpha\alpha}(\cdot) = \tilde{C}_{\alpha\alpha}$  و  $\tilde{h}_{\alpha\alpha}(\cdot) = \tilde{h}_{\alpha\alpha}$  و  $C_{\alpha\beta}(\cdot) = 0$  برای  $\alpha \neq \beta$  استفاده کنیم یک معادله برای محاسبه  $A$  و  $B$  به دست می آید.

برای معادله دوم مورد نیاز از رابطه تراکم پذیری مایع همگن که قبلاً توسط روزنفلد [۱۶] محاسبه شده بود استفاده کردیم. دو معادله تراکم پذیری و ویريال به ترتیب به شرح زیر می باشند:

$$\beta \frac{\partial p}{\partial \rho} = 1 - \frac{\rho_B}{\rho} \sum_{\alpha\beta} \tilde{C}_{\alpha\beta}(\cdot) \quad (16)$$

$$\beta \frac{p}{\rho} = \frac{1}{1-\eta} + \frac{\pi_{\gamma}\eta}{(1-\eta)^2} + \frac{\pi_{\gamma}\eta}{(1-\eta)^2} \quad (17)$$

که پارامترهای  $\pi_{\gamma}$  و  $\pi_{\gamma}$  را از روش پیشنهادی روزنفلد [۱۶] برای حالت مولکولهای موازی و عمودی و برای مولکولهای استوانه ای و بیضی وار جداگانه محاسبه و مقادیر  $A$  و  $B$  را به دست آورده ایم.

با توجه به تقارن مسئله که چگالی فقط تابع  $z$  می باشد و مولکولها نیز در جهت محور  $z$  قرار گرفته اند، رابطه (۱۲) به صورت زیر نوشته می شود:

$$C_{\gamma\gamma}(z) = AF_{\gamma\gamma}(z) + BG_{\gamma\gamma}(z) \quad (18)$$

حال شکل مولکولها را استوانه ای دوار در نظر می گیریم و توابع  $F_{\gamma\gamma}(z)$  و  $G_{\gamma\gamma}(z)$  را به دست می آوریم.

$$F_{\gamma\gamma}(\vec{r}) = \int d r' \theta\left(\frac{d}{\gamma} - \rho'\right) \theta\left(\frac{\ell}{\gamma} - |z'|\right) \theta\left(\frac{d^2}{\gamma} - (x-x')^2 - (y-y')^2\right) \times \theta\left(\frac{\ell}{\gamma} - |z-z'|\right) \quad (19)$$

$$G_{\gamma\gamma}(\vec{r}) = -\theta(\ell - |z|) \theta(d - \rho) \quad (20)$$

که با انجام محاسبات لازم داریم.

حالتی که مولکولها موازی دیواره ها و منحصرأ در جهت  $\pm x$  باشند به صورتهای زیر نوشته می شوند:

$$\rho_{\gamma\gamma}(z_1) = 2\rho_{\gamma}(z_1) = \rho_B \exp\left[2 \int dz_{\gamma} C_{\gamma\gamma}(z_1 - z_{\gamma}) \left(\rho_{\gamma}(z_{\gamma}) - \frac{\rho_B}{\gamma}\right)\right] \quad (10)$$

و برای تقریب  $py$  به دست می آوریم:

$$\rho_{\gamma\gamma}(z_1) = \rho_B \left\{ 1 + 2 \int dz_{\gamma} C_{\gamma\gamma}(z_1 - z_{\gamma}) \left(\rho_{\gamma}(z_{\gamma}) - \frac{\rho_B}{\gamma}\right) \right\} \quad (11)$$

حال با حل معادلات انتگرالی (۹)، (۱۰) و (۱۱)، امکان محاسبه چگالی برای حالتی که جهت مولکولها عمود بر سطح دو دیوار یا موازی آن باشد قابل محاسبه می باشد.

#### ۴. محاسبه توابع همبسته مستقیم

برای حل معادلات پیش گفته، نیاز به مشخص شدن تابع همبسته مستقیم مایع مربوطه می باشد. در این جا دو نوع مولکول شامل مولکولهای استوانه ای دوار و بیضی وار در نظر گرفته شده است. برای محاسبه توابع همبسته این نوع مولکولها از نظریه SFPT که توسط ریکیزن [۱۵] معرفی شده است استفاده می کنیم. در این روش تابع همبسته مستقیم از دو جمله به صورت زیر تشکیل شده است:

$$C_{\alpha\beta}(\vec{r}) = AF_{\alpha\beta}(\vec{r}) + BG_{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (12)$$

که در آن،  $F_{\alpha\beta}(\vec{r})$  حجم همپوشانی دو مولکول وقتی که آنها در جهتهای  $\alpha$  و  $\beta$  قرار گرفته اند و فاصله بین آنها  $r$  می باشد و  $G_{\alpha\beta}(\vec{r})$  تابع مایر دو مولکول است که در ادامه، نحوه محاسبه آنها شرح داده می شود. پارامترهای  $A$  و  $B$  به شکل هندسی بستگی داشته و به کمک خواص ترمودینامیکی مایع مربوطه به دست می آید.

در ادامه محاسبه ضرایب  $A$  و  $B$  در توابع همبسته مستقیم مایع همگن را شرح می دهیم. اگر در معادله ارنستن - زرنیک یکی از مولکولها را در مبداء اختیار کنیم، معادله برای مولکولهای موازی عبارت است از:

$$h_{\alpha\alpha}(\cdot) = C_{\alpha\alpha}(\cdot) + \left(\frac{\rho_B}{N}\right) \sum_{\gamma} \int C_{\alpha\gamma}(\vec{r}') h_{\gamma\alpha}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (13)$$

و

$$G_{11}(z) = -\frac{1}{2}L(d^2 - (z - z_1)^2)^{1/2} \theta(d - |z - z_1|) \quad (28)$$

و برای مولکولهای بیضی‌وار نیز روابط زیر به دست می‌آیند.

$$F_{11}(z) = \pi^2 a^2 b^2 \theta(2a - 2z) \left( \frac{2za}{15} - \frac{z^2}{2} + \frac{z^2}{2a} + \frac{2(z-a)^2}{3a^2} + \frac{z(z-a)^4}{2a^4} - \frac{(z-a)^5}{5a^4} - \frac{z^2(z-a)^3}{3a^4} \right) \quad (29)$$

و

$$G_{11}(z) = -\frac{1}{2}\pi ab \left( 1 - \frac{z^2}{4a^2} \right) \theta \left( 1 - \frac{z^2}{4a^2} \right) \quad (30)$$

با مشخص شدن تابع همبسته مستقیم امکان محاسبه چگالی و نیروی حلالیت فراهم می‌آید. برای محاسبه نیروی حلالیت از دو تقریب زیر که به ترتیب از تقریبهای *PY* و *HNC* به دست آمده‌اند، استفاده شده است [۲۱ و ۲۲].

$$f(h) = \frac{\rho^2(h) - \rho^2(\infty)}{2\beta\rho_B} \quad (31)$$

و

$$f(h) = \frac{\rho(h) - \rho(\infty)}{\beta} \quad (32)$$

که  $\rho(h)$  چگالی تک ذره‌ای کنار دیواره‌های با فاصله  $h$  و  $\rho(\infty)$  نیز چگالی کنار دیواره با فاصله زیاد (که در اینجا چهل برابر قطر استوانه، یا قطر کوچک بیضی‌وار در نظر گرفته شده است) و  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  می‌باشد.

### ۵. نتیجه‌گیری

با توجه به معادلات انتگرالی و توابع همبسته مستقیم به دست آمده در بخشهای قبلی، امکان محاسبه چگالی مایع در بین دو دیوار فراهم می‌باشد. با توجه به معادله انتگرالی (۹) و توابع همبسته محاسبه شده در روابط (۱۸)، (۲۱) و (۲۲) چگالی مایع با مولکولهای استوانه‌ای دوار در بین دو دیوار سخت برای حالتی که محور مولکولها عمود بر دیواره‌ها می‌باشند محاسبه شده است. در شکل ۱ چگالی مایع برحسب فاصله کاهش یافته و  $\eta = 0.265$  تا دو دیوار برای کسر به هم پکیدگی  $(z^* = z/d)$

$$F_{rr}(z) =$$

$$\iint dxdy F_{rr}(r') = \left( \frac{\pi d^2}{4} \right)^2 (\ell - |z|) \theta(\ell - |z|) \quad (21)$$

$$G_{rr}(z) = \iint dxdy G_{rr}(\vec{r}) = -\theta(\ell - |z|) \pi d^2 \quad (22)$$

در روابط بالا کمیت‌های  $\ell$  و  $d$  به ترتیب طول و قطر استوانه دوار می‌باشند.

اگر مولکولها را بیضی‌وار در نظر بگیریم مقادیر  $B$ ,  $A$  مجدداً محاسبه و توابع  $F_{rr}(\vec{r})$  و  $G_{rr}(\vec{r})$  به صورت زیر محاسبه می‌شوند. با توجه به روابط زیر:

$$F_{rr}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \theta \left( 1 - \frac{x'^2 + y'^2}{a^2} - \frac{z'^2}{b^2} \right) \theta \left( 1 - \frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{a^2} - \frac{(z-z')^2}{b^2} \right) \quad (23)$$

$$G_{rr}(r) = -\theta \left( 1 - \frac{x^2 + y^2}{4a^2} - \frac{z^2}{4b^2} \right) \quad (24)$$

که  $2a$  و  $2b$  قطرهای کوچک و بزرگ بیضی‌وار هستند و با انجام عملیات جبری لازم داریم:

$$F_{rr}(z) = \iint dxdy F_{rr}(r') = \pi^2 a^2 \left( \frac{1}{15} \frac{z}{2} - \frac{5z^2}{3b} + \frac{2z^3}{3b^2} - \frac{z^2(z-b)^2}{3b^4} + \frac{z(z-b)^4}{2b^4} - \frac{(z-b)\delta}{5b^4} \right) \quad (25)$$

$$G_{rr}(z) = \iint dxdy G_{rr}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\pi a^2 \left( 1 - \frac{z^2}{4b^2} \right) \quad (26)$$

به همین ترتیب برای حالتی که مولکولها موازی محور  $x$  می‌باشند، برای مولکولهای استوانه‌ای و بیضی‌وار، مقادیر  $B$ ,  $A$  و  $F_{11}(z)$  و  $G_{11}(z)$  مجدداً قابل محاسبه می‌باشند. مقادیر محاسبه شده  $A$  و  $B$  در بخش نتایج حاصله معرفی خواهند شد.

برای مولکولهای استوانه‌ای دوار داریم:

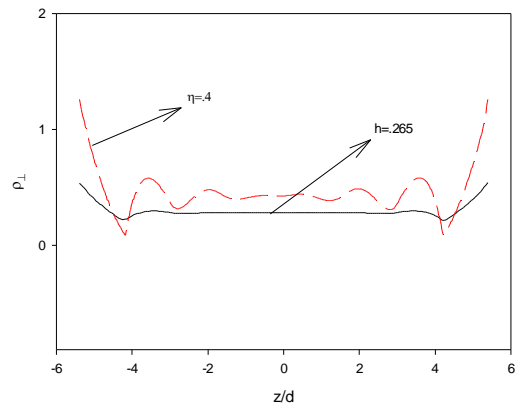
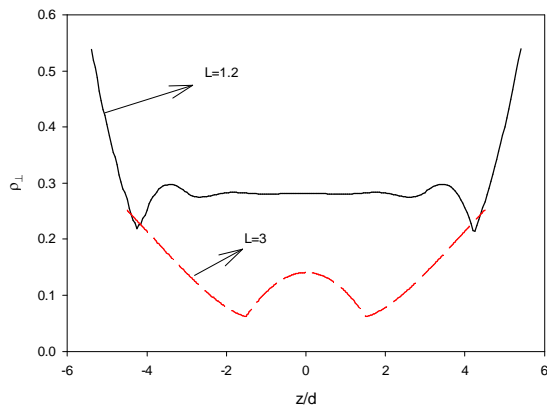
$$F_{11}(z) = \theta(d - |z - z_1|) \int_{(z-z_1)-d/2}^{d/2} \frac{d^2}{4} L \left( \frac{d^2}{4} - x^2 \right)^{1/2} \left( \frac{d^2}{4} - (|z - z_1| - x)^2 \right)^{1/2} dx \quad (27)$$

نسبت  $l/d = 1/2$  محاسبه شده است. فاصله بین دو دیوار  $h = 12d$  انتخاب شده است به این ترتیب که یکی از دیوارها در  $z = -6d$  و دیگری در  $z = +6d$  قرار دارد. همچنان که ملاحظه می شود برای کسره هم پکیدگی و در نتیجه چگالی بیشتر، میزان نوسانات چگالی بیشتر است. در شکل ۲ چگالی مایع بر حسب فاصله کاهش یافته تا دو دیوار برای  $\eta = 0.265$  و در حالت ۳ و  $l/d = 1/2$  رسم و با هم مقایسه شده است. همچنان که ملاحظه می شود برای حالتی که کسرهای به هم پکیدگی مساوی هستند حالتی که طول استوانه ها بزرگتر است چگالی کمتر و میزان نوسانات چگالی بیشتر می باشد.

در ادامه محاسبات، به کمک معادله انتگرالی (۱۰) و روابط (۲۹) و (۳۰) امکان محاسبه چگالی بلور مایع با مولکولهای استوانه ای دوار برای حالتی که محور مولکولها موازی دیواره ها می باشند، فراهم می آید. برای این نوع سیستم در شکل ۳ چگالی مایع بر حسب فاصله برای کسرهای به هم پکیدگی  $0.45$  و  $0.265$  رسم شده است، در این حالت برای کسر به هم پکیدگی بیشتر، میزان نوسانات نیز بیشتر می باشد اما شکل تابع چگالی از حالتی که مولکولها عمود بر دیواره می باشند منظم تر است و این به علت لبه های تیز استوانه می باشد. در شکل ۴ چگالی مایع بر حسب فاصله برای  $\eta = 0.265$  برای حالت های ۳ و  $l/d = 1/2$  رسم و با هم مقایسه شده است. در این حالت نیز چگالی مایع نسبت به شکل های ۱ و ۲ منظم تر می باشد. حال با توجه به معادله انتگرالی ۹ و روابط (۲۵) و (۲۶) مربوط به توابع همبسته مایع با مولکولهای بیضی وار عمود بر سطح، می توان چگالی این مایع بین دو دیوار سخت را محاسبه نمود. در شکل ۵ چگالی مایع بر حسب فاصله کاهش یافته برای کسر به هم پکیدگی  $\eta = 0.276$  و  $b/a = 2$  وقتی که فاصله بین دو دیوار  $h = 8a$  و  $h = 40a$  باشد رسم شده است. همچنان که ملاحظه می شود در حالتی که فواصل بین دو دیوار زیاد می گردد، در فواصل میانی دو دیوار چگالی مایع برابر حالت کپه ای آن می شود. در شکل ۶ چگالی مایع بر حسب فاصله تا دو دیوار برای  $\eta = 0.276$  و  $3$  و  $b/a = 2$  رسم شده است. همچنان که

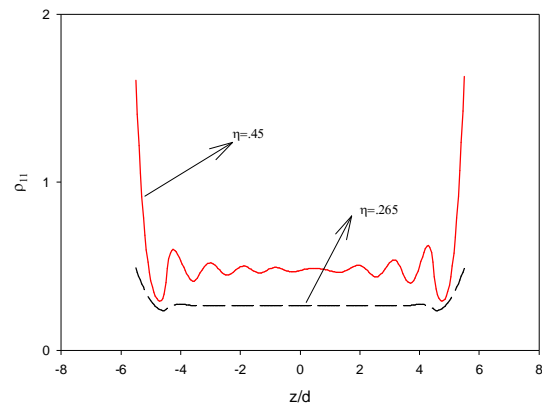
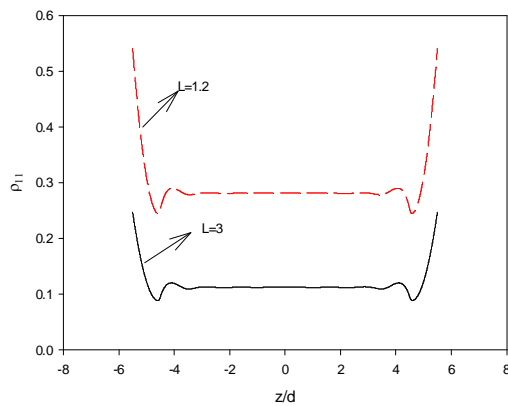
ملاحظه می شود در این حالت هر چه قطر بزرگ بیضی وار بزرگتر شده فاصله لایه های تشکیل شده از دیوارها بیشتر می شود. به کمک معادله انتگرالی (۱۰) و روابط (۲۹) و (۳۰) چگالی مایع با مولکولهای بیضی وار موازی دیواره های سخت را محاسبه می کنیم. در شکل ۷ چگالی این مایع برای  $b/a = 2$  و کسر به هم پکیدگی  $0.475$  و  $0.276$  رسم و با هم مقایسه شده است. ملاحظه می شود که هر چه کسر به هم پکیدگی کمتر باشد چگالی مایع در بین دو دیوار و خصوصاً در نقاط میانی به مقدار کپه ای آن نزدیکتر می باشد.

جهت اطمینان از محاسبات انجام شده در این مقاله یک مورد از محاسبات مربوط به بیضی وار برای  $b/a = 5$  و  $\eta = 0.5$  را محاسبه و با نتایج حاصله از شبیه سازی کامپیوتری در مرجع شماره ۱۴ که برای بلور نماتیک انجام شده است مقایسه نمودیم. در شکل ۸ چگالی مایع بلوری نماتیک محدود شده بین دو دیوار محاسبه شده است. در شکل ۹ نیروی حلالیت بر حسب فاصله بین دو دیوار برای مایع با مولکولهای استوانه ای دوار عمود بر دیواره ها برای  $\eta = 0.265$  رسم شده است. در شکل ۱۰ نیروی حلالیت مایع با مولکولهای بیضی وار عمود بر دیواره ها بر حسب فاصله دو دیوار برای  $\eta = 0.276$  و  $b/a = 2$  رسم شده است. اگر به شکل های ۹ و ۱۰ دقت شود، ملاحظه خواهد شد که هر چه فاصله بین صفحات بیشتر شود نیروی حلالیت به دیوار بر حسب  $z^*$  رسم و با مقادیر شبیه سازی مونت کارلو مقایسه شده است. همچنان که ملاحظه می شود تطابق خوبی بین این دو نتیجه وجود دارد. در نهایت به کمک معادله (۳۱) نیروی حلالیت در تقریب  $PY$  که همان نیروی بین صفحات می باشد به سمت صفر میل می کند و در فواصل کم این نیرو نوسانی است. محاسبه این نیرو کاربرد زیادی در بررسی خواص کلئیدها دارد. به این ترتیب در این مقاله با نحوه استفاده از نظریه تابعی چگالی در بررسی ساختار و خواص ترمودینامیکی مایعات مولکولی خصوصاً بلورهای مایع آشنا شدیم و این امکان وجود دارد که این نظریه را برای مولکولهای با شکل های مختلف نیز مورد استفاده قرار داد.



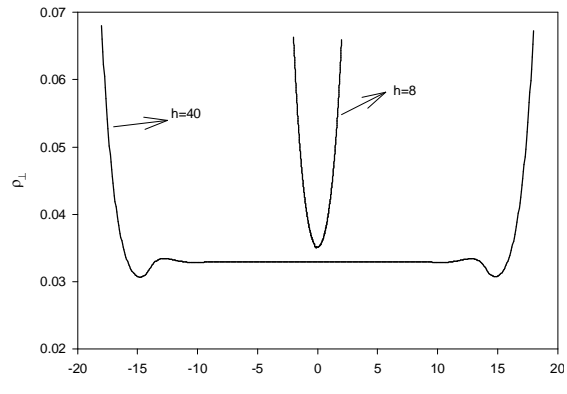
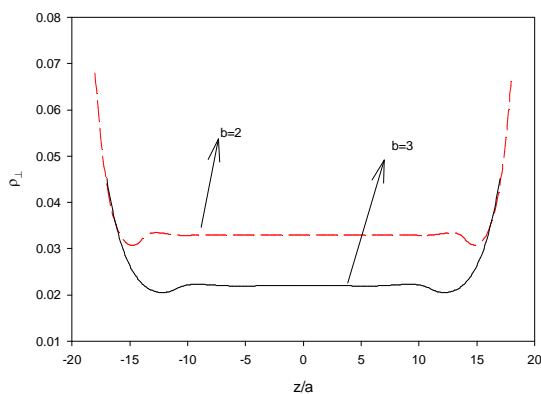
شکل ۲. چگالی بلورهای استوانه‌ای دوار بر حسب فاصله کاهش یافته تا دیواره‌ها برای حالتی که کسر به هم پکیدگی  $\eta = 0.265$  و  $l/d = 1/2$  و  $3$  می‌باشد.

شکل ۱. چگالی بلورهای استوانه‌ای دوار بر حسب فاصله کاهش یافته تا دیواره‌ها برای  $l/d = 1/2$  و دو حالت  $0.4$  و  $0.265$ .



شکل ۴. چگالی بلورهای استوانه‌ای دوار بر حسب فاصله کاهش یافته از دو دیوار برای کسر به هم پکیدگی  $\eta = 0.265$  و  $3$  و  $l/d = 1/2$ .

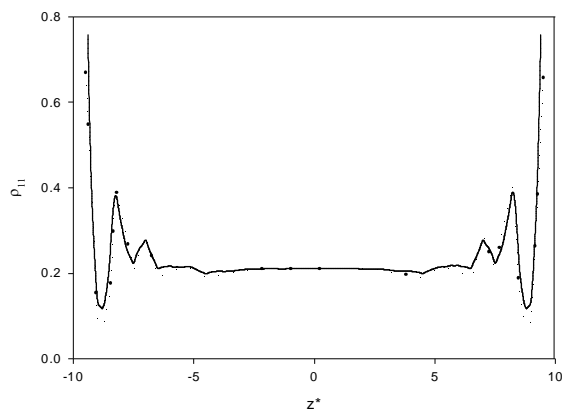
شکل ۳. چگالی بلورهای استوانه‌ای دوار بر حسب فاصله کاهش یافته از دو دیواره‌ها برای  $l/d = 1/2$  و کسر به هم پکیدگی  $0.45$  و  $0.265$ .



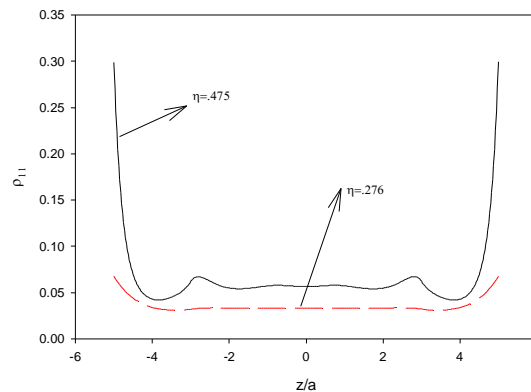
شکل ۶. چگالی مایع با مولکولهای بیضی‌وار عمود بر دیواره‌ها بر حسب فاصله برای  $\eta = 0.276$  و  $3$  و  $b/a = 2$ .

شکل ۵. چگالی مایع با مولکولهای بیضی‌وار بر حسب فاصله کاهش یافته برای  $\eta = 0.276$  و حالتی که فاصله بین دو دیوار  $8a$  و  $40a$  باشند.

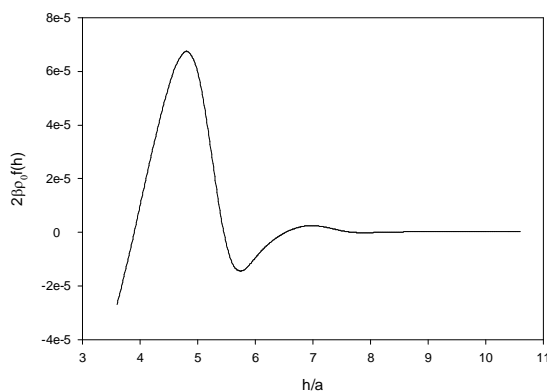




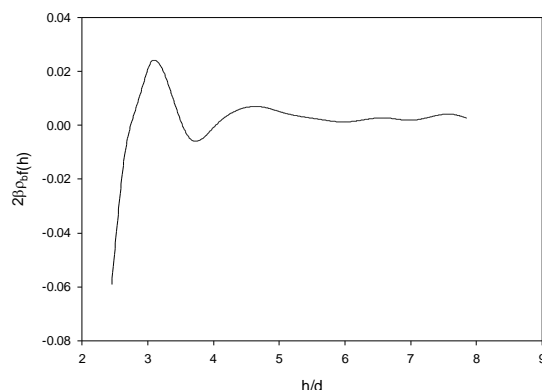
شکل ۸ چگالی بلور مایع با مولکولهای بیضی وار موازی دیوارهها برحسب فاصله کاهش یافته، برای کسر پکیدگی  $0/5$  و نسبت قطر بزرگ به قطر کوچک  $5$  خط ممتد مربوط به محاسبات این مقاله و نقاط مربوط به نتایج شبیهسازی مونت-کارلو می باشند.



شکل ۷ چگالی بلور مایع با مولکولهای بیضی وار موازی دیوارهها برحسب فاصله کاهش یافته برای  $b/a = 2$  و کسر به هم پکیدگی  $0/475$  و  $0/276$ .



شکل ۱۰ نیروی حلالیت مایع با مولکولهای بیضی وار دوار موازی با دیوارهها برحسب فاصله بین دو دیوار برای  $0/276$  و  $b/a = 2$ .



شکل ۹ نیروی حلالیت مایع با مولکولهای استوانه ای عمود بر دیوارهها برحسب فاصله بین دو دیوار برای حالت  $l/d = 1/2$  و  $0/265$ .

## مراجع

12. P Padilla and E Velasco, *J Chem. Phys.* **106** (24) (1997)10299.
13. D M Enrique and M D R Elvira, *J Chem. Phys.* **118**, **4** (2003) 1852.
14. A Chranowski, PIC Teixeira, H Ehrentraut and D J Cleaver, *J Phys. Condensmatter* **13** (2001) 4715.
15. J D Parsons, *Phys. Rev. A*, **19**, No.3 (1979) 1225.
16. Y. Rosenfeld, *J Chem. Phys.* **89** (1988) 4272.
17. G Rickayzen, *Mol. Phys.* **75** (1992)333.
18. G Rickayzen, *Mol. Phys.* **95**, **2** (1998) 393.
19. G Rickayzen and M Calleja, *Mole. Phys.* **95**, **5** (1997)869.
20. M Moradi and G Rickayzen, *Mol. Phys.* **68** (1989) 903.
21. M J Grimson, G Rickayzen and P Richmond, *Mole. Phys.* **39**, **1** (1980)61.
22. M J Grimson and G Rickayzen, *Mole.Phys.* **45** (1982)221.
1. J P Hansen and I R MacDonald, *Theory of simple liquids*, second edition. (Academic, London, 1986).
2. R Evans, *Fundamental of inhomogenous fluid*, edited Henderson ( New York, Dekker, 1992).
3. M Moradi and M Kavosh Tehrani, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 021202.
4. D Y Cleaver and P I C Teixeira, *Chem. Phys. Letters* **338** (2001)1.
5. M Moradi and H Shahri, *Iranian Journal of Science and Technology*, *Transaction.* **A27** (2003) 417.
6. M Moradi and H Shahri, *Internation, Journal of Modern Physics B* (2004), to be Published.
7. J K Percus, G Yevick, *Phys. Rev.* **110** (1958) 1.
8. M H Anderson, D Chandler and J D Weeks, *Phys. Rev.* **A4** (1971) 1918.
9. M J Gillan, *Mol. Phys.* **38** (1979) 1781.
10. J F Marko, *Phys. Rev.* **A39** (1989) 2050.
11. F Schmid and N H Phuong, *Cond-matter* 10208448 **1** (2002)1



