

PRACA
DOKTORSKA

Andrzej PONIEWIERSKI

A-21-2
A-21-1
A-21-7

K-g-156

TEORIA STATYSTYCZNA STAŁYCH ELASTYCZNOŚCI
CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW

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

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.230/83



7000000008760

W a r s z a w a 1983

Mojemu Promotorowi,
Panu Profesorowi dr hab. Janowi STECKIEMU,
serdecznie dziękuję za wskazanie tematu pracy
oraz za liczne dyskusje, szereg cennych rad
i wszechstronną pomoc w trakcie jej wykonywania.



B 230/83

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP.	5
1.1. Cel pracy	5
1.2. Plan pracy.	5
1.3. Ogólna charakterystyka ciekłych kryształów.	7
2. STATYCZNE DEFORMACJE CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW. STAŁE ELASTYCZNOŚCI.	12
2.1. Nematyki i cholesteryki	12
2.1.1. Gęstość energii swobodnej deformacji	15
2.1.2. Warunki równowagi w nieobecności pól zewnątrznych	20
2.1.3. Efekt pola magnetycznego	22
2.2. Smektyki A.	26
3. TEORIA MIKROSKOPOWA STAŁYCH ELASTYCZNOŚCI NEMATYKÓW.	29
3.1. Funkcje korelacyjne cieczy anizotropowych	29
3.2. Gęstość energii swobodnej niejednorodnego nematyka.	33
3.3. Związek stałych elastyczności z funkcją Ornsteina-Zernike	43
4. ZASTOSOWANIE TEORII DO MODELOWYCH OBLICZEŃ STAŁYCH ELASTYCZNOŚCI.	50
4.1. Model twardych sferocylindrów	51
4.2. Model twardych sferocylindrów z potencjałem przyciągającym.	63
4.2.1. Metody numeryczne. Wyniki.	64
4.2.2. Porównanie z doświadczeniem.	68
4.3. Porównanie z innymi teoriami.	72

5. STAŁE ELASTYCZNOŚCI NIEMATYKA W UJĘCIU TEORII FLUKTUACJI	77
5.1. Fluktuacje lokalnej osi symetrii.	77
5.2. Związek stałych elastyczności z funkcją $U(1,2)$	80
5.3. Równanie Lovetta. Dowód równoważności	82
6. STAŁE ELASTYCZNOŚCI W SMEKTYKU A	86
6.1. Fluktuacje położenia warstw smektycznych i lokalnej osi symetrii	86
6.2. Czynniki struktury w smektyku A.	88
6.3. Wyrażenie mikroskopowe na stałą K_1	91
7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY I DYSKUSJA.	96
7.1. Zestawienie najważniejszych wyników pracy	96
7.2. Dyskusja.	97
LITERATURA.	99

1. WSTĘP

1.1. Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest:

- 1) Zastosowanie metod teorii statystycznej ciekłych kryształów w celu otrzymania mikroskopowych wyrażeń na stałe elastyczności.
- 2) Zbadanie wynikających z teorii zależności stałych elastyczności od parametrów charakteryzujących stan układu (temperatura, parametr uporządkowania) oraz wielkości charakteryzujących kształt cząsteczek i oddziaływania między nimi.
- 3) Porównanie wyników uzyskanych na podstawie opracowanej teorii stałych elastyczności z innymi teoriami oraz danymi doświadczalnymi.

1.2. Plan pracy

W niniejszej pracy zajmujemy się ciągłymi, trójwymiarowymi modelami ciekłych kryształów.

Rozdział pierwszy zawiera ogólne informacje o ciekłych kryształach, ich klasyfikację oraz własności symetrii.

W rozdziale drugim omówiono fenomenologiczną teorię statycznych deformacji dla trzech typów ciekłych kryształów: nematyków, cholesteryków i smektyków A, podając wyrażenia na gęstość energii swobodnej deformacji oraz definicję stałych elastyczności.

Podstawowe pojęcia teorii statystycznej ciekłych kryształów wprowadzono w rozdziale trzecim. W rozdziale tym wykorzystano zależność funkcjonalną energii swobodnej od jednocząsteczkowej funkcji rozkładu do wyprowadzenia wyrażenia na deformacyjną część energii swobodnej dla niejednorodnego nematyka. W efekcie

pozwoiliło to powiazać stałe elastycznoci nematyka z funkcj korelacyjn Ornsteina-Zernike i jednoczsteczkow funkcj rozkładu.

Rozdział czwarty przedstawia zastosowanie wyprowadzonej w poprzednim rozdziale teorii stałych elastycznoci nematyków do modelowych obliczeń. Wykorzystano w nim model twardych sferocylindrów bez i z potencjałem przyciągającym typu Lenarda-Jonesa, porównując wyniki obliczeń z danymi doświadczalnymi oraz innymi teoriami.

W rozdziale piątym omówiono fluktuacje hydrodynamiczne wersora lokalnej osi nematycznej i związek stałych elastycznoci z odpowiednimi funkcjami autokorelacyjnymi. Wykazano również, że wynikające stąd wyrażenia mikroskopowe na stałe elastycznoci są identyczne z wyrażeniami otrzymanymi w rozdziale trzecim.

Rozdział szósty zawiera omówienie fluktuacji położenia warstw smektycznych i lokalnej osi symetrii w smektyku A oraz wynikającej stąd postaci asymptotycznej dwuczsteczkowej funkcji korelacyjnej i czynnika struktury. Zawiera on również próbę powiażania stałej elastycznoci K_1 z funkcj korelacyjn Ornsteina-Zernike w analogiczny sposób jak w rozdziale piątym.

Zestawienie najważniejszych wyników pracy oraz dyskusję przedstawiono w rozdziale siódmym.

1.3. Ogólna charakterystyka ciekłych kryształów

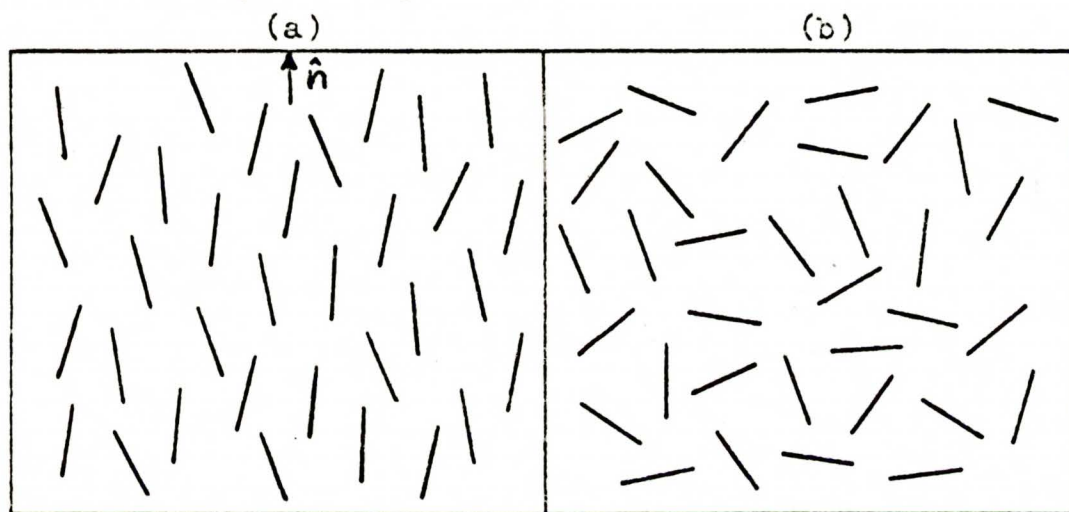
Wiele substancji nie przechodzi bezpośrednio z fazy krystalicznej do fazy ciekłej, ale poprzez fazy pośrednie zwane ciekłymi kryształami. Ciekłe kryształy wykazują szereg cech charakterystycznych zarówno dla cieczy jak i dla kryształów. Cechą, która upodabnia je do kryształów jest anizotropia własności optycznych, elektrycznych i magnetycznych. Ciekłe kryształy posiadają również, podobnie jak zwykłe kryształy, pewną elastyczność na odkształcenia. Z drugiej strony, są one substancjami płynnymi tak jak normalne ciecze.

Przechodząc do opisu mikroskopowego można powiedzieć, że rozmieszczenie środków ciężkości cząsteczek tworzących ciekły kryształ nie wykazuje długozasięgowego uporządkowania w trzech wymiarach, charakterystycznego dla zwykłych kryształów. Niektóre z nich (nematyki i cholesteryki) w ogóle nie posiadają uporządkowania przestrzennego. Oznacza to, że środki ciężkości cząsteczek są rozłożone w sposób przypadkowy. Okazuje się jednak, że substancja może być anizotropowa pomimo braku porządku przestrzennego. Ciekłe kryształy są na ogół substancjami organicznymi, zbudowanymi z cząsteczek anizotropowych o wydłużonym kształcie. W takich substancjach może istnieć inny typ porządku dalekiego zasięgu - porządek orientacyjny, oznaczający istnienie wyróżnionego kierunku, wzdłuż którego ustawiają się osie długie cząsteczek. Ten typ uporządkowania jest charakterystyczny dla wszystkich ciekłych kryształów i on jest podstawową przyczyną ich anizotropii.

Najogólniej ciekłe kryształy dzieli się na trzy typy: nematyki, cholesteryki i smektyki.

Nematyki

Najprostszą fazą ciekłokrystaliczną, posiadającą jedynie orientacyjne uporządkowanie cząsteczek, jest faza nematyczna. Nematyki posiadają jedną oś symetrii (oś nematyczna) określoną przez jednostkowy wektor \hat{n} (wersor osi symetrii). Rozkład cząsteczek w nematyku i dla porównania w fazie izotropowej przedstawia schematycznie Rys. 1 .



Rys. 1. a) Nematyk, b) faza izotropowa

Środki ciężkości rozłożone są w sposób przypadkowy, natomiast osie długie cząsteczek dążą do ustawiania się wzdłuż osi symetrii (Rys. 1a). Same cząsteczki, z których zbudowany jest nematyk na ogół nie posiadają środka symetrii, nie mniej jednak cała substancja ma symetrię inwersji. Oznacza to, że kierunki \hat{n} i $-\hat{n}$ są równoważne. Nematyki posiadają również symetrię zwierciadlaną. Stopień uporządkowania cząsteczek określany jest przez orientacyjny parametr uporządkowania S . Jest on zdefiniowany jako średnia z drugiego wielomianu Legendre'a P_2 (średnia z P_1 jest równa zero ze względu na równoważność kierunków \hat{n} i $-\hat{n}$), tzn.

$$(1.1) \quad S \equiv \bar{P}_2 = \int P_2(\hat{n} \cdot \hat{\Omega}) f(\hat{n} \cdot \hat{\Omega}) d\hat{\Omega} ,$$

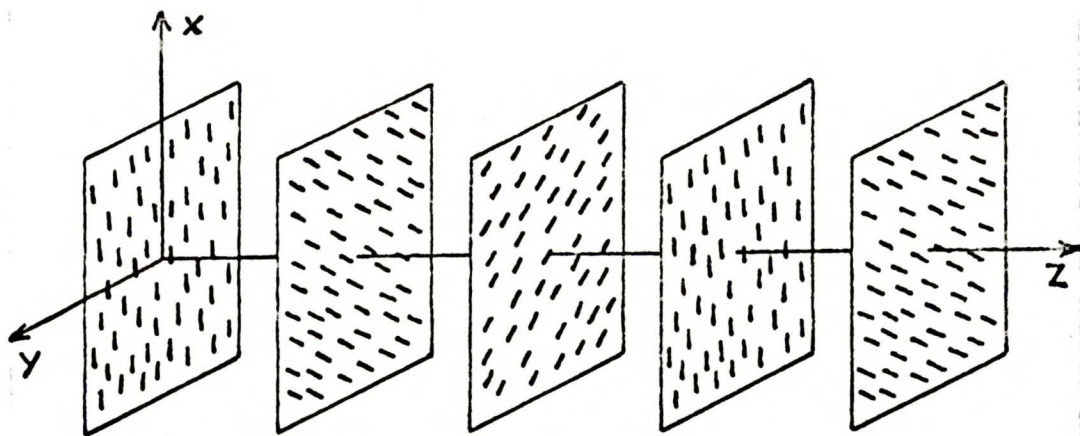
gdzie \hat{n} jest wektorem osi długiej cząsteczki liniowej, a f - funkcją rozkładu orientacyjnego cząsteczek spełniającą warunek normalizacyjny

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

W fazie izotropowej f jest stała, równa $1/4\pi$ i wobec tego $S=0$. Idealnemu uporządkowaniu orientacyjnemu cząsteczek (wszystkie osie długie skierowane dokładnie wzdłuż osi symetrii) odpowiada $S=1$.

Cholesteryki

Faza cholesterolowa jest lokalnie identyczna z fazą nematiczną. Oznacza to, że mały fragment cholesteryka przypomina nematiczną, jednak kierunek osi nematicznej nie jest stały w całej próbce. Pozostając w tej samej płaszczyźnie \hat{n} zmienia w sposób ciągły swój kierunek w miarę przesuwania się wzdłuż prostej prostopadłej do tej płaszczyzny (Rys. 2). A zatem, \hat{n} zatacza w prze-



Rys. 2. Cholesteryk

strzeni spiralę, której skok jest rzędu kilku tysięcy Å. Ze względu na spiralną strukturę, cholesteryki w przeciwieństwie do nematyków nie posiadają symetrii zwierciadlanej. Jest to związane z asymetryczną budową tworzących je cząsteczek, które nie są identyczne ze swym zwierciadlanym odbiciem. Natomiast, tak jak w nematykach, kierunki \hat{n} i $-\hat{n}$ są równoważne.

Smektyki

Faza smektyczna posiada wiele odmian zwyczajowo numerowanych kolejnymi literami alfabetu: A, B, C, ..., I. Cechą wspólną wszystkich smektyków, odróżniającą je od nematyków i cholesteryków, jest ich warstwowa struktura.

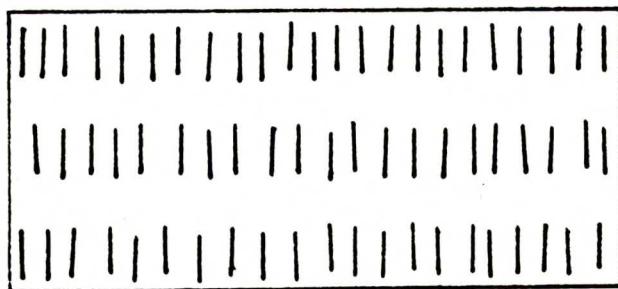
W smektykach niezależnie od uporządkowania orientacyjnego istnieje, przynajmniej w jednym kierunku, periodyczne uporządkowanie dalekiego zasięgu środków ciężkości cząsteczek. Efektem tego jest warstwowa struktura tych substancji, przy czym warstwy smektyczne mogą się swobodnie poruszać względem siebie. Odległość pomiędzy sąsiednimi warstwami (tzw. okres smektyczny) jest rzędu rozmiarów tworzących je cząsteczek. W niektórych typach smektyków istnieje dodatkowy porządek przestrzenny w ramach warstw upodabniający je do dwuwymiarowego kryształu (np. smektyk B).

W smektykach A i C brak jest uporządkowania przestrzennego w obrębie warstw, które zachowują się jak dwuwymiarowe ciecze. Różne jest uporządkowanie orientacyjne cząsteczek w stosunku do warstwy smektycznej. W smektyku A są one zorientowane prostopadle do warstwy (Rys. 3), podczas gdy w smektyku C osie długie cząsteczek tworzą pewien niezerowy kąt nachylenia z normalną do warstwy. (Rys. 4). Smektyk A jest więc substancją o symetrii jednoosiowej, a smektyk C - o symetrii dwuosiowej.

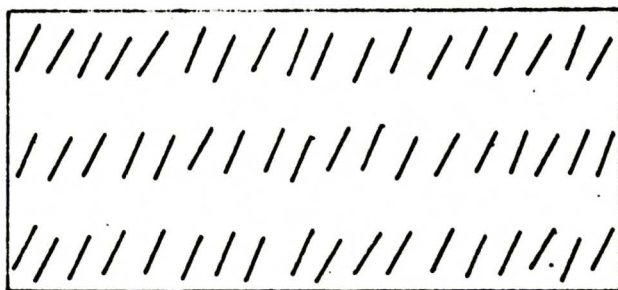
W smektyku B każda warstwa posiada dodatkowo uporządkowanie heksagonalne w rozmieszczeniu środków ciężkości cząsteczek, brak jest natomiast korelacji pomiędzy warstwami. Typ B można podzielić na dwie grupy: B_A , w której cząsteczki są zorientowane prostopadle do warstwy oraz B_C , w której są one nachylone względem normalnej do warstwy. Ta ostatnia grupa często jest nazywana smektykiem H.

Odrębną odmianę fazy smektycznej stanowią smektyki chiralne (skręcone). Cząsteczki w smektykach chiralnych są nachylone względem warstw smektycznych, przy czym kierunek nachylenia nie jest stały, lecz zmienia się w sposób ciągły od warstwy do warstwy. Powstaje w ten sposób struktura spiralna o skoku spirali rzędu kilku mikrometrów. Odmiany chiralne znaleziono u smektyków C i H.

Więcej podstawowych informacji na temat ciekłych kryształów można znaleźć w pracach [1-4].



Rys. 3. Smektyk A



Rys. 4. Smektyk C

2. STATYCZNE DEFORMACJE CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW. STAŁE ELASTYCZNOŚCI

Jedną z charakterystycznych własności ciekłych kryształów, która upodabnia je do zwykłych kryształów jest ich elastyczność. Idealny ciekły kryształ posiada jedną lub więcej osi symetrii, które (pomijając cholesteryki i smektyki chiralne) mają ten sam kierunek w całej próbce. W praktyce ten idealny stan jest na ogół nie do pogodzenia z więzami, które narzucają powierzchnie graniczne oraz polami zewnętrznymi (elektryczne, magnetyczne, itd.) działającymi na cząsteczki. Ciekły kryształ ulega wówczas deformacji, tzn. kierunek osi symetrii nie jest już stały w całej substancji, lecz zmienia się od punktu do punktu. Jeżeli deformacje są małe, co ma miejsce wówczas, gdy ich skala jest mała w porównaniu z rozmiarami molekularnymi, to lokalne właściwości ciekłego kryształu są ciągle takie, jakie miałyby jednorodna próbka. Takie deformacje można opisywać w języku teorii continuum [5-7], która zaniedbuje szczegóły struktury w skali molekularnej. Zdeformowanie ciekłego kryształu wymaga wykonania pracy przez siły zewnętrzne i wiąże się z powstaniem wewnętrznych naprężeń lub momentów skręcających. Można więc mówić o elastyczności tych substancji. W dalszym ciągu będą rozważane tylko deformacje statyczne, podczas których układ pozostaje w równowadze z siłami i momentami zewnętrznymi.

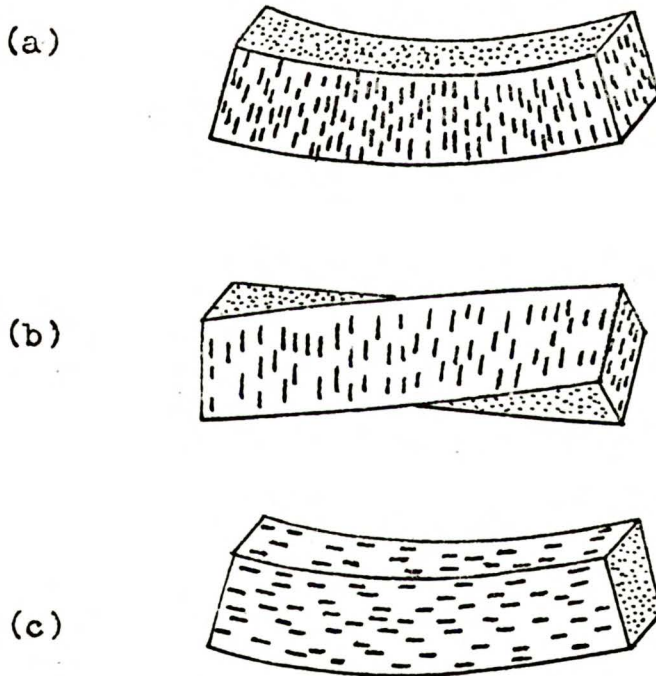
2.1. Nematyki i cholesteryki

Deformacje nematyków opisuje się przez podanie pola wektorowego $\hat{n}(\underline{r})$, które każdemu punktowi $\underline{r}=(x_1, x_2, x_3)$ wewnątrz substancji przyporządkowuje wektor $\hat{n}=(n_1, n_2, n_3)$ określający lokalną oś nematyczną. Zakłada się przy tym, że \hat{n} jest gładką funkcją \underline{r} , wolno zmieniającą się w skali mikroskopowej. Ten drugi waru-

nek można zapisać w następujący sposób

$$(2.1) \quad a \left| \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \right| \ll 1 \quad (i, j=1, 2, 3),$$

gdzie a jest charakterystycznym rozmiarem molekularnym, zwykle rzędu kilkudziesięciu Å. Okazuje się, co zostanie wykazane później, że istnieją trzy typy deformacji nematyków: rozpiływ (splay), skręcenie (twist) oraz wygięcie (bend). Każdy z nich związany jest ze znikaniem dokładnie dwóch spośród trzech wielkości: $\text{div } \hat{n}$, $\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n}$, $\hat{n} \times \text{rot } \hat{n}$ (Rys. 5).



Rys. 5. Trzy typy deformacji nematyków: a) rozpiływ (splay),
b) skręcenie (twist), c) wygięcie (bend)

W praktyce żadaną deformację uzyskuje się dzięki temu, że powierzchnia graniczna narzuca pewien określony kierunek (tzw. łatwy kierunek) lub kierunki osi nematycznej [1]. I tak na przykład, powierzchnia szklana pocierana w jednym kierunku powoduje, że

cząsteczki niektórych substancji nematycznych dążą do układania się właśnie w tym kierunku. Jeśli natomiast ośrodek zewnętrzny jest izotropowy (ciecz, czyste szkło, itd.), to możliwe są trzy sytuacje:

- wszystkie kierunki leżące na powierzchni granicznej są łatwymi kierunkami,
- łatwe kierunki tworzą pewien kąt z powierzchnią graniczną leżąc na powierzchni stożka,
- normalna do powierzchni granicznej jest łatwym kierunkiem.

W przypadku, gdy ośrodkiem zewnętrznym jest kryształ, a powierzchnia graniczna odpowiada płaszczyźnie krystalograficznej, to zbiór łatwych kierunków jest zbiorem dyskretnym. Często zdarza się, że są to kierunki osi krystalograficznych. Jeżeli powierzchnie graniczne narzucają różne kierunki osi nematycznej, to cała próbka nie może być jednorodna, lecz musi powstać pewna deformacja scharakteryzowana polem $\hat{n}(\underline{r})$, które przyjmuje zadane kierunki na brzegach. W zależności od warunków brzegowych otrzymuje się różne typy deformacji.

Cholesteryk ma strukturę identyczną ze strukturą nematyka poddanego deformacji skręcenia (twist). Różnica polega na tym, że cholesteryk przyjmuje strukturę spiralną spontanicznie, bez działania sił zewnętrznych, podczas gdy zdeformowanie nematyka wymaga wykonania pracy przez te siły. Jest to związane z różnymi własnościami symetrii obu substancji, które prowadzą do odmiennych wyrażen na gęstość energii swobodnej deformacji.

2.1.1. Gęstość energii swobodnej deformacji

Elastyczne właściwości ciekłych kryształów można opisać przez podanie funkcji gęstości energii swobodnej, która zależy od lokalnych deformacji. Takie podejście zostało zapoczątkowane przez Franka [7], który rozważał substancje ciekłokrystaliczne o symetrii jednoosiowej. Zapostulował on, że część gęstości energii swobodnej związana z deformacją, F_d , liczona w określonym punkcie przestrzeni jest jedynie funkcją pierwszych pochodnych wersora osi symetrii w tym punkcie. Przez analogię do teorii elastyczności ciał stałych [8] można, zakładając małe deformacje (małe gradienty \hat{n}), rozwinąć F_d w szereg Taylora z dokładnością do wyrazów kwadratowych w gradientach \hat{n}

$$(2.2) \quad F_d = k_1^i n_{i,1} + \frac{1}{2} k_{lm}^{ij} n_{i,1} n_{j,m} ,$$

gdzie $n_{i,1} \equiv \partial n_i / \partial x_1$ oraz użyta została konwencja sumacyjna. Współczynniki k_1^i oraz k_{lm}^{ij} są z definicji stałymi elastyczności nazywanymi też czasem stałymi Franka.

W późniejszej pracy Nehring i Saupe [9] zapostulowali ogólniejszą postać F_d . Według nich F_d jest funkcją także wyższych (a nie tylko pierwszych) pochodnych \hat{n} w danym punkcie przestrzeni. W związku z tym, wyrażenie (2.2) należy uzupełnić wyrazami zawierającymi drugie pochodne: $n_{i,lm} \equiv \partial^2 n_i / \partial x_1 \partial x_m$, które są tego samego rzędu co kwadrat pierwszych pochodnych. W przybliżeniu drugiego rzędu F_d powinna więc mieć następującą postać

$$(2.3) \quad F_d = k_1^i n_{i,1} + \frac{1}{2} k_{lm}^{ij} n_{i,1} n_{j,m} + k_{lm}^i n_{i,lm} .$$

Jak się okaże, oba wyrażenia różnią się tylko o wyrazy zawierające dywergencję, wobec czego różnica ta nie ma znaczenia, jeżeli nie uwzględnia się efektów powierzchniowych. Wyrażenie (2.3)

można znacznie uprościć wykorzystując jednoosiową symetrię substancji [9]. W celu policzenia F_d w danym punkcie przestrzeni \underline{r} wygodnie jest wybrać lokalny układ współrzędnych, którego początek leży w tym punkcie, a oś x_3 jest skierowana w kierunku wyznaczonym przez lokalny wersor osi symetrii $\hat{n}(\underline{r})$. Wobec tego, w lok. ukł. wsp. $\hat{n}(\underline{r}) = (0, 0, 1)$. Z warunku $\hat{n}^2 = n_i n_i = 1$ wynika, że $n_i n_{i,k} = 0$ oraz $n_i n_{i,kl} + n_{i,k} n_{i,l} = 0$, a zatem w tym układzie potrzebna jest znajomość tylko pochodnych n_1 i n_2 , bowiem

$$(2.4) \quad n_{3,k} = 0 \quad \text{oraz} \quad n_{3,kl} = -n_{1,k} n_{1,l} - n_{2,k} n_{2,l} .$$

Ze względu na (2.4), w rozwinięciach (2.2-3) indeksy i oraz j przyjmują wartości 1 i 2, natomiast indeksy l, m - wartości 1, 2, 3. Jednoosiowa symetria substancji, która w lok. ukł. wsp. oznacza niezmienniczość względem obrotów wokół osi x_3 (symetria C_∞ względem x_3) wymaga, żeby F_d jako wielkość skalarna zależała jedynie od niezmienniczych kombinacji pochodnych \hat{n} . Takie niezmienniki obrotów wokół osi x_3 można stosunkowo prosto znaleźć dokonując następującej transformacji

$$(2.5) \quad d_{\pm 1} \equiv \partial/\partial x_1 \pm i \partial/\partial x_2, \quad d_0 \equiv \partial/\partial x_3, \quad a_{\pm 1} \equiv n_1 \pm i n_2 .$$

Dowolną pochodną n_1 lub n_2 można teraz przedstawić jako liniową kombinację wyrazów takich jak

$$(2.6) \quad A_{j_0 j_1 \dots j_k} \equiv d_{j_1} d_{j_2} \dots d_{j_k} a_{j_0},$$

gdzie $j_0 = -1, 1$ natomiast $j_1, \dots, j_k = -1, 0, 1$. Obrót ukł. wsp. o kąt ϕ wokół x_3 mnoży $A_{j_0 \dots j_k}$ przez czynnik $\exp(-im\phi)$, gdzie $m = \sum_{j=0}^k j_j$. Tylko takie wyrazy A lub ich iloczyny są niezmiennikami, których suma indeksów jest równa zeru. Jeżeli jakieś A jest nie-

zmiennikiem, to również jego sprzężenie zespolone jest niezmiennikiem, a co za tym idzie, niezmiennikami są także jego część rzeczywista i urojona. Rząd wyrazu $A_{j_0 \dots j_k}$ jest określony przez indeks k . Rząd iloczynu kilku wyrazów jest sumą rządów poszczególnych czynników. Wśród wyrazów pierwszego rzędu tylko dwa są niezmiennicze:

$$(2.7) \quad A_{1-1} \quad \text{oraz} \quad A_{-11} .$$

Niezmienników drugiego rzędu jest siedem:

$$(2.8) \quad A_{1-1}^2, A_{-11}^2, A_{1-1}A_{-11}, A_{11}A_{-1-1}, A_{10}A_{-10}, A_{1-10}, A_{-110} .$$

Biorąc część rzeczywistą i urojoną powyższych niezmienników otrzymujemy następujące rzeczywiste niezmienniki:

I-go rzędu

$$(2.9) \quad \begin{aligned} \frac{1}{2}(A_{1-1} + A_{-11}) &= n_{1,1} + n_{2,2} , \\ \frac{1}{2i}(A_{1-1} - A_{-11}) &= n_{2,1} - n_{1,2} , \end{aligned}$$

II-go rzędu

$$(2.10) \quad \begin{aligned} \frac{1}{2}[(A_{1-1})^2 + (A_{-11})^2] &= (n_{1,1} + n_{2,2})^2 - (n_{2,1} - n_{1,2})^2 , \\ \frac{1}{2i}[(A_{1-1})^2 - (A_{-11})^2] &= 2(n_{1,1} + n_{2,2})(n_{2,1} - n_{1,2}) , \\ A_{1-1}A_{-11} &= (n_{1,1} + n_{2,2})^2 + (n_{2,1} - n_{1,2})^2 , \\ A_{11}A_{-1-1} &= (n_{1,1} - n_{2,2})^2 + (n_{2,1} + n_{1,2})^2 , \\ A_{10}A_{-10} &= n_{1,3}^2 + n_{2,3}^2 , \end{aligned}$$



$$\frac{1}{2}(A_{1-10} + A_{-110}) = n_{1,13} + n_{2,23} ,$$

$$\frac{1}{2i}(A_{1-10} - A_{-110}) = n_{2,13} - n_{1,23} .$$

Kombinacje pochodnych wektora osi symetrii występujące w (2.9-10) można przedstawić przy pomocy znanych operatorów różniczkowych działających na \hat{n} . W lok. ukł. wsp. zachodzą bowiem, ze względu na (2.4), następujące związki:

$$n_{1,1} + n_{2,2} = \text{div } \hat{n} ,$$

$$n_{2,1} - n_{1,2} = \hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n} ,$$

$$n_{1,3}^2 + n_{2,3}^2 = (\hat{n} \times \text{rot } \hat{n})^2 ,$$

$$n_{1,13} + n_{2,23} = \hat{n} \cdot \text{grad}(\text{div } \hat{n}) + (\hat{n} \times \text{rot } \hat{n})^2 =$$

$$(2.11) \quad = \text{div}(\hat{n} \text{ div } \hat{n}) - (\text{div } \hat{n})^2 + (\hat{n} \times \text{rot } \hat{n})^2 ,$$

$$n_{2,13} - n_{1,23} = \hat{n} \cdot \text{grad}(\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n}) = \text{div}(\hat{n}(\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n})) -$$

$$(\text{div } \hat{n})(\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n}) ,$$

$$(n_{1,1} - n_{2,2})^2 + (n_{2,1} + n_{1,2})^2 = (\text{div } \hat{n})^2 + (\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n})^2 +$$

$$2\text{div}((\hat{n} \cdot \text{grad})\hat{n} - \hat{n} \text{ div } \hat{n}) ,$$

gdzie $((\hat{n} \cdot \text{grad})\hat{n})_i \equiv n_j n_{i,j}$. Na podstawie (2.9-11) można już napisać niezmienniczą postać F_d . W oznaczeniach Nehringa i Saupe [9] jest ona następująca

$$(2.12) \quad F_d = k_1 \operatorname{div} \hat{n} - k_2 (\hat{n} \cdot \operatorname{rot} \hat{n}) + \frac{1}{2} k'_{11} (\operatorname{div} \hat{n})^2 + \\ \frac{1}{2} k_{22} (\hat{n} \cdot \operatorname{rot} \hat{n})^2 + \frac{1}{2} k'_{33} (\hat{n} \times \operatorname{rot} \hat{n})^2 - k'_{12} (\hat{n} \cdot \operatorname{rot} \hat{n}) (\operatorname{div} \hat{n}) \\ \frac{1}{2} (k_{22} + k_{24}) \operatorname{div} ((\hat{n} \cdot \operatorname{grad}) \hat{n} - \hat{n} \operatorname{div} \hat{n}) + k_{13} \operatorname{div} (\hat{n} \operatorname{div} \hat{n}) \\ - k_{23} \operatorname{div} (\hat{n} (\hat{n} \cdot \operatorname{rot} \hat{n})) ,$$

gdzie $k'_{11} \equiv k_{11} - 2k_{13}$, $k'_{33} \equiv k_{33} + 2k_{13}$, $k'_{12} \equiv k_{12} - k_{23}$. Równanie (2.12) zawiera 9 stałych elastyczności. Stałe k_{11} , k_{33} i k_{12} odnoszą się do wyrażenia na F_d otrzymanego przez Franka [7]. Różni się ono od równania (2.12) brakiem dwóch ostatnich wyrazów, co wynika z pominięcia drugich pochodnych \hat{n} w rozwinięciu (2.2). Wersję Franka otrzymuje się więc z (2.12) przez położenie $k_{13} = k_{23} = 0$. Równanie (2.12) jest ogólnym wyrażeniem dla substancji o symetrii jednoosiowej. Nematyki i cholesteryki posiadają dodatkowe symetrie, które pozwalają je nieco uprościć. Wspólną dla obu substancji symetrią jest równoważność kierunków \hat{n} i $-\hat{n}$ (symetria D_∞). Pozwala ona odrzucić te niezmienniki, w których \hat{n} występuje nieparzystą ilość razy. Cholesteryki nie posiadają innych symetrii, a zatem postać F_d otrzymuje się dla nich kładąc w (2.12)

$$(2.13) \quad k_1 = k_{12} = k_{23} = 0 .$$

Nematyki mają dodatkowo płaszczyznę symetrii prostopadłą do osi x_3 (symetria $D_{\infty h}$), co daje

$$(2.14) \quad k_1 = k_2 = k_{12} = k_{23} = 0 .$$

Jeżeli pominąć w (2.12) człony powierzchniowe, to gęstość energii swobodnej deformacji dla cholesteryków przybierze postać

$$(2.15) \quad F_d = -k_2(\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n}) + \frac{1}{2}k'_{11}(\text{div } \hat{n})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n})^2 \\ + \frac{1}{2}k'_{33}(\hat{n} \times \text{rot } \hat{n})^2 .$$

Oczywiście, ze względu na stabilność układu stałe k'_{11} , k_{22} , k'_{33} muszą być dodatnie. Z (2.15) wynika, że w przypadku cholesteryków minimum F_d odpowiada stan, w którym $\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n} = k_2/k_{22} \neq 0$ oraz $\text{div } \hat{n} = 0$ i $\hat{n} \times \text{rot } \hat{n} = 0$, a więc deformacja skręcenia (twist). Dla nematyków, po pominięciu członów powierzchniowych, dostajemy na F_d następujące wyrażenie

$$(2.16) \quad F_d = \frac{1}{2}\{K_1(\text{div } \hat{n})^2 + K_2(\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n})^2 + K_3(\hat{n} \times \text{rot } \hat{n})^2\},$$

gdzie użyte zostały symbole K_1 , K_2 , K_3 na oznaczenie trzech stałych elastyczności nematyka. W tym przypadku F_d przyjmuje minimum, gdy próbka jest jednorodna w całej objętości, tzn. gdy $\hat{n}(\underline{r}) = \text{const.}$

2.1.2. Warunki równowagi w nieobecności pól zewnętrznych.

Równania (2.12-16) określają postać gęstości energii swobodnej deformacji tylko na podstawie rozważań dotyczących symetrii substancji. Pozwalają one obliczyć F_d , jeżeli znana jest deformacja, tzn. pole $\hat{n}(\underline{r})$. Natomiast znalezienie samej deformacji przy zadanych warunkach brzegowych wymaga rozważenia całkowitej energii swobodnej deformacji, \mathcal{F}_d , zdefiniowanej jako całka z F_d po objętości próbki V

$$(2.17) \quad \mathcal{F}_d \equiv \int_V F_d(\underline{r}) d\underline{r} .$$

Warunkiem równowagi dla całej próbki jest przyjmowanie przez \mathcal{F}_d

minimum ze względu na wszystkie możliwe pola $\hat{n}(\underline{r})$ spełniające warunek $\hat{n}^2 = 1$ [1]. Dla wariacji \mathcal{F}_d musi więc być spełniony następujący związek

$$(2.18) \quad \delta \mathcal{F}_d = \int_V \frac{1}{2} \lambda(\underline{r}) \delta(\hat{n}^2) d\underline{r} = \int_V \lambda(\underline{r}) \hat{n} \cdot \delta \hat{n}(\underline{r}) d\underline{r} ,$$

gdzie $\lambda(\underline{r})$ jest dowolną funkcją (mnożnikiem Lagrange'a), a $\delta \hat{n}$ - dowolną wariacją wektora \hat{n} . Jeżeli zaniedbać człony powierzchniowe, to F_d dane równaniami (2.12-16) jest funkcją \hat{n} oraz jego pierwszych pochodnych, tzn.

$$(2.19) \quad F_d(\underline{r}) = F_d(n_i(\underline{r}), n_{i,j}(\underline{r})) ,$$

wobec czego

$$(2.20) \quad \delta \mathcal{F}_d = \int_V \left\{ \frac{\partial F_d}{\partial n_i} \delta n_i + \frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} (\delta n_i)_{,j} \right\} d\underline{r} = \\ = \int_V \left\{ \frac{\partial F_d}{\partial n_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} \right) \right\} \delta n_i d\underline{r} + \text{człony powierzch.}$$

Z porównania (2.18) i (2.20) (z pominięciem członów powierzchniowych) wynikają równania Eulera - Lagrange'a dla $\hat{n}(\underline{r})$

$$(2.21) \quad h_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} \right) - \frac{\partial F_d}{\partial n_i} = - \lambda(\underline{r}) n_i .$$

Wektor \underline{h} nazywany jest polem molekularnym. W przypadku nematyka \underline{h} można przedstawić w postaci sumy wkładów pochodzących od poszczególnych typów deformacji: \underline{h}_S - rozplyw (splay), \underline{h}_T - skreńcenie (twist), \underline{h}_B - wygięcie (bend), tj.

$$(2.22) \quad \underline{h} = \underline{h}_S + \underline{h}_T + \underline{h}_B ,$$

przy czym

$$(2.23) \quad \underline{h}_S = K_1 \text{grad}(\text{div } \hat{n}) ,$$

$$\underline{h}_T = - K_2 \{ A \operatorname{rot} \hat{n} + \operatorname{rot}(A\hat{n}) \} ,$$

$$\underline{h}_B = K_3 \{ \underline{B} \times \operatorname{rot} \hat{n} + \operatorname{rot}(\hat{n} \times \underline{B}) \} ,$$

gdzie $A \equiv \hat{n} \cdot \operatorname{rot} \hat{n}$, $\underline{B} \equiv \hat{n} \times \operatorname{rot} \hat{n}$. Równania (2.21) są więc równaniami cząstkowymi drugiego rzędu, które można w zasadzie rozwiązać przy zadanych warunkach brzegowych. Ogólną dyskusję tych równań można znaleźć w pracy Ericksena [11]. Czasami stosuje się tzw. przybliżenie jednej stałej zakładając, że $K_1=K_2=K_3=K$. W tym przybliżeniu F_d ma następującą prostą postać

$$(2.24) \quad F_d = \frac{1}{2} K \{ (\operatorname{div} \hat{n})^2 + (\operatorname{rot} \hat{n})^2 \} ,$$

która prowadzi do równie prostego wyrażenia na pole molekularne

$$(2.25) \quad \underline{h} = K \nabla^2 \hat{n} .$$

2.1.3. Efekt pola magnetycznego

Ciekłe kryształy są z reguły substancjami diamagnetycznymi. W obecności pola magnetycznego cząsteczki tych substancji dążą do ustawiania się długimi osiami w kierunku zgodnym z kierunkiem pola. A zatem, jeżeli brak innych czynników zewnętrznych, najniższa energia osiągnana jest wówczas, gdy oś symetrii ciekłego kryształu pokrywa się z kierunkiem pola magnetycznego. Tensor podatności magnetycznej dla substancji o symetrii jednoosiowej ma następującą postać [1]

$$(2.26) \quad \chi_{ij} = \chi_{\perp} \delta_{ij} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) n_i n_j ,$$

gdzie χ_{\parallel} jest podatnością w kierunku równoległym do osi symetrii, a χ_{\perp} - w kierunku prostopadłym. Zarówno χ_{\parallel} jak i χ_{\perp} są ujemne, natomiast ich różnica $\chi_a \equiv \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ jest zazwyczaj dodatnia.

Z (2.26) wynika związek pomiędzy magnetyzacją \underline{M} i natężeniem pola magnetycznego \underline{H}

$$(2.27) \quad \underline{M} = \chi_1 \underline{H} + \chi_a (\underline{H} \cdot \hat{n}) \hat{n} .$$

Gęstość energii swobodnej związana z deformacją i polem magnetycznym dana jest wzorem

$$(2.28) \quad F = F_d - \int_0^H \underline{M} d\underline{H} = F_d - \frac{1}{2} \chi_1 H^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\hat{n} \cdot \underline{H})^2 .$$

Wprowadza to modyfikację do warunków równowagi dla ciekłego kryształu. Mianowicie, w równaniach (2.17-21) należy F_d zastąpić przez F , a w wyrażeniu (2.22) na pole molekularne należy dodać przyczynę pochodzący od pola magnetycznego

$$(2.29) \quad \underline{h}_M = \chi_a (\hat{n} \cdot \underline{H}) \underline{H} .$$

Ogólnie rzecz biorąc, powierzchnie graniczne mogą narzucać osi symetrii kierunek niezgodny z kierunkiem pola magnetycznego. Powstaje wówczas w pobliżu powierzchni granicznej warstwa przejściowa, w której \hat{n} zmienia się w sposób ciągły od kierunku narzuconego przez ściankę do kierunku pola magnetycznego. Okazuje się [1], że wpływ ścianek na kierunek \hat{n} zanika jak $\exp(-x/\xi_i)$, gdzie x jest odległością od ścianki, natomiast

$$(2.30) \quad \xi_i \equiv (K_i / \chi_a H^2)^{1/2} \quad (i = 1, 2, 3)$$

są długościami koherencji magnetycznej odpowiadającymi trzem stałym elastyczności nematyka. Wielkości ξ_i są więc miarą grubości warstwy przejściowej. Indeks i w (2.30) odpowiada typowi deformacji powstającej w warstwie przejściowej. Typ ten zależy za-

równy od kierunku narzuconego wektora osi symetrii przez ściankę (łatwy kierunek w płaszczyźnie ścianki albo prostopadły do niej) jak również od kierunku pola magnetycznego w stosunku do ścianki. Trzy podstawowe sytuacje dla warstwy nematyczna umieszczonej pomiędzy dwiema równoległymi ściankami mającymi ten sam łatwy kierunek przedstawia Rys. 6. Jeżeli grubość warstwy d jest mała (rzędu kilkudziesięciu μm), to próbka jest jednorodna nawet w obecności słabego pola magnetycznego pod warunkiem, że jest ono skierowane prostopadle do osi nematycznej. Jest tak dlatego, że magnetyczny moment skręcający

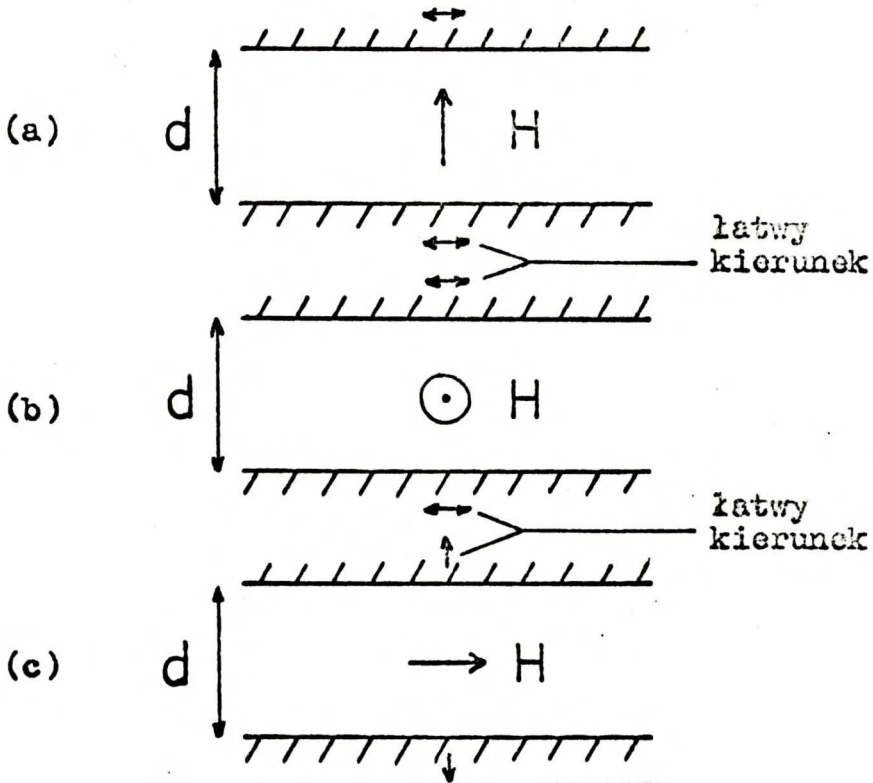
$$(2.31) \quad \Gamma_M \equiv \underline{M} \times \underline{H} = \chi_a (\hat{n} \cdot \underline{H}) \hat{n} \times \underline{H}$$

jest wówczas równy zeru ($\hat{n} \cdot \underline{H} = 0$). Jeżeli jednak pole jest duże, tzn. $\xi_i(H) \ll d$, to wewnątrz próbki, z wyjątkiem cienkich obszarów przejściowych o grubości rzędu ξ_i , \hat{n} jest równoległe do \underline{H} .

Przejście od stanu odpowiadającego jednorodnej próbce do stanu zdeformowanego jest przejściem fazowym, które następuje przy pewnej krytycznej wartości H_c natężenia pola magnetycznego. Przejście to nazywane przejściem Frederiksa [12] dostarcza podstawowej metody eksperymentalnego wyznaczania stałych elastyczności [13]. Można bowiem wykazać, że między polem krytycznym, a stałą elastyczności istnieje prosty związek:

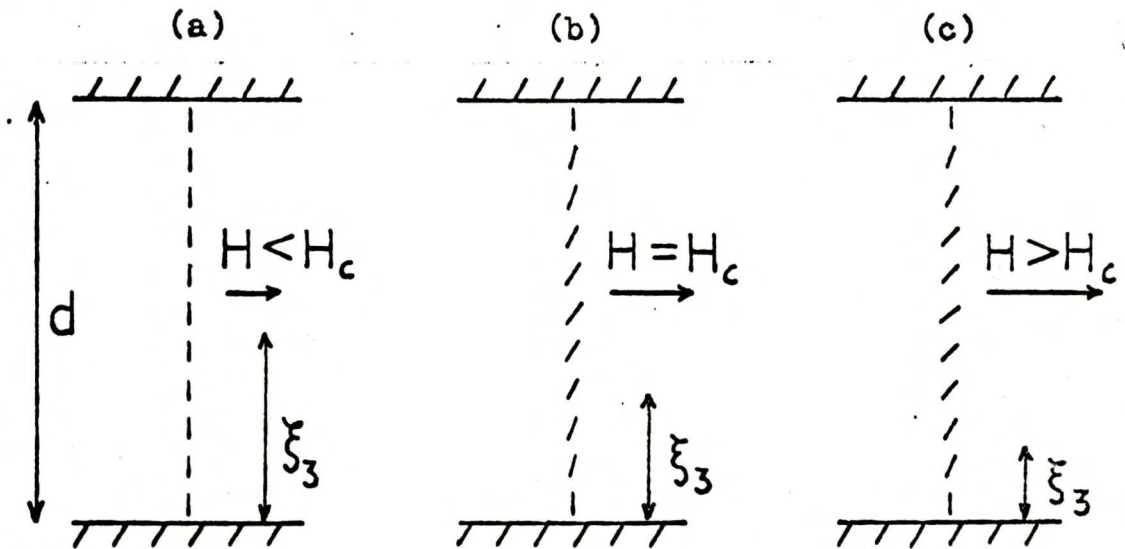
$$(2.32) \quad H_{ci} = (\pi/d)(K_i/\chi_a)^{1/2},$$

przy czym $i=1$ odnosi się do sytuacji przedstawionej na Rys. 6a, $i=2$ - Rys. 6b, $i=3$ - Rys. 6c. Innymi słowy, długość koherencji ξ_i odpowiadająca polu krytycznemu H_{ci} jest równa d/π .



Rys. 6. Warstwa nematyczna o grubości d w polu magnetycznym zorientowanym prostopadle do \hat{n} - trzy możliwe sytuacje.

Przejście Frederiksa dla przypadku, gdy \hat{n} jest prostopadły do powierzchni granicznych jest schematycznie przedstawione na Rys. 7. Sytuacje (a), (b), (c) odnoszą się odpowiednio do natężenia pola magnetycznego $H < H_c$, $H = H_c$ oraz $H > H_c$.



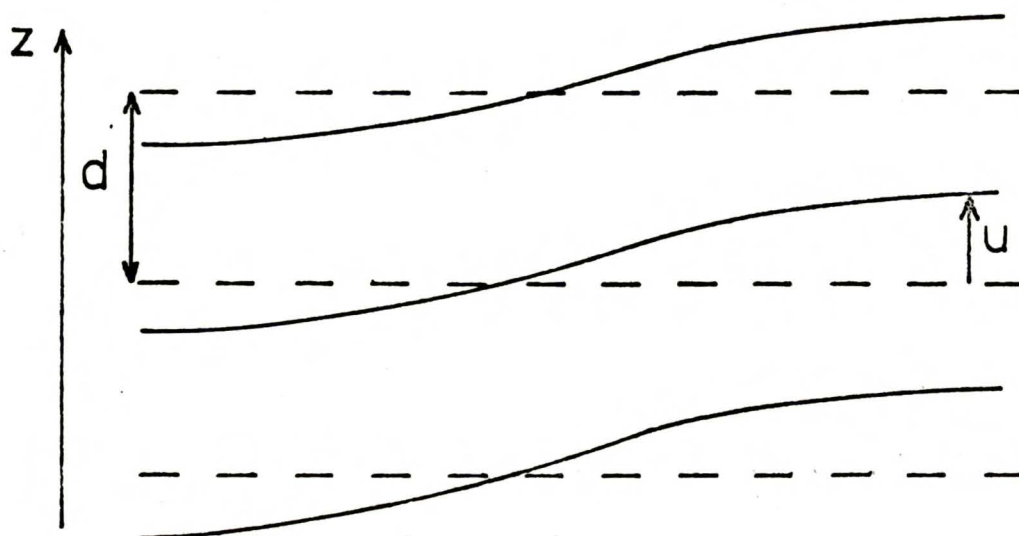
Rys. 7. Przejście Frederiksa.

2.2. Smektyki A

Idealny smektyk A jest zbudowany z równoległych i równocześnie płaskich warstw. Oś symetrii tej substancji jest prostopadła do warstw, przy czym można tak wybrać układ współrzędnych, by była to oś z . Wskutek deformacji warstwy przemieszczają się w stosunku do ich idealnego położenia. Przemieszczenie n -tej warstwy w kierunku osi z opisuje funkcja $u_n(x,y)$ [14] (Rys. 8). Jeżeli przemieszczenia sąsiednich warstw niewiele się różnią, to można przejść do opisu ciągłego zastępując dyskretny indeks n ciągłą zmienną $z=nd$, tzn.

$$(2.33) \quad u_n(x,y) \rightarrow u(x,y,z) ,$$

gdzie d jest okresem smektycznym. Zakłada się, że $u(x,y,z)$ jest wolno zmieniającą się funkcją, co w szczególności oznacza, że po deformacji warstwy smektyczne są tylko nieznacznie nachylone względem płaszczyzny xy . Pozwala to przyjąć, że cząsteczki pozostają, pomimo deformacji, zorientowane prostopadle do warstwy. A zatem, wersor osi symetrii \hat{n} jest w każdym punkcie wyznaczony przez wektor normalny do warstwy.



Rys. 8. Deformacja smektyka A.

Z dokładnością do wyrazów liniowych w gradientach u otrzymujemy następujące związki:

$$(2.34) \quad \begin{aligned} n_x &= -\partial u / \partial x \ll 1, \\ n_y &= -\partial u / \partial y \ll 1, \\ n_z &= 1 \end{aligned}$$

i dalej, w tym samym przybliżeniu:

$$(2.35) \quad \begin{aligned} \hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n} &= 0, \\ \hat{n} \times \text{rot } \hat{n} &= (\partial^2 u / \partial x \partial z, \partial^2 u / \partial y \partial z, 0). \end{aligned}$$

Z (2.35) wynika, że w smektyku A nie występuje deformacja skręcenia (twist). Natomiast ugięcie (bend) nie występuje, jeżeli u nie zależy od z, co oznacza, że warstwy pozostają równoodległe. Ten ostatni warunek można wyrazić nieco inaczej. Mianowicie, zachowywanie jednakowych odległości pomiędzy warstwami jest równoważne niezależności od drogi całki krzywoliniowej

$$(2.36) \quad \frac{1}{d} \int_A^B \hat{n} \cdot d\underline{r} = \nu_{AB},$$

która mierzy liczbę warstw, ν_{AB} , przecinanych na drodze całkowania biegnącej od punktu A do B, co z kolei daje $\text{rot } \hat{n} = 0$.

Przy takim podejściu do deformacji smektyka A jedyną zmienną jest przemieszczenie warstw w kierunku osi z, $u(x,y,z)$. Gęstość energii swobodnej deformacji będzie więc zależeć tylko od pochodnych u. Po uwzględnieniu symetrii problemu (symetria jednoosiowa względem osi z oraz równoważność kierunków Oz i -Oz) otrzymuje się następujące wyrażenie na gęstość energii swobodnej F [14,15] dla smektyka A w polu magnetycznym $\underline{H}=(0,0,H)$

$$(2.37) \quad F = F_0 + \frac{1}{2} \left\{ B(\partial u / \partial z)^2 + \chi_a H^2 [(\partial u / \partial x)^2 + (\partial u / \partial y)^2] + \right. \\ K_1 (\partial^2 u / \partial x^2 + \partial^2 u / \partial y^2)^2 + K' (\partial^2 u / \partial z^2)^2 + \\ \left. 2K'' \partial^2 u / \partial z^2 (\partial^2 u / \partial x^2 + \partial^2 u / \partial y^2) \right\},$$

gdzie F_0 jest gęstością energii swobodnej stanu niezaburzonego. Drugi wyraz reprezentuje energię związaną ze ściskaniem warstw, natomiast trzeci - sprzężenie pomiędzy polem magnetycznym i \hat{n} , bo

$$(2.38) \quad \frac{1}{2} \chi_a H^2 (n_x^2 + n_y^2) = \frac{1}{2} \chi_a H^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\hat{n} \cdot \underline{H})^2.$$

Następny wyraz pochodzi od deformacji typu "rozpływ" (splay)

$$(2.39) \quad K_1 (\partial^2 u / \partial x^2 + \partial^2 u / \partial y^2)^2 = K_1 (\text{div } \hat{n})^2.$$

Dwa ostatnie wyrazy występują tylko wówczas, gdy $\partial u / \partial z \neq 0$, ale wtedy są zdominowane przez wyraz $B(\partial u / \partial z)^2$, który jest niższego rzędu. W związku z tym są one na ogół pomijane. Nie można natomiast pominąć wyrazu opisującego rozpływ (splay) mimo, że jest on tego samego rzędu. Jest tak dlatego, że w przypadku gdy $H=0$ oraz $\partial u / \partial z=0$ tylko ten wyraz daje wkład do energii deformacji.

Problem znalezienia funkcji $u(x, y, z)$ przy zadanych warunkach brzegowych rozwiązuje się podobnie jak w przypadku nematyków, tj. minimalizując całkowitą energię swobodną ze względu na wszystkie możliwe funkcje u . Prowadzi to do równania Eulera - Lagrange'a, którego rozwiązaniem spełniającym warunki brzegowe jest równowagowa funkcja u .

3. TEORIA MIKROSKOPOWA STAŁYCH ELASTYCZNOŚCI NEMATYKÓW

3.1. Funkcje korelacyjne cieczy anizotropowych

Anizotropia ciekłych kryształów spowodowana jest anizotropią tworzących je cząsteczek. Do określenia konfiguracji cząsteczki potrzebne jest podanie wektora położenia środka masy cząsteczki oraz trzech kątów Eulera określających jej orientację w przestrzeni (zakładamy, że cząsteczka nie posiada wewnętrznych stopni swobody). Wiele własności ciekłych kryształów można wyjaśnić przyjmując założenie, że cząsteczki są liniowe (tzn. mają symetrię osiową). W dalszym ciągu rozważane będą tylko takie cząsteczki. Zespół zmiennych określających konfigurację i -tej cząsteczki oznaczany będzie przez (i) , tj. $(i) \equiv (\underline{r}^i, \hat{\Omega}^i)$, gdzie \underline{r}^i - wektor położenia środka masy, $\hat{\Omega}^i$ - wersor osi symetrii (osi długiej) tej cząsteczki. Wielka suma stanów dana jest następującym wyrażeniem [16-19]

$$(3.1) \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \exp[-\beta U_N(1, \dots, N)] z_1(1) \dots z_1(N) d(1) \dots d(N),$$

gdzie $z_1(i) = z \exp[-\beta V_{\text{ext}}(i)]$, $z = z_0 \exp(\beta \mu)$ - aktywność, μ - potencjał chemiczny, z_0 - wewnętrzna funkcja rozdziału na jedną cząsteczkę w nieoddziaływującym gazie, $\beta = 1/k_B T$, V_{ext} - potencjał zewnętrzny, U_N - energia potencjalna wzajemnego oddziaływania układu N cząsteczek. S -cząsteczkową funkcję rozkładu definiuje się jako

$$(3.2) \quad \rho_S(1, \dots, s) \equiv \frac{1}{\Xi} z_1(1) \dots z_1(s) \delta^S \Xi / \delta z_1(1) \dots \delta z_1(s) = \\ = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z_1(1) \dots z_1(s)}{(N-s)!} \int \exp(-\beta U_N) z_1(s+1) \dots z_1(N) d(s+1) \dots d(N) .$$

Funkcja ρ_1 jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia się dowolnych s cząsteczek w konfiguracjach (1), ..., (s). Energię swobodną w wielkim zespole kanonicznym $\mathcal{F} = \bar{N}\mu - pV = \bar{N}\mu - k_B T \ln \Xi$, gdzie \bar{N} - średnia liczba cząsteczek, p - ciśnienie, V - objętość, można przedstawić w postaci sumy trzech członów

$$(3.3) \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}_{id} + \int \rho_1(1) V_{ext}(1) d(1) + \mathcal{F}_{excess} .$$

Część idealna dana jest przez

$$(3.4) \quad \mathcal{F}_{id} = k_B T \int \rho_1(1) [\ln \rho_1(1) - 1 - \ln z_0] d(1) ,$$

natomiast \mathcal{F}_{excess} oznacza część energii swobodnej związaną z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Okazuje się, że \mathcal{F}_{excess} jest funkcjonalem jednocząsteczkowej funkcji rozkładu ρ_1 o następującej postaci [20]

$$(3.5) \quad -\beta \mathcal{F}_{excess} = H \equiv \sum_{N \geq 2} \frac{1}{N!} \int V_N(1, \dots, N) \rho_1(1) \dots \rho_1(N) \cdot d(1) \dots d(N) ,$$

gdzie V_N są to tzw. funkcje Husimi. Wyrażenie (3.5) jest wirialnym rozwinięciem energii swobodnej. W przypadku, gdy U_N jest sumą oddziaływań dwucząsteczkowych o potencjale $v(i, j)$, to funkcje V_N są pewnymi kombinacjami liniowymi iloczynów funkcji Mayera $\Phi(i, j) \equiv \exp[-\beta v(i, j)] - 1$, np.:

$$(3.6) \quad \begin{aligned} V_2(1, 2) &= \Phi(1, 2) , \\ V_3(1, 2, 3) &= \Phi(1, 2)\Phi(2, 3)\Phi(3, 1) , \\ V_4(1, 2, 3, 4) &= \Phi(1, 2)\Phi(2, 3)\Phi(3, 4)\Phi(4, 1) [1 + \Phi(1, 3) \\ &\quad + \Phi(2, 4) + \Phi(1, 3)\Phi(2, 4)] , \text{ itd.} \end{aligned}$$

Równanie (3.3) przedstawia energię swobodną jako funkcjonal \mathcal{F} przy ustalonym potencjale zewnętrznym. Równowagowe ρ_1 musi minimalizować \mathcal{F} przy warunku wiążącym $\int \rho_1(1)d(1) = \bar{N} = \text{const}$ [21]. Innymi słowy, jeżeli rozważyć funkcjonal

$$(3.7) \quad \Omega[\rho_1] \equiv \mathcal{F}[\rho_1] - \mu \int d(1)\rho_1(1) ,$$

to rozkład równowagowy otrzymuje się z warunku [22,23]

$$(3.8) \quad \delta \Omega / \delta \rho_1(1) = 0 ,$$

skąd

$$(3.9) \quad \ln \rho_1(1) - \ln z_1(1) - C_1(1) = 0 .$$

Funkcja C_1 jest pierwszą z rodziny funkcji korelacyjnych "wprost" zdefiniowanych jak następuje

$$(3.10) \quad C_s(1, \dots, s) \equiv \delta^s H / \delta \rho_1(1) \dots \delta \rho_1(s) = \\ = \sum_{N \geq s} \frac{1}{(N-s)!} \int V_N(1, \dots, N) \rho_1(s+1) \dots \rho_1(N) d(s+1) \dots d(N) .$$

Druga z tej rodziny, $C_2(1,2)$, nosi nazwę funkcji korelacyjnej Ornsteina-Zernike [24]. Charakterystyczną cechą tej funkcji jest jej krótkozasięgowość. Jak widać z (3.10) oraz (3.6) pierwszym wyrazem rozwinięcia wirtualnego funkcji C_2 jest funkcja Mayera. Różniczkując funkcjonalnie obie strony równości (3.9) względem ρ_1 otrzymujemy

$$(3.11) \quad \delta \ln z_1(1) / \delta \rho_1(2) = \delta(1,2) / \rho_1(1) - C_2(1,2) .$$

Z drugiej strony, na podstawie (3.2)

$$(3.12) \quad \mathcal{G}(1,2) \equiv \delta \rho_1(1) / \delta \ln z_1(2) = \rho_2(1,2) - \rho_1(1) \rho_1(2) + \rho_1(1) \delta(1,2) .$$

Wobec tego, funkcja występująca po prawej stronie równości (3.11) jest odwrotnością $\mathcal{G}(1,2)$, tzn.

$$(3.13) \quad \mathcal{G}^{-1}(1,2) = \delta(1,2) / \rho_1(1) - c_2(1,2) ,$$

przy czym $\int \mathcal{G}(1,3) \mathcal{G}^{-1}(3,2) d(3) = \delta(1,2)$. Dwa ostatnie związki będą wykorzystane w rozdziale piątym.

Postać funkcji s-cząsteczkowej dla substancji ciekłokrystalicznej musi uwzględniać symetrię tej substancji. Na przykład, jednocząsteczkowa funkcja rozkładu ρ_1 dla jednorodnego nematyka o osi symetrii wyznaczonej przez wersor \hat{n} musi mieć, ze względu na symetrię jednoosiową, następującą postać

$$(3.14) \quad \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}) = \rho f(\hat{n} \cdot \hat{\Omega}) ,$$

gdzie $\rho \equiv \bar{N}/V$, natomiast f oznacza gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczki o danej orientacji przestrzennej. Ze względu na to, że

$$(3.15) \quad \int_V d\underline{r} \int d\hat{\Omega} \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}) = \bar{N}$$

musi być spełniony warunek normalizacyjny

$$(3.16) \quad \int f(\hat{n} \cdot \hat{\Omega}) d\hat{\Omega} = 1 .$$

Funkcje dwucząsteczkowe jednorodnego nematyka zależą od wektora $\underline{r}^{12} \equiv \underline{r}^2 - \underline{r}^1$ oraz $\hat{\Omega}^1$ i $\hat{\Omega}^2$. Wskutek symetrii jednoosiowej można wybrać układ współrzędnych tak, żeby oś z była w kierunku \hat{n} , a wektor \underline{r}^{12} leżał w płaszczyźnie xz . Pozostaje wówczas sześć zmiennych niezależnych.

3.2. Gęstość energii swobodnej niejednorodnego nematyka

Celem niniejszego paragrafu jest wyprowadzenie wyrażenia na gęstość energii swobodnej niejednorodnego (zdeformowanego) nematyka (por. r.(2.16)) w oparciu o funkcjonalną zależność całkowitej energii swobodnej od jednocząsteczkowej funkcji rozkładu. Pozwoli to na powiązanie stałych elastyczności nematyka z funkcją korelacyjną Ornsteina-Zernike.

Całkowita energia swobodna \mathcal{F} liczona w wielkim zespole kanonicznym przy ustalonym potencjale zewnętrznym jest funkcją temperatury i objętości oraz funkcjonalem jednocząsteczkowej funkcji rozkładu ρ_1 spełniającej warunek (3.15). Obecność potencjału zewnętrznego sprawia, że substancja nie jest jednorodna, tzn. ρ_1 zależy od punktu przestrzeni \underline{r} . W przypadku substancji izotropowych ρ_1 jest po prostu lokalną gęstością (liczbą cząstek na jednostkę objętości) $\rho(\underline{r})$ i niejednorodność substancji oznacza niejednorodność gęstości (zakładamy, że temperatura pozostaje stała w całej objętości). Gęstość energii swobodnej F związana z całkowitą energią swobodną równością

$$(3.17) \quad \mathcal{F} = \int_V F(\underline{r}) d\underline{r} ,$$

ogólnie rzecz biorąc jest, podobnie jak \mathcal{F} , funkcjonalem ρ_1 . Jeżeli jednak niejednorodności nie są zbyt duże, to F w danym punkcie przestrzeni powinna zależeć tylko od stanu substancji znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie tego punktu. Należy oczekiwać, że wówczas F będzie funkcją lokalnych wielkości charakteryzujących substancję. Problem wyrażenia gęstości różnych potencjałów termodynamicznych w układach niejednorodnych poprzez lokalne parametry układu rozważany był m. in. w pracach [22,25-27].

Zakłada się, że rozkład gęstości $\rho(\underline{r})$ może być zapisany jako

$$(3.18) \quad \rho(\underline{r}) = \Psi(\underline{r}/r_0) ,$$

gdzie parametr skalowania $r_0 \rightarrow \infty$ [22]. Gęstość energii swobodnej daje się wówczas przedstawić w postaci szeregu gradientów gęstości

$$(3.19) \quad F(\underline{r}) = F_0(\rho(\underline{r})) + a_i(\rho(\underline{r}))\partial_i\rho(\underline{r}) + \frac{1}{2}b_{ij}(\rho(\underline{r}))\partial_i\partial_j\rho(\underline{r}) \\ + \frac{1}{2}c_{ij}(\rho(\underline{r}))\partial_i\rho(\underline{r})\partial_j\rho(\underline{r}) + \dots ,$$

gdzie $\partial_i \equiv \partial/\partial x_i$, współczynniki F_0 , a_i , b_{ij} , c_{ij} są funkcjami (a nie funkcjonalami) $\rho(\underline{r})$. Kolejne wyrazy rozwinięcia odpowiadają kolejnym potęgom r_0^{-1} . Dla skończonego r_0 szereg ten nie jest ściśle zbieżny, natomiast jest zbieżny w sensie asymptotycznym przy $r_0 \rightarrow \infty$. Po wykorzystaniu izotropowości substancji i przekształceniu wyrazu z drugimi pochodnymi dochodzimy do następującego wyrażenia

$$(3.20) \quad F(\underline{r}) = F_0(\rho(\underline{r})) + \frac{1}{2}F_2(\rho(\underline{r}))\partial_i\rho(\underline{r})\partial_i\rho(\underline{r}) + o(\partial_i^4\rho) .$$

Powyższy związek można otrzymać wychodząc ze ścisłego wyrażenia na całkowitą energię swobodną $\mathcal{F}[\rho_1]$. $F_0(\rho)$ oznacza gęstość energii swobodnej substancji jednorodnej plus człon ρV_{ext} pochodzący od oddziaływań z polem zewnętrznym. Współczynnik $F_2(\rho)$ można natomiast powiązać z funkcją Ornsteina-Zernike dla substancji jednorodnej o gęstości ρ

$$(3.21) \quad F_2(\rho) = \frac{1}{6} k_B T \int u^2 c_2(u; \rho) du .$$

W podobny sposób dochodzi się do wyrażen na gęstość energii swo-

bodnej i stałe elastyczności nematyka [28]. Rozsądne jest bowiem założenie, że podobne rozwinięcie na F jak (3.19) jest słuszne również w ogólniejszym przypadku substancji anizotropowej, dla której ρ_1 zależy także od zmiennej orientacyjnej, o ile gradienty przestrzenne ρ_1 są nieduże. Równanie (3.19) można w prosty sposób uogólnić używając następującego przyporządkowania:

$$\begin{aligned}
 (3.22) \quad \rho(\underline{r}) &\rightarrow \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}) , \\
 F_0(\rho(\underline{r})) &\rightarrow F_0[\rho_1(\underline{r})] , \\
 a_i(\rho(\underline{r})) &\rightarrow a_i(\hat{\Omega}; [\rho_1(\underline{r})]) , \\
 b_{ij}(\rho(\underline{r})) &\rightarrow b_{ij}(\hat{\Omega}; [\rho_1(\underline{r})]) , \\
 c_{ij}(\rho(\underline{r})) &\rightarrow c_{ij}(\hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2; [\rho_1(\underline{r})]) ,
 \end{aligned}$$

gdzie $[\rho_1(\underline{r})]$ oznacza zależność funkcjonalną od funkcji $\rho_1(\underline{r})$ jako funkcji tylko zmiennej $\hat{\Omega} : \hat{\Omega} \rightarrow \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega})$. Rozwinięcie gęstości energii swobodnej w szereg gradientów ρ_1 przyjmuje więc następującą postać

$$\begin{aligned}
 (3.23) \quad F(\underline{r}) = F_0(\underline{r}) &+ \int a_i(\hat{\Omega}; \underline{r}) \partial_i \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}) d\hat{\Omega} + \frac{1}{2} \int b_{ij}(\hat{\Omega}; \underline{r}) \cdot \\
 &\cdot \partial_i \partial_j \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}) d\hat{\Omega} + \frac{1}{2} \int c_{ij}(\hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2; \underline{r}) \partial_i \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}^1) \partial_j \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}^2) d\hat{\Omega}^1 d\hat{\Omega}^2 ,
 \end{aligned}$$

przy czym współczynniki zależą od \underline{r} poprzez funkcjonalną zależność od $\rho_1(\underline{r})$. Część gęstości energii swobodnej

$$(3.24) \quad F_d \equiv F - F_0$$

można nazwać częścią deformacyjną, gdyż jest ona związana z pochodnymi ρ_1 i znika, gdy substancja jest jednorodna. F_0 zdefinio-

wana jest następująco

$$(3.25) \quad F_0(\underline{r}) \equiv F_{id}(\underline{r}) + \int \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}) V_{ext}(\underline{r}, \hat{\Omega}) d\hat{\Omega} + \mathcal{F}_{excess}[\rho_1(\underline{r})]/V,$$

gdzie $\int_V F_{id}(\underline{r}) d\underline{r} = \mathcal{F}_{id}$, natomiast $\mathcal{F}_{excess}[\rho_1(\underline{r})] = -k_B T H[\rho_1(\underline{r})]$

jest obliczone tak jak dla substancji jednorodnej z jednocząsteczkową funkcją rozkładu równą w całej objętości $\rho_1(\underline{r})$.

Z (3.24-25) oraz (3.3) wynika, że

$$(3.26) \quad \mathcal{F}_d \equiv \int_V F_d(\underline{r}) d\underline{r} = -k_B T \left\{ H[\rho_1] - \frac{1}{V} \int_V H[\rho_1(\underline{r})] d\underline{r} \right\}.$$

Równanie (3.26) jest mikroskopową definicją F_d . Należy udowodnić, że wychodząc z definicji (3.26) rzeczywiście otrzymuje się F_d w postaci danej równaniami (3.23-24). Natomiast powiązanie tak określonej F_d z równaniem (2.16) wymaga dodatkowych założeń co do postaci funkcji $\rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega})$. Dla jednorodnego nematyka ρ_1 dane jest równaniem (3.14). Rozważając hydrostatyczną deformację nematyka w stałej temperaturze można przyjąć, że cała zależność ρ_1 od \underline{r} pochodzi od zmian lokalnej osi symetrii, tzn.

$$(3.27) \quad \rho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}) = \rho f(\hat{n}(\underline{r}) \cdot \hat{\Omega}),$$

gdzie f jest orientacyjną funkcją rozkładu jednorodnego nematyka o gęstości ρ . Łatwo zauważyć, że podstawienie (3.27) do (3.23) prowadzi bezpośrednio do równania (2.3), z którego z kolei wynika (2.16). A zatem, w celu otrzymania wyrażeń mikroskopowych na stałe elastyczności należy wyprowadzić takie wyrażenia dla współczynników a_i , b_{ij} oraz c_{ij} . Ponieważ całe wyprowadzenie opiera się na wirialnym rozwinięciu (3.5) funkcjonału H , wygodnie będzie wprowadzić pewne oznaczenia, które uproścą nieco zapis.

Niech $K=K(\hat{\Omega}^1, \dots, \hat{\Omega}^n)$ będzie funkcją n zmiennych orientacyjnych, a $f_\alpha = f_\alpha(\hat{\Omega})$, $\alpha=1, \dots, m \leq n$ - funkcjami jednej zmiennej. Wówczas funkcja $\psi \equiv \langle K | f_1 \dots f_m \rangle$ jest funkcją $n-m$ zmiennych orientacyjnych daną wzorem

$$(3.28) \quad \psi(\hat{\Omega}^1, \dots, \hat{\Omega}^{n-m}) \equiv \int K(\hat{\Omega}^1, \dots, \hat{\Omega}^n) f_1(\hat{\Omega}^{n-m+1}) \dots f_m(\hat{\Omega}^n) \cdot d\hat{\Omega}^{n-m+1} \dots d\hat{\Omega}^n,$$

natomiast funkcja $\chi \equiv \langle f_1 \dots f_m | K \rangle$ jest również funkcją $n-m$ zmiennych daną przez

$$(3.29) \quad \chi(\hat{\Omega}^{m+1}, \dots, \hat{\Omega}^n) \equiv \int f_1^*(\hat{\Omega}^1) \dots f_m^*(\hat{\Omega}^m) K(\hat{\Omega}^1, \dots, \hat{\Omega}^n) d\hat{\Omega}^1 \dots d\hat{\Omega}^m,$$

gdzie $*$ oznacza sprzężenie zespolone. Będzie również stosowany zapis $\omega \equiv \langle f_1 \dots f_l | K | f_{l+1} \dots f_m \rangle$ oznaczający funkcję $n-m$ zmiennych

$$(3.30) \quad \omega(\hat{\Omega}^{l+1}, \dots, \hat{\Omega}^{n-(m-l)}) \equiv \int f_1^*(\hat{\Omega}^1) \dots f_l^*(\hat{\Omega}^l) K(\hat{\Omega}^1, \dots, \hat{\Omega}^n) f_{l+1}(\hat{\Omega}^{n-(m-l)+1}) \dots f_m(\hat{\Omega}^n) d\hat{\Omega}^1 \dots d\hat{\Omega}^l d\hat{\Omega}^{n-(m-l)+1} \dots d\hat{\Omega}^n.$$

Używając powyższych oznaczeń można napisać, że

$$(3.31) \quad H[\rho_1] = \sum_{N \geq 2} \frac{1}{N!} \int \langle V_N(\underline{r}^1, \dots, \underline{r}^N) | \rho_1(\underline{r}^1) \dots \rho_1(\underline{r}^N) \rangle \cdot d\underline{r}^1 \dots d\underline{r}^N,$$

gdzie $\rho_1(\underline{r}^\alpha) = \rho_1(\underline{r}^\alpha, \hat{\Omega}^\alpha)$, $V_N(\underline{r}^1, \dots, \underline{r}^N) = V_N(\underline{r}^1, \hat{\Omega}^1, \dots, \underline{r}^N, \hat{\Omega}^N)$. Funkcja V_N , zależna tylko od oddziaływań międzycząsteczkowych, posiada niezmienniczość translacyjną. Wynika stąd, że

$$(3.32) \quad V_N(\underline{r}^1, \dots, \underline{r}^N) = V_N(0, \underline{r}^2 - \underline{r}^1, \dots, \underline{r}^N - \underline{r}^1).$$

Wobec tego, można wprowadzić funkcję

$$(3.33) \quad G_N(\underline{u}^2, \dots, \underline{u}^N) = G_N(\underline{u}^2, \dots, \underline{u}^N; \hat{\Omega}^1, \dots, \hat{\Omega}^N) \equiv \\ \equiv V_N(0, \hat{\Omega}^1, \underline{u}^2, \hat{\Omega}^2, \dots, \underline{u}^N, \hat{\Omega}^N) ,$$

która zależy od $N-1$ zmiennych $\underline{u}^\alpha \equiv \underline{r}^\alpha - \underline{r}^1$. Ponieważ $V_N(1, \dots, N)$ jest niezmiennicze ze względu na dowolną permutację wskaźników $1, \dots, N$, funkcja $G_N(\underline{u}^2, \dots, \underline{u}^N; \hat{\Omega}^1, \dots, \hat{\Omega}^N)$ musi być niezmiennicza ze względu na dowolną permutację wskaźników $2, \dots, N$. Wygodnie będzie wyrazić H jako funkcjonal transformaty Fouriera ρ_1

$$(3.34) \quad \rho_1(\underline{q}) = \int_V \rho_1(\underline{r}) \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) d\underline{r} , \\ \rho_1(\underline{r}) = V^{-1} \sum_{\underline{q}} \rho_1(\underline{q}) \exp(-i\underline{q} \cdot \underline{r}) ,$$

gdzie dla prostoty zapisu pominięto zależność od $\hat{\Omega}$. Wówczas, ze względu na translacyjną niezmienniczość V_N

$$(3.35) \quad H[\rho_1] = \sum_{N \geq 2} \frac{1}{N! V^{N-1}} \sum_{\underline{q}^2 \dots \underline{q}^N} \langle G_N(\underline{q}^2, \dots, \underline{q}^N) | \\ | \rho_1(\underline{q}^2 + \dots + \underline{q}^N) \rho_1(-\underline{q}^2) \dots \rho_1(-\underline{q}^N) \rangle ,$$

$$\text{gdzie } G_N(\underline{q}^2, \dots, \underline{q}^N) \equiv \int G_N(\underline{u}^2, \dots, \underline{u}^N) \exp\{i(\underline{q}^2 \cdot \underline{u}^2 + \dots + \underline{q}^N \cdot \underline{u}^N)\} \cdot \\ \cdot d\underline{u}^2 \dots d\underline{u}^N .$$

Założenie o małych gradientach $\rho_1(\underline{r})$ implikuje, że $\rho_1(\underline{q})$ jest znacząco różna od zera tylko w okolicy $\underline{q} = 0$. Dzięki temu można rozwinąć $G_N(\underline{q}^2, \dots, \underline{q}^N)$ w szereg Taylora wokół $\underline{q}^2 = \dots = \underline{q}^N = 0$ obcinając go na wyrazach kwadratowych w \underline{q}^α , tj.

$$(3.36) \quad G_N(\underline{q}^2, \dots, \underline{q}^N) = G_N(0) + \sum_{\alpha=2} (\partial G_N / \partial q_k^\alpha)_0 q_k^\alpha + \\ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=2} (\partial^2 G_N / \partial q_k^\alpha \partial q_l^\beta)_0 q_k^\alpha q_l^\beta,$$

gdzie wskaźniki k, l numerują współrzędne wektora \underline{q} , a indeks 0 oznacza pochodną w punkcie $\underline{q}^2 = \dots = \underline{q}^N = 0$. Podstawienie (3.36) do (3.35) i wykorzystanie niezmienniczości G_N ze względu na permutacje wskaźników $2, \dots, N$, a następnie powrót od reprezentacji fourierowskiej do położeniowej prowadzi do następującego wyrażenia

$$(3.37) \quad H[\varrho_1] = \int_V d\underline{r} \sum_{N \geq 2} \frac{1}{N!} \left\{ \langle G_N(0) | (\varrho_1(\underline{r}))^N \rangle + (N-1) \langle \varrho_1(\underline{r}) \cdot \right. \\ \cdot (\partial_k \varrho_1(\underline{r})) | -i (\partial G_N / \partial q_k^2)_0 | (\varrho_1(\underline{r}))^{N-2} \rangle + \frac{1}{2} (N-1) \langle \varrho_1(\underline{r}) \cdot \\ \cdot (\partial_k \partial_l \varrho_1(\underline{r})) | -(\partial^2 G_N / \partial q_k^2 \partial q_l^2)_0 | (\varrho_1(\underline{r}))^{N-2} \rangle + \frac{1}{2} (N-1)(N-2) \cdot \\ \left. \langle \varrho_1(\underline{r}) (\partial_k \varrho_1(\underline{r})) (\partial_l \varrho_1(\underline{r})) | -(\partial^2 G_N / \partial q_k^2 \partial q_l^3)_0 | (\varrho_1(\underline{r}))^{N-3} \rangle \right\}.$$

Nietrudno zauważyć, że pierwszy wyraz w (3.37) jest równy $V^{-1} \int_V H[\varrho_1(\underline{r})] d\underline{r}$. Równanie (3.37) można przepisać w nieco prostszej postaci wprowadzając dwie pomocnicze funkcje:

$$(3.38) \quad \eta_2(\underline{u}; \underline{r}) \equiv \sum_{N \geq 2} \frac{1}{N(N-2)!} \int \langle G_N(\underline{u}, \underline{u}^3, \dots, \underline{u}^N) | (\varrho_1(\underline{r}))^{N-2} \rangle \cdot d\underline{u}^3 \dots d\underline{u}^N,$$

$$(3.39) \quad \eta_3(\underline{u}, \underline{u}'; \underline{r}) \equiv \sum_{N \geq 3} \frac{1}{N(N-3)!} \int \langle G_N(\underline{u}, \underline{u}', \underline{u}^4, \dots, \underline{u}^N) | (\varrho_1(\underline{r}))^{N-3} \rangle d\underline{u}^4 \dots d\underline{u}^N,$$

gdzie $\eta_2(\underline{u}; \underline{r}) = \eta_2(\underline{u}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2; \underline{r})$, $\eta_3(\underline{u}, \underline{u}'; \underline{r}) = \eta_3(\underline{u}, \underline{u}', \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2, \hat{\Omega}^3; \underline{r})$.

Używając tych funkcji można przekształcić (3.27) do postaci

$$(3.40) \quad H[\rho_1] = v^{-1} \int_V H[\rho_1(\underline{r})] d\underline{r} + \int_V d\underline{r} \left\{ \int u_i \langle \rho_1(\underline{r}) | \eta_2(\underline{u}; \underline{r}) | \partial_i \rho_1(\underline{r}) \rangle du + \frac{1}{2} \int u_i u_j \langle \rho_1(\underline{r}) | \eta_2(\underline{u}; \underline{r}) | \partial_i \partial_j \rho_1(\underline{r}) \rangle du + \frac{1}{2} \int u_i u'_j \langle \rho_1(\underline{r}) | \eta_3(\underline{u}, \underline{u}'; \underline{r}) | \partial_i \rho_1(\underline{r}) \partial_j \rho_1(\underline{r}) \rangle du du' \right\}.$$

Z (3.40) i (3.26) wynika, że F_d ma postać daną równaniami (3.23-24), przy czym współczynniki a_i , b_{ij} , c_{ij} zdefiniowane są następująco:

$$(3.41) \quad \begin{aligned} a_i(\underline{r}) &\equiv -k_B T \int u_i \langle \rho_1(\underline{r}) | \eta_2(\underline{u}; \underline{r}) \rangle du, \\ b_{ij}(\underline{r}) &\equiv -k_B T \int u_i u_j \langle \rho_1(\underline{r}) | \eta_2(\underline{u}; \underline{r}) \rangle du, \\ c_{ij}(\underline{r}) &\equiv -k_B T \int u_i u'_j \langle \rho_1(\underline{r}) | \eta_3(\underline{u}, \underline{u}'; \underline{r}) \rangle du du'. \end{aligned}$$

Współczynniki a_i , b_{ij} , c_{ij} , zgodnie z definicją (3.29), są funkcjami zmiennej orientacyjnej, tzn.

$$(3.42) \quad \begin{aligned} a_i(\underline{r}) &= a_i(\hat{\Omega}; \underline{r}), \\ b_{ij}(\underline{r}) &= b_{ij}(\hat{\Omega}; \underline{r}), \\ c_{ij}(\underline{r}) &= c_{ij}(\hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2; \underline{r}). \end{aligned}$$

Ponadto, zależą one od \underline{r} poprzez zależność funkcjonalną od $\rho_1(\underline{r})$. W celu powiązania współczynników stojących przy wyrazach kwadratowych w gradientach ρ_1 z funkcją Ornsteina-Zernike C_2 należy trochę przekształcić wyrażenie (3.23), mianowicie

$$(3.43) \quad F_d(\underline{r}) = \langle a_i(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \rangle + \frac{1}{2} \partial_j \langle b_{ij}(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \rangle - \frac{1}{2} \langle \partial_j b_{ij}(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \rangle + \frac{1}{2} \langle c_{ij}(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \partial_j \varrho_1(\underline{r}) \rangle .$$

Wyraz z dywergencją można pominąć, gdyż da on wkład tylko do całki powierzchniowej, natomiast

$$(3.44) \quad \langle \partial_j b_{ij}(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \rangle = \langle d_{ij}(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \partial_j \varrho_1(\underline{r}) \rangle ,$$

gdzie $d_{ij}(\underline{r}) = d_{ij}(\hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2; \underline{r}) \equiv \delta b_{ij}(\hat{\Omega}^1; \underline{r}) / \delta \varrho_1(\underline{r}, \hat{\Omega}^2)$. Z (3.41) oraz (3.44) wynika, że $b_{ij} = b_{ji}$, $d_{ij} = d_{ji}$, wobec czego

$$(3.45) \quad \langle d_{ij}(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \partial_j \varrho_1(\underline{r}) \rangle = \langle d_{ij}^+(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \partial_j \varrho_1(\underline{r}) \rangle ,$$

przy czym $d_{ij}^+(\underline{r}) = d_{ij}^+(\hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2; \underline{r}) \equiv d_{ij}(\hat{\Omega}^2, \hat{\Omega}^1; \underline{r})$. Natomiast

$$(3.46) \quad c_{ij}(\underline{r}) = c_{ji}^+(\underline{r}) ,$$

co wynika z faktu, że $\eta_3(\underline{u}, \underline{u}', \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2, \hat{\Omega}^3; \underline{r}) = \eta_3(\underline{u}', \underline{u}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^3, \hat{\Omega}^2; \underline{r})$.

Równanie (3.43) można teraz przepisać w następującej formie:

$$(3.47) \quad F_d(\underline{r}) = \langle a_i(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \rangle + \frac{1}{2} \langle F_{ij}(\underline{r}) | \partial_i \varrho_1(\underline{r}) \partial_j \varrho_1(\underline{r}) \rangle ,$$

z $F_{ij} = F_{ij}^S + F_{ij}^A$, przy czym $F_{ij}^S \equiv \frac{1}{2}(c_{ij} + c_{ji} - d_{ij} - d_{ij}^+)$ jest częścią symetryczną, natomiast $F_{ij}^A \equiv \frac{1}{2}(c_{ij} - c_{ji})$ - częścią antysymetryczną. Łatwo sprawdzić, że $F_{ij}^S = F_{ji}^S = (F_{ij}^S)^+$ oraz $F_{ij}^A = -F_{ji}^A = -(F_{ij}^A)^+$. Okazuje się, że część symetryczną F_{ij} można bezpośrednio powiązać z funkcją C_2 . Dla substancji jednorodnej, gdy ϱ_1 nie zależy od \underline{r} , funkcje η_2 , η_3 i C_2 związane są relacją

$$(3.48) \quad \int \langle \eta_3(\underline{u}, \underline{u}') | \varrho_1 \rangle d\underline{u}' = C_2(\underline{u}) - 2 \eta_2(\underline{u}) ,$$

wynikającą z definicji (3.10) i (3.38-39). Wykorzystanie faktu, że $\eta_3(\underline{u}, \underline{u}', \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2, \hat{\Omega}^3) = \eta_3(-\underline{u}', \underline{u}-\underline{u}', \hat{\Omega}^3, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2)$ pozwala dokonać następującego przekształcenia

$$(3.49) \quad \int u_i u_j \langle \eta_3(\underline{u}, \underline{u}') | \rho_1 \rangle d\underline{u} d\underline{u}' = \int u_i u_j \langle \rho_1 | \eta_3(-\underline{u}', \underline{u}-\underline{u}') \rangle d\underline{u} d\underline{u}' = \\ = \int (u_i' - u_i)(u_j' - u_j) \langle \rho_1 | \eta_3(\underline{u}, \underline{u}') \rangle d\underline{u} d\underline{u}' = \beta(c_{ij} + c_{ji}) \\ + \int (u_i' u_j' + u_i u_j) \langle \rho_1 | \eta_3(\underline{u}, \underline{u}') \rangle d\underline{u} d\underline{u}' .$$

Na podstawie (3.41) i (3.44) otrzymujemy, że dla substancji jednorodnej

$$(3.50) \quad a_{ij} = \delta b_{ij} / \delta \rho_1 = -k_B T \int u_i u_j \delta / \delta \rho_1 \langle \rho_1 | \eta_2(\underline{u}) \rangle d\underline{u} = \\ = -k_B T \left\{ \int u_i u_j \eta_2(\underline{u}) d\underline{u} + \int u_i u_j \langle \rho_1 | \eta_3(\underline{u}, \underline{u}') \rangle d\underline{u} d\underline{u}' \right\} ,$$

bo $\delta \eta_2(\underline{u}) / \delta \rho_1 = \int \eta_3(\underline{u}, \underline{u}') d\underline{u}'$. Z porównania (3.49) i (3.50) wynika, że

$$(3.51) \quad \beta(c_{ij} + c_{ji} - a_{ij} - a_{ij}^+) = \int u_i u_j \left\{ \langle \eta_3(\underline{u}, \underline{u}') | \rho_1 \rangle d\underline{u}' + 2\eta_2(\underline{u}) \right\} d\underline{u} ,$$

skąd, ze względu na (3.48)

$$(3.52) \quad F_{ij}^S = \frac{1}{2} k_B T \int u_i u_j C_2(\underline{u}) d\underline{u} .$$

Zależność F_{ij}^S od \underline{r} uzyskuje się w sposób analogiczny jak w definicji funkcji η_2 i η_3 , tzn. traktując C_2 jako funkcjonał $\rho_1(\underline{r})$. Jeśli chodzi o część antysymetryczną F_{ij} , to jest ona, zgodnie z (3.41), wyrażona poprzez funkcję trójcząsteczkową η_3 . W przypadku substancji izotropowej, gdy ρ_1 nie zależy od zmiennej orien-

tacyjnej, $c_{ij} = c_{ji}$ i F_{ij}^a jest równe zeru. Wówczas wyrażenie mikroskopowe na F_{ij} sprowadza się do równania (3.21), które wynika bezpośrednio z (3.52), jeśli uwzględnić izotropowość substancji.

3.3. Związek stałych elastyczności z funkcją Ornsteina-Zernike

Równania (3.47) i (3.52) są ogólnymi wyrażeniami dla substancji niejednorodnych, których jednocząsteczkowa funkcja rozkładu zależy również od zmiennej orientacyjnej. Właściwie są one słuszne dla dowolnych cząsteczek (bez wewnętrznych stopni swobody), gdyż przy ich wyprowadzaniu nie był wykorzystany fakt, że cząsteczki są liniowe. W tym ogólniejszym przypadku wystarczy zastąpić zmienną $\hat{\Omega}$ przez trzy kąty Eulera określające orientację cząsteczki względem laboratoryjnego układu współrzędnych. Równania (3.47) i (3.52) można zastosować do nematyków przyjmując ϱ_1 w postaci określonej równaniem (3.27). Prowadzi to do następującego wyrażenia

$$(3.53) \quad F_d(\underline{r}) = \frac{1}{2} F_{ijklm}(\underline{r}) \partial_{i n_1}(\underline{r}) \partial_{j n_m}(\underline{r}) ,$$

$$\text{gdzie } F_{ijklm}(\underline{r}) \equiv \varrho^2 \int F_{ij}(\hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2; \underline{r}) f'(\hat{n}(\underline{r}) \cdot \hat{\Omega}^1) f'(\hat{n}(\underline{r}) \cdot \hat{\Omega}^2) \cdot \Omega_1^1 \Omega_m^2 d\hat{\Omega}^1 d\hat{\Omega}^2 ,$$

a f' oznacza pochodną funkcji f . Brak w (3.53) wyrazów liniowych w gradientach \hat{n} wynika z wymogów symetrii (por. r.(2.16)). Rozbijając F_{ij} na część symetryczną i antysymetryczną otrzymujemy analogiczny rozkład dla tensora F_{ijklm} , tzn. $F_{ijklm} = F_{ijklm}^S + F_{ijklm}^A$, przy czym $F_{ijklm}^S = F_{jilm}^S = F_{ijml}^S$ oraz $F_{ijklm}^A = -F_{jilm}^A =$

$= -F_{ijml}^a$. Postępując analogicznie jak w p. 2.1.1, tzn. zapisując (3.53) w lokalnym układzie współrzędnych, w którym oś z jest wyznaczona przez lokalny wersor osi symetrii $\hat{n}(\underline{r})$ i wykorzystując symetrię substancji, dochodzimy do równania

$$(3.54) \quad F_d = \frac{1}{2} \left\{ F_{1111}^S (\text{div } \hat{n})^2 + F_{1122}^S (\hat{n} \cdot \text{rot } \hat{n})^2 + F_{3311}^S (\hat{n} \times \text{rot } \hat{n})^2 \right. \\ \left. + \left[\frac{1}{2} (F_{1111}^S + F_{1122}^S) - F_{1212}^a \right] \text{div}((\hat{n} \cdot \text{grad}) \hat{n}) - \hat{n} \text{ div } \hat{n} \right\},$$

przy czym składowe tensora F_{ijklm} występujące w powyższym wzorze odnoszą się do lok. ukł. wsp., w związku z czym, nie zależą już od \underline{r} . Składowa części antysymetrycznej F_{ijklm} pojawia się w (3.54) tylko przy wyrazie będącym dywergencją pewnego wektora, który nie daje wkładu do objętościowej gęstości energii swobodnej. Wobec tego, stałe elastyczności nematyka dane są przez składowe części symetrycznej F_{ijklm} , która wiąże się z funkcją Ornsteina-Zernike dzięki relacji (3.52), tj.

$$(3.55) \quad \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{1111}^S \\ F_{1122}^S = F_{2211}^S \\ F_{3311}^S \end{pmatrix} = \frac{1}{2} k_B T \rho^2 \int C_2(\underline{u}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) \begin{pmatrix} u_x^2 \\ u_y^2 \\ u_z^2 \end{pmatrix} \cdot \\ \cdot f'(\cos\theta^1) f'(\cos\theta^2) \Omega_x^1 \Omega_x^2 d\underline{u} d\hat{\Omega}^1 d\hat{\Omega}^2,$$

gdzie C_2 oraz f odnoszą się do jednorodnego nematyka o gęstości ρ i osi symetrii wyznaczonej przez \hat{n}^0 , przy czym $\cos\theta^i = \hat{n}^0 \cdot \hat{\Omega}^i$ ($i=1,2$). Związki (3.55) są formalnymi, mikroskopowymi wyrażeniami na stałe elastyczności nematyków. Stanowią one wygodny punkt wyjścia do dalszych obliczeń, które można wykonywać zakładając pewne przybliżone postaci funkcji C_2 i f . Czasem wygodnie jest operować niezmienniczymi rozwinięciami funkcji f i C_2

w szereg wielomianów Legendre'a i harmonik sferycznych. Rozwinięcia te, uwzględniające niezmienniczość f i C_2 względem obrotów wokół osi symetrii i zamiany \hat{n}^0 na $-\hat{n}^0$, mają następującą postać [29,30]:

$$(3.56) \quad f(\cos\theta) = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \sum_{l=2,4,\dots} (2l+1) \bar{P}_l P_l(\cos\theta) \right\},$$

$$(3.57) \quad c_2(\underline{u}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) = \sum_{l_1 l_2 l} \sum_{m_1 m_2 m} c_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m}(\underline{u}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{\Omega}_u) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{\Omega}^1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{\Omega}^2),$$

gdzie $m_1+m_2+m=0$, l_1+l_2+l - parzyste, $\bar{P}_l \equiv \int f(\cos\theta) P_l(\cos\theta) d\hat{\Omega}$, $\cos\theta \equiv \hat{n}^0 \cdot \hat{\Omega}$, P_l jest l -tym wielomianem Legendre'a, Y_l^m - harmoniką sferyczną [31,32], a $\hat{\Omega}_u$ - wersorem w kierunku wektora \underline{u} . Przy dodatkowym założeniu, że cząsteczki mają nierozróżnialne końce, indeksy l_1 i l_2 muszą być parzyste, co wobec parzystości sumy l_1+l_2+l pociąga za sobą parzystość indeksu l . Stosując rozwinięcia (3.56-57) do wyrażenia stałych elastyczności wygodniej będzie posługiwać się trzema pomocniczymi wielkościami [33]:

$$(3.58) \quad \begin{aligned} \bar{K} &\equiv \frac{1}{3}(K_1 + K_2 + K_3), \\ K_- &\equiv K_1 - K_2, \\ \tilde{K} &\equiv \frac{3}{2}(K_3 - \bar{K}), \end{aligned}$$

skąd

$$(3.59) \quad \begin{pmatrix} \bar{K} \\ K_- \\ \tilde{K} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} k_B T \rho^2 \int u^2 c_2(\underline{u}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) f'(\cos\theta^1) f'(\cos\theta^2) \Omega_x^1 \Omega_x^2 \cdot \begin{pmatrix} 1/3 \\ \sin^2\theta_u \cos 2\varphi_u \\ \frac{3}{2} \cos^2\theta_u - \frac{1}{2} \end{pmatrix} d\underline{u} d\hat{\Omega}^1 d\hat{\Omega}^2,$$

gdzie θ_u, φ_u są współrzędnymi sferycznymi wersora $\hat{\Omega}_u$. Ze względu

na to, że

$$\Omega_x f'(\cos\theta) = (16\pi)^{-1/2} \sum_{l=2,4,\dots} b_l (Y_l^{-1} - Y_l^1)(\hat{\Omega}) ,$$

$$b_l \equiv \left[(2l+1)(l+1)! / (l-1)! \right]^{1/2} \bar{P}_l ,$$

$$\sin^2\theta_u \cos 2\varphi_u = (8\pi/15)^{1/2} (Y_2^2 + Y_2^{-2})(\hat{\Omega}_u) ,$$

$$\frac{3}{2} \cos^2\theta_u - \frac{1}{2} = P_2(\cos\theta_u) = (4\pi/5)^{1/2} Y_2^0(\hat{\Omega}_u) ,$$

po wstawieniu (3.56-57) do (3.59) otrzymuje się następujące wyrażenia:

$$(3.60) \quad \bar{K}/k_B T \rho^2 = - \frac{1}{96\pi} (4\pi)^{1/2} \sum_{l_1 l_2} b_{l_1} b_{l_2} (S_{l_1 l_2 0}^{1-10} + S_{l_1 l_2 0}^{-110}) ,$$

$$K_-/k_B T \rho^2 = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{8\pi}{15} \right)^{1/2} \sum_{l_1 l_2} b_{l_1} b_{l_2} (S_{l_1 l_2 2}^{11-2} + S_{l_1 l_2 2}^{-1-12}) ,$$

$$\bar{K}/k_B T \rho^2 = - \frac{1}{32\pi} \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{1/2} \sum_{l_1 l_2} b_{l_1} b_{l_2} (S_{l_1 l_2 2}^{1-10} + S_{l_1 l_2 2}^{-110}) ,$$

gdzie $l_1, l_2 = 2, 4, 6, \dots$ oraz

$$S_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} \equiv \int_0^\pi u^4 c_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m}(u) du .$$

Równania (3.60) ulegają pewnemu uproszczeniu, jeżeli przyjąć, że C_2 ma symetrię właściwą dla fazy izotropowej. Współczynniki występujące w rozwinięciu (3.57) mają wtedy szczególną postać [34]

$$(3.61) \quad c_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} = c_{l_1 l_2 l} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} ,$$

gdzie symbol $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}$ oznacza współczynnik 3-j Wignera [31], z czego wynika, że

$$(3.62) \quad \bar{K}/k_B T \rho^2 = - \frac{1}{48\pi} (4\pi)^{1/2} \sum_1 b_1^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} S_{110},$$

$$K_-/k_B T \rho^2 = \frac{1}{16\pi} \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{1/2} \sum_{1_1 1_2} b_{1_1} b_{1_2} \begin{pmatrix} 1_1 & 1_2 & 2 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix} S_{1_1 1_2 2},$$

$$\tilde{K}/k_B T \rho^2 = - \frac{1}{16\pi} \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} \sum_{1_1 1_2} b_{1_1} b_{1_2} \begin{pmatrix} 1_1 & 1_2 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} S_{1_1 1_2 2},$$

gdzie $S_{1_1 1_2 1}$ jest zdefiniowane w analogiczny sposób jak $S_{1_1 1_2 1}^{m_1 m_2 m}$. Sumowanie w (3.62), ze względu na własności współczynnika 3-j, przebiega po indeksach l_1, l_2 spełniających warunek: $|l_1 - l_2| \leq 2$.

Dla ilustracji wyrażeń (3.62) warto wspomnieć o rozwinięciu dokonanym przez Priesta [35], które wiąże względne odchylenia poszczególnych stałych elastyczności od \bar{K} ze stosunkiem \bar{P}_4/\bar{P}_2 :

$$(3.63) \quad \Delta K_1/\bar{K} \equiv (K_1 - \bar{K})/\bar{K} = \Delta - 3 \Delta' \bar{P}_4/\bar{P}_2,$$

$$\Delta K_2/\bar{K} = - 2\Delta - \Delta' \bar{P}_4/\bar{P}_2,$$

$$\Delta K_3/\bar{K} = \Delta + 4 \Delta' \bar{P}_4/\bar{P}_2.$$

Powyższe rozwinięcie wynika bezpośrednio z (3.62), gdy pominiemy wyrazy zawierające $(\bar{P}_1/\bar{P}_2)^2$ oraz $\bar{P}_1 \bar{P}_{1+2}/\bar{P}_2^2$ dla $l \geq 4$. Ponadto, można powiązać wielkości Δ i Δ' ze współczynnikami $S_{1_1 1_2 1}$, mianowicie

$$(3.64) \quad \Delta = - \frac{2}{\sqrt{70}} \frac{S_{222}}{S_{220}},$$

$$\Delta' = \sqrt{\frac{2}{7}} \frac{S_{242}}{S_{220}}.$$

W rozdziale 4 zostanie wykazane, że w modelu twardych sferocylindrów, zakładając na C_2 przybliżenie niskogęstościowe, można podać analityczne wyrażenia na Δ i Δ' . Zależą one wówczas jedynie od stosunku długości cząsteczki do jej średnicy. Założenie, że C_2 posiada symetrię pełnej grupy obrotów pozwala trochę przekształcić wyrażenia (3.64). Współczynniki $S_{1_1 1_2 1}$ można wówczas przedstawić w postaci kombinacji liniowych odpowiednich całek z C_2 liczonych w układzie wsp. $x'y'z'$, w którym C_2 ma szczególnie prostą postać. Układ $x'y'z'$ jest zdefiniowany tak, że $\hat{\Omega}^1$ jest równoległe do osi z' , natomiast $\hat{\Omega}^2$ leży w płaszczyźnie $x'z'$. W takim układzie wsp. C_2 zależy tylko od wektora \underline{u} oraz kąta $\theta^{12} \equiv \arccos(\hat{\Omega}^1 \cdot \hat{\Omega}^2)$. Po standardowych przekształceniach harmonik sferycznych związanych ze zmianą układu wsp. dochodzimy do następujących relacji:

$$(3.65) \quad \Delta = \frac{1}{7A_2} \left\{ 3(z'z')_2^0 - A_2 + (x'z')_2^1 - \frac{1}{2} \left[(x'x')_2^2 - (y'y')_2^2 \right] \right\},$$

$$\Delta' = \frac{3}{7A_2} \left\{ 3(z'z')_4^0 - A_4 + (x'z')_4^1 + \frac{1}{2} \left[(x'x')_4^2 - (y'y')_4^2 \right] \right\},$$

gdzie

$$(i'j')_l^m \equiv - \int_0^\pi \sin\theta^{12} d\theta^{12} P_l^m(\cos\theta^{12}) R_{i'j'}(\theta^{12}),$$

$$R_{i'j'}(\theta^{12}) \equiv - \int d\underline{u} u_{i'} u_{j'} C_2(\underline{u}, \theta^{12}),$$

$$A_l \equiv (x'x')_l^0 + (y'y')_l^0 + (z'z')_l^0,$$

przy czym $i', j' = x', y', z'$. Wszystkie całki w (3.65) liczone są w układzie $x'y'z'$. Tensor $R_{i'j'}$ nie jest diagonalny, bowiem $R_{x'z'} = R_{z'x'} \neq 0$, natomiast $R_{x'y'} = R_{y'x'} = 0$ oraz $R_{y'z'} =$

$= R_{z'y'} = 0$. Tensor ten staje się diagonalny w układzie wsp. $x''y''z''$, który powstaje z $x'y'z'$ przez obrót o kąt $\frac{1}{2}\theta^{12}$ w płaszczyźnie $x'z'$ (w ten sposób, że oś z'' jest dwusieczną kąta θ^{12}). Związek pomiędzy $R_{i'j'}$ i $R_{i''j''}$ jest następujący:

$$(3.66) \quad R_{x'x'} = \frac{1}{2}(R_1+R_3) + \frac{1}{2} \cos\theta^{12}(R_1-R_3) ,$$

$$R_{y'y'} = R_2 ,$$

$$R_{z'z'} = \frac{1}{2}(R_1+R_3) - \frac{1}{2} \cos\theta^{12}(R_1-R_3) ,$$

$$R_{x'z'} = - \frac{1}{2} \sin\theta^{12}(R_1-R_3) ,$$

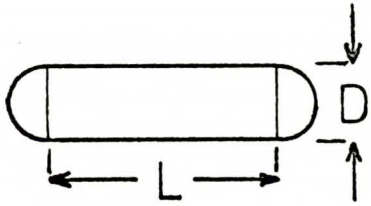
gdzie R_1, R_2, R_3 są wyrazami diagonalnymi tensora $R_{i''j''}$. Nietrudno sprawdzić, że pomiędzy R_1 i R_3 istnieje relacja: $R_1(\pi - \theta^{12}) = R_3(\theta^{12})$. W modelu twardych sferocylindrów, przy założeniu przybliżenia niskogęstościowego na C_2 , funkcje R_1, R_2, R_3 mają prostą postać analityczną podaną po raz pierwszy przez Priesta [35].

4. ZASTOSOWANIE TEORII DO MODELOWYCH OBLICZEŃ STAŁYCH ELASTYCZNOŚCI

Wyrażenia (3.55) wiążące stałe elastyczności nematyka z funkcją Ornsteina-Zernike C_2 oraz orientacyjną funkcją rozkładu f są wyrażeniami formalnymi, stanowiącymi wygodny punkt wyjścia do przybliżonych obliczeń. Funkcje C_2 i f są ze sobą związane nieliniowym równaniem całkowym, tzw. równaniem Lovetta [36-39] (patrz rozdz. 5), wobec czego, założenie jakiejś postaci na C_2 pozwala, przynajmniej teoretycznie, wyznaczyć f . Taką drogę przyjąłem początkowo w przypadku modelu twardych sferocylindrów obliczając stałe elastyczności w oparciu o znane z literatury rozwiązanie dla f , otrzymane przy założeniu niskogęstościowego przybliżenia na C_2 [28]. Okazało się jednak, że do zbliżonych wyników dla stałych elastyczności prowadzi postać f wynikająca z teorii pola średniego [40,41]: $f(\cos\theta) = C_N \exp(m \cos^2\theta)$. To znaczy, jeżeli funkcja f otrzymana z rozwiązania równania Lovetta oraz z teorii pola średniego dawały tę samą wartość parametru uporządkowania S , to wyniki dla stałych elastyczności były również zbliżone. W związku z tym, przy badaniu zależności temperaturowej stałych elastyczności używałem jedynie postaci f z teorii pola średniego, co znacznie ułatwiało obliczenia numeryczne, które i tak były dosyć czasochłonne, ze względu na konieczność liczenia całek wielokrotnych.

4.1. Model twardych sferocylindrów

Model twardych sferocylindrów (model Onsagera) [42] opiera się na założeniu, że cząsteczki mają kształt sferocylindryczny (Rys. 9) o długości części cylindrycznej L i średnicy D , a potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego $v(1,2)$ ma postać



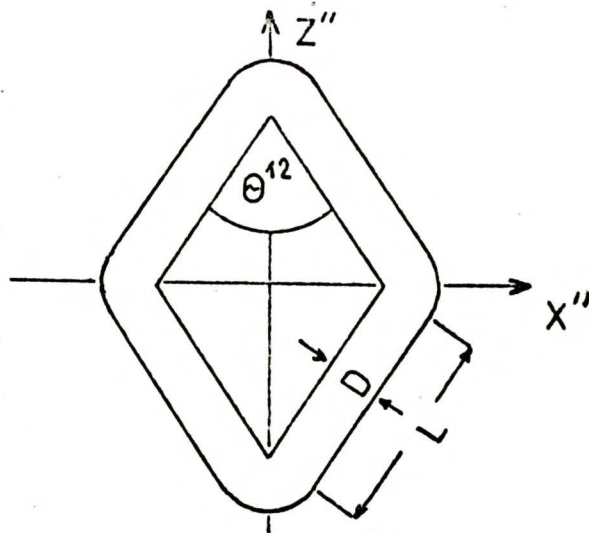
$$v(1,2) = \begin{cases} +\infty & \text{gdy cząsteczki za-} \\ & \text{chodzą na siebie,} \\ 0 & \text{w pozostałych przy-} \\ & \text{padkach.} \end{cases}$$

Rys. 9. Cząsteczka sfero-
cylindryczna

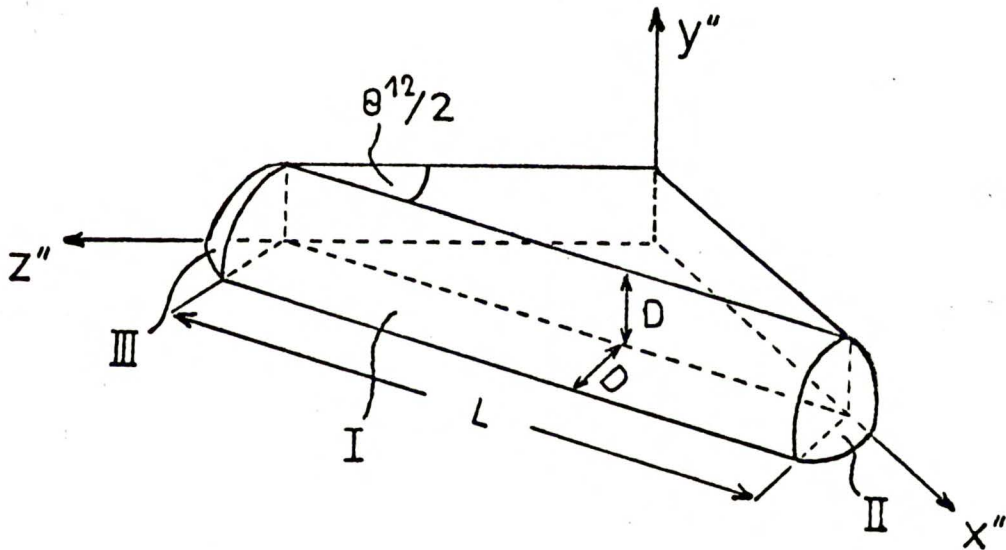
Dla funkcji Ornsteina-Zernike będzie w dalszym ciągu stosowane jedynie przybliżenie niskogęstościowe.

$$c_2(1,2) \cong \Phi(1,2) = \begin{cases} -1 & \text{gdy cząsteczki zachodzą na} \\ & \text{siebie,} \\ 0 & \text{w pozostałych przypadkach.} \end{cases}$$

Jeżeli środek masy cząsteczki (1) zostanie umieszczony w początku układu wsp., to zbiór punktów, w których $\Phi(1,2) = -1$ określa tzw. objętość wykluczoną, czyli obszar niedostępny dla środka masy cząsteczki (2). Obszar ten został przedstawiony na Rys. 10 w rzucie na płaszczyznę $x''z''$ (układ $x''y''z''$ zdefiniowano w paragrafie 3.3.). Jest on symetryczny przy odbiciach względem płaszczyzn $x''y''$, $x''z''$ oraz $y''z''$. Na Rys. 11 przedstawiona jest w rzucie perspektywicznym 1/8 część objętości wykluczonej. Część I jest wycinkiem walca, natomiast części II i III są wycinkami kuli o promieniu D .



Rys. 10. Rzut objętości wykluczonej na płaszczyznę $x''z''$



Rys. 11. Rzut perspektywiczny 1/8 objętości wykluczonej

Funkcje R_1, R_2, R_3 , jako wyrazy diagonalne tensora $R_{i''j''}$, powstają z wycałkowania po objętości wykluczonej funkcji u_x^2, u_y^2, u_z^2 , odpowiednio, co daje [35]:

$$(4.1) \quad R_1(\theta^{12}) = DL^4 \left\{ \frac{1}{3} \sin \theta^{12} \sin^2 \frac{1}{2} \theta^{12} + \frac{2}{3} \pi R^{-1} \sin^2 \frac{1}{2} \theta^{12} + \frac{4}{3} R^{-2} \cdot (\sin \theta^{12} + \theta^{12} \sin^2 \frac{1}{2} \theta^{12}) + \frac{1}{4} \pi R^{-3} (3 - \cos \theta^{12}) + \frac{4}{15} \pi R^{-4} \right\},$$

$$R_2(\theta^{12}) = DL^4 \left\{ \frac{2}{3} \sin \theta^{12} R^{-2} + \frac{1}{2} \pi R^{-3} + \frac{4}{15} \pi R^{-4} \right\} ,$$

$$R_3(\theta^{12}) = R_1(\pi - \theta^{12}) , \quad \text{gdzie } R \equiv L/D .$$

Wstawienie (4.1) do (3.66) i następnie do (3.65) oraz wykonanie szeregu całek z iloczynów funkcji trygonometrycznych występujących w (4.1) i stowarzyszonych wielomianów Legendre'a, prowadzi do związków łączących wielkości Δ i Δ' z R :

$$(4.2) \quad \Delta = \frac{2R^2 - 3}{7(R^2 + 3)} ,$$
$$\Delta' = \frac{\frac{27}{8} R^2 - 9}{7(R^2 + 3)} .$$

Graniczny przypadek nieskończenie długich cząsteczek ($R \rightarrow \infty$) daje:

$$(4.3) \quad \lim_{R \rightarrow \infty} \Delta = 2/7 ,$$
$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Delta' = 27/56 ,$$

a stąd

$$(4.4) \quad K_1/\bar{K} = \frac{9}{7} - \frac{81}{56} \bar{P}_4/\bar{P}_2 ,$$
$$K_2/\bar{K} = \frac{3}{7} - \frac{27}{56} \bar{P}_4/\bar{P}_2 ,$$
$$K_3/\bar{K} = \frac{9}{7} + \frac{27}{14} \bar{P}_4/\bar{P}_2 .$$

Z (4.4) wynika, że w granicy $R \rightarrow \infty$ $K_1/K_2 = 3$ niezależnie od stosunku \bar{P}_4/\bar{P}_2 . Okazuje się, że powyższe twierdzenie można udowodnić ściśle w modelu twardych sferocylindrów, tzn. bez od-

woływania się do rozwinięć (3.63). W celu wykazania tego, najwygodniej jest skorzystać z równań (3.55), które można przepisać następująco

$$(4.5) \quad \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} k_B T \rho^2 \int f'(\cos\theta^1) f'(\cos\theta^2) \Omega_X^1 \Omega_X^2 \begin{pmatrix} R_{XX} \\ R_{YY} \\ R_{ZZ} \end{pmatrix} d\hat{\Omega}^1 d\hat{\Omega}^2,$$

gdzie $R_{ij} = R_{ij}(\hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) \equiv -\int u_i u_j c_2(\underline{u}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) d\underline{u}$, ($i, j=x, y, z$), przy czym oś z jest zgodna z osią nematyczną. Wersosom $\hat{\Omega}^i$ odpowiadają współrzędne sferyczne (θ^i, φ^i) , ($i=1, 2$). Ze względu na symetrię jednoosiową, można wykonać całkę po φ^1 , w wyniku czego otrzymujemy

$$(4.6) \quad \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} k_B T \rho^2 \pi \int_0^\pi \sin^2\theta^1 f'(\cos\theta^1) d\theta^1 \int d\hat{\Omega}^2 f'(\cos\theta^2) \cdot$$

$$\begin{pmatrix} (\frac{3}{4} R_{XX} + \frac{1}{4} R_{YY}) \Omega_X^2 + \frac{1}{2} R_{XY} \Omega_Y^2 \\ (\frac{1}{4} R_{XX} + \frac{3}{4} R_{YY}) \Omega_X^2 - \frac{1}{2} R_{XY} \Omega_Y^2 \\ R_{ZZ} \Omega_X^2 \end{pmatrix},$$

gdzie układ wsp. XYZ powstał z xyz przez obrót o kąt φ^1 wokół osi z tak, żeby $\hat{\Omega}^1$ leżał w płaszczyźnie XZ. Całkowanie po $\hat{\Omega}^2$ wygodnie jest wykonać w układzie wsp. powstałym z XYZ w wyniku obrotu wokół osi Y o kąt θ^1 tak, by oś Z pokryła się z $\hat{\Omega}^1$.

W tym nowym układzie wsp. wersor $\hat{\Omega}^2$ ma współrzędne sferyczne $(\theta^{12}, \varphi^{12})$. Składowe Ω_X^2 i Ω_Y^2 oraz $\cos\theta^2$ można teraz przedstawić przy pomocy kątów θ^1 , θ^{12} , φ^{12} :

$$(4.7) \quad \Omega_X^2 = \cos\theta^1 \sin\theta^{12} \cos\varphi^{12} + \sin\theta^1 \cos\theta^{12},$$

$$\Omega_Y^2 = \sin\theta^{12} \sin\varphi^{12},$$

$$\Omega_Z^2 = \cos\theta^{12} = \cos\theta^1 \cos\theta^{12} - \sin\theta^1 \sin\theta^{12} \cos\varphi^{12}.$$

Tensor R_{IJ} ($I, J = X, Y, Z$) transformuje się z układu wsp. $x''y''z''$ do XYZ poprzez macierz transformacji $U = U(\theta^1, \varphi^{12}, \theta^{12})$

$$(4.8) \quad R_{IJ} = U_{Ii''} U_{Jj''} R_{i''j''},$$

przy czym U jest iloczynem trzech macierzy

$$(4.9) \quad U(\theta^1, \varphi^{12}, \theta^{12}) = U^Y(\theta^1) U^Z(\varphi^{12}) U^X(\frac{1}{2}\theta^{12}),$$

gdzie U^Y , U^Z są macierzami obrotów odpowiednio wokół osi y oraz z . Elementy macierzy U są wobec tego następującymi funkcjami kątów θ^1 , φ^{12} i θ^{12} :

$$(4.10) \quad U_{11} = \cos\theta^1 \cos\varphi^{12} \cos\frac{1}{2}\theta^{12} - \sin\theta^1 \sin\frac{1}{2}\theta^{12},$$

$$U_{12} = -\cos\theta^1 \sin\varphi^{12},$$

$$U_{13} = \cos\theta^1 \cos\varphi^{12} \sin\frac{1}{2}\theta^{12} + \sin\theta^1 \cos\frac{1}{2}\theta^{12},$$

$$U_{21} = \sin\varphi^{12} \cos\frac{1}{2}\theta^{12};$$

$$U_{22} = \cos\varphi^{12},$$

$$U_{23} = \sin\varphi^{12} \sin\frac{1}{2}\theta^{12},$$

$$U_{31} = -\sin\theta^1 \cos\varphi^{12} \cos\frac{1}{2}\theta^{12} - \cos\theta^1 \sin\frac{1}{2}\theta^{12},$$

$$U_{32} = \sin\theta^1 \sin\varphi^{12},$$

$$U_{33} = -\sin\theta^1 \cos\varphi^{12} \sin\frac{1}{2}\theta^{12} + \cos\theta^1 \cos\frac{1}{2}\theta^{12}.$$

Wykorzystanie (4.8) oraz przejście od K_1, K_2, K_3 do \bar{K}, K_-, \tilde{K} prowadzi ostatecznie do następujących wyrażeń [33]

$$(4.11) \quad \begin{pmatrix} \bar{K} \\ K_- \\ \tilde{K} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} k_B T \rho^2 \pi \sum_{i=1}^3 \int_0^\pi \begin{pmatrix} \bar{A}(\theta^{12}) \\ A_-^i(\theta^{12}) \\ \tilde{A}^i(\theta^{12}) \end{pmatrix} R_i(\theta^{12}) \sin\theta^{12} d\theta^{12},$$

gdzie

$$\begin{pmatrix} \bar{A} \\ A_-^i \\ \tilde{A}^i \end{pmatrix} \equiv - \int_0^\pi \sin^2\theta^1 f'(\cos\theta^1) d\theta^1 \int_0^{2\pi} d\varphi^{12} f'(\cos\theta^2) \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{3}\Omega_X^2 \\ \frac{1}{2}\Omega_X^2(U_{1i}^2 - U_{2i}^2) + \Omega_Y^2 U_{1i}U_{2i} \\ \frac{1}{2}\Omega_X^2(3U_{3i}^2 - 1) \end{pmatrix}.$$

Wyrażenia (4.11) wykorzystywałem przy obliczeniach numerycznych, natomiast dla wykazania, że $\lim_{R \rightarrow \infty} K_1/K_2 = 3$ wygodniej jest posłużyć się równaniem (4.6), z którego wynika, że

$$(4.12) \quad K_1 - 3K_2 = k_B T \rho^2 \pi \int_0^\pi \sin^2\theta^1 f'(\cos\theta^1) d\theta^1 \int_0^\pi \sin\theta^{12} d\theta^{12} \int_0^{2\pi} d\varphi^{12} (R_{YY}\Omega_X^2 - R_{XY}\Omega_Y^2) f'(\cos\theta^2).$$

Korzystając z (4.1) oraz (4.7-10) otrzymujemy

$$(4.13) \quad (R_{YY} \Omega_X^2 - R_{XY} \Omega_Y^2) / DL^4 = \sum_{i=1}^3 U_{2i} (U_{2i} \Omega_X^2 - U_{1i} \Omega_Y^2) \cdot \\ \cdot R_i / DL^4 \xrightarrow{R \rightarrow \infty} U_{21} (U_{21} \Omega_X^2 - U_{11} \Omega_Y^2) \frac{1}{3} \sin^2 \theta^{12} \sin^2 \frac{1}{2} \theta^{12} + \\ U_{23} (U_{23} \Omega_X^2 - U_{13} \Omega_Y^2) \frac{1}{3} \sin^2 \theta^{12} \cos^2 \frac{1}{2} \theta^{12} = 0 ,$$

a stąd i z (4.12)

$$(4.14) \quad \lim_{R \rightarrow \infty} K_1 / K_2 = 3 .$$

Obliczenia numeryczne stałych elastyczności

Obliczenia numeryczne przeprowadziłem w oparciu o wyrażenie (4.11) jak również (3.62). W przypadku omawianego modelu były one stosunkowo proste ze względu na możliwość policzenia explicite funkcji $R_i(\theta^{12})$ (por. r.(4.1)). Pozostawało więc tylko do wykonania całkowanie po zmiennych orientacyjnych. Do obliczeń wykorzystałem dwie postaci orientacyjnej funkcji rozkładu. Pierwsza z nich jest konsekwencją przyjętego modelu twardych sferocylindrów oraz przybliżenia niskogęstościowego dla C_2 , które wynika z obcięcia szeregu wirialnego (3.5) dla energii swobodnej na pierwszym wyrazie, tj.

$$\mathcal{F} \equiv \mathcal{F}_{id} - \frac{1}{2} k_B T \rho^2 \int \Phi(1,2) f(1) f(2) d(1) d(2) .$$

Minimalizacja funkcjonału \mathcal{F} ze względu na funkcję f , przy warunku wiążącym $\int f(1) d(1) = 1$ prowadzi do nieliniowego równania całkowego

$$(4.15) \quad f(\cos \theta^1) = c_N \exp \left\{ \rho \int \Phi(1,2) f(\cos \theta^2) d(2) \right\} =$$

$$= C_N \exp\left\{-\rho \int V_0(\theta^{12}) f(\cos\theta^2) d\hat{\Omega}^2\right\},$$

gdzie $V_0(\theta^{12}) = 2DL^2 \sin\theta^{12} + 2\pi D^2L + \frac{4}{3}\pi D^3$ jest objętością wykluczoną dla dwóch sferocylindrów, których osie symetrii tworzą kąt θ^{12} . Stałą C_N wyznacza się z warunku unormowania funkcji f . Równanie (4.15), wyprowadzone po raz pierwszy przez Onsagera [42], było następnie badane między innymi przez Lashera [43] oraz Kaysera i Raveché [44]. Metoda Onsagera rozwinięć wirialnych energii swobodnej stosowana była także w szeregu innych prac [45-48] do anizotropowych cząsteczek o różnych kształtach, oddziaływujących ze sobą jedynie za pośrednictwem oddziaływań twardych. Jednym z rozwiązań równania (4.15) jest funkcja stała $f = 1/4\pi$. Odpowiada ono fazie izotropowej. Dla wartości bezwymiarowego parametru $\lambda \equiv 2\rho DL^2$ większych od pewnej wartości granicznej pojawia się, obok rozwiązania stałego, rozwiązanie odpowiadające fazie nematycznej. Lasher [43] rozwiązywał równanie (4.15) rozwijając f w szereg wielomianów Legendre'a i obliczając współczynniki rozwinięcia \bar{P}_1 dla l od 2 do 14 włącznie, przy wartościach parametru λ wynoszących: 8.9, 9.4, 9.8, 10.2, 10.6. Wartość graniczna λ , przy której pojawia się rozwiązanie o symetrii jednoosiowej wynosi 8.88. Współczynniki \bar{P}_1 podane przez Lashera posłużyły w niniejszej pracy do obliczenia zredukowanych stałych elastyczności, zdefiniowanych następująco

$$(4.16) \quad K_i^* \equiv K_i / (k_B T \rho^2 DL^4), \quad (i=1,2,3).$$

Stałe K_i^* są wielkościami bezwymiarowymi i w omawianym modelu zależą od dwóch bezwymiarowych wielkości: stosunku L/D oraz parametru λ . W Tabeli 1 przedstawiono wyniki obliczeń dla wyszczególnionych wyżej wartości λ oraz stosunku $L/D = 5, 10, \infty$.

Warto zauważyć, że zgodnie z obliczeniami Lashera najniższa wartość L/D , dla której może istnieć faza nematyczna wynosi około 4.54. Wynika to z wyrażenia na gęstość maksymalnego upakowania sferocylindrów

$$(4.17) \quad \rho_{\max} = \frac{2}{LD^2(\sqrt{3} + \sqrt{2} D/L)} .$$

Kładąc $\rho_{\max}/\rho = 1$ oraz $\lambda = 8.88$ otrzymujemy minimalną wartość stosunku L/D .

Drugą postacią orientacyjnej funkcji rozkładu, której użyłem do obliczenia stałych elastyczności, (przy tym samym przybliżeniu na C_2) było

$$(4.18) \quad f(\cos\theta) = C_N \exp(m \cos^2\theta) .$$

Ponieważ parametr uporządkowania S jest monotonicznie rosnącą funkcją m , wobec tego można m traktować jako jednoznaczную funkcję S . Postać (4.18) wynika z teorii Maiera i Saupe [40,41], którzy opierali się na następujących założeniach:

- przyciągające, zależne od orientacji oddziaływania van der Waalsa pomiędzy cząsteczkami,
- oddziaływania zależne od orientacji nie wpływają na położenia środków mas cząsteczek,
- przybliżenie pola średniego.

Założenia te prowadzą do wyrażenia na energię swobodną, która jest funkcją temperatury i parametru uporządkowania

$$(4.19) \quad \mathcal{F}(T,S)/\bar{N} = \frac{1}{2} A_0 S^2 + k_B T \ln(4\pi C_N)$$

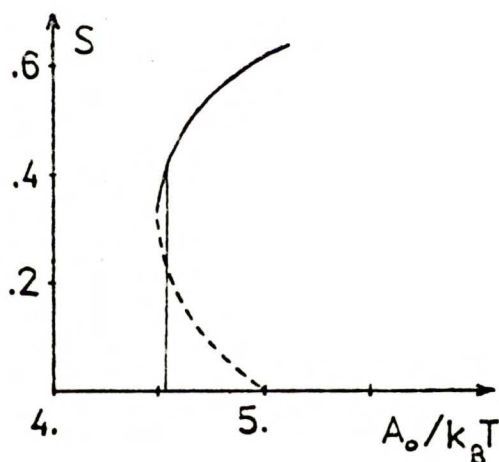
oraz na orientacyjną funkcję rozkładu

$$(4.20) \quad f = C_N \exp\left\{-V(\theta, S)/k_B T\right\},$$

gdzie $V(\theta, S) \equiv -A_0 S P_2(\cos\theta)$ jest efektywnym potencjałem pola średniego działającym na cząsteczkę. Wielkość A_0 nie zależy od orientacji i charakteryzuje zależną od położenia część oddziaływania międzycząsteczkowego. Z warunku koniecznego na minimum energii swobodnej, $\partial \mathcal{F}/\partial S = 0$, wynika samouzgodnione równanie na parametr uporządkowania

$$(4.21) \quad S = \frac{\int_0^\pi \exp\left\{(A_0/k_B T) S P_2\right\} P_2 \sin\theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp\left\{(A_0/k_B T) S P_2\right\} \sin\theta \, d\theta}.$$

Krzywa rozwiązań tego równania pokazana jest na Rys. 12.



Rys. 12. Zależność parametru uporządkowania od temperatury w teorii Maiera-Saupe

Górna część krzywej (linia ciągła) przedstawia stabilne rozwiązania nematyczne, tzn. takie, dla których energia swobodna osiąga minimum, podczas gdy linią przerywaną zaznaczono niestabilne rozwiązania nematyczne (maksimum energii swobodnej). Punkt przecięcia linii przerywanej z osią poziomą (tzw. punkt bifurkacji)

jest punktem, w którym faza izotropowa przestaje być stabilna. Oznacza to, że na prawo od tego punktu rozwiązania izotropowe ($S=0$) równania (4.21) odpowiadają maksimum \mathcal{F} . Teoria Maier-Saupe przewiduje przejście fazowe pierwszego rodzaju w temperaturze T_{NI} takiej, że $A_0/k_B T_{NI} = 4.54$, której odpowiada skok parametru uporządkowania od $S=0$ (faza izotropowa) do $S=0.43$ (nematyk). Parametry przejścia fazowego znajduje się z warunku równości energii swobodnych dla obu faz (zaniedbuje się zmianę gęstości).

Abstrahując od założeń, które prowadzą do postaci orientacyjnej funkcji rozkładu danej przez (4.18), można ją wykorzystać do obliczenia zredukowanych stałych elastyczności przybliżając C_2 , tak jak poprzednio, funkcją Mayera. Wówczas K_i^x są funkcjami L/D oraz S . Tabela 2 przedstawia wyniki takich obliczeń dla $L/D=5, 10$ oraz $S=0.45, 0.65, 0.70$.

Z porównania danych liczbowych przedstawionych w Tabeli 1 i w Tabeli 2 wynika, że wartości stałych elastyczności odpowiadające tym samym wartościom parametru uporządkowania (dla obu postaci f) są do siebie zbliżone, przy czym lepsza zgodność występuje dla mniejszych S .

Tabela 1. Zredukowane stałe elastyczności dla f danej przez Lashera

λ	$S=\bar{P}_2$	L/D= ∞			L/D=10			L/D=5		
		K_1^*	K_2^*	K_3^*	K_1^*	K_2^*	K_3^*	K_1^*	K_2^*	K_3^*
8.9	.45	.015	.0049	.035	.015	.0056	.036	.018	.0079	.036
9.4	.65	.024	.0082	.093	.027	.0100	.094	.033	.0154	.095
9.8	.71	.027	.0090	.124	.030	.0113	.124	.039	.0182	.125
10.2	.75	.028	.0095	.150	.032	.0122	.151	.043	.0204	.152
10.6	.78	.029	.0100	.175	.034	.0128	.175	.047	.0221	.176

Liczby wyodrębnione w prawym dolnym rogu odpowiadają niefizycznej gęstości ρ , większej od gęstości maksymalnego upakowania.

Tabela 2. Zredukowane stałe elastyczności dla $f=C_N \exp(m \cos^2 \theta)$

$S=\bar{P}_2$	L/D=10			L/D=5		
	K_1^*	K_2^*	K_3^*	K_1^*	K_2^*	K_3^*
.45	.016	.0058	.033	.018	.0080	.034
.65	.028	.0105	.086	.034	.0157	.087
.70	.031	.0117	.108	.039	.0180	.109

4.2. Model twardych sferocylindrów z potencjałem przyciągającym

Model omówiony w poprzednim paragrafie można nieco wzbogacić dodając do oddziaływań twardych oddziaływanie przyciągające, tzn. zakładając następującą postać potencjału

$$(4.22) \quad v(1,2) = \begin{cases} +\infty & \text{gdy cząsteczki zachodzą na siebie,} \\ v_{\text{attr}}(1,2) & \text{w pozostałych przypadkach,} \end{cases}$$

przy czym v_{attr} jest potencjałem przyciągającym. Wszystkie obliczenia wykonywałem dla v_{attr} typu Lennarda-Jonesa z członem zależnym od kąta θ^{12} pomiędzy osiami długimi cząsteczek (1) i (2), tj.

$$(4.23) \quad v_{\text{attr}}(1,2) \equiv -\xi (D/r)^6 \left[1 + b P_2(\cos\theta^{12}) \right],$$

gdzie r jest odległością pomiędzy środkami mas rozważanych cząsteczek, a ξ i b są parametrami określającymi potencjał przyciągający. Potencjał $v(1,2)$ zdefiniowany powyżej był rozważany między innymi w pracach Kimury [49], Gelbart-Baron [50], Gelbart-Gelbart [51] w zastosowaniu do substancji nematogennych oraz przez Steckiego i Kloczkowskiego (dla $b=0$) [52], którzy wykazali, że jest on wystarczający do utworzenia się fazy smektycznej A. Obliczenia zredukowanych stałych elastyczności K_i^* opierają się na dwóch nie związanych ze sobą przybliżeniach [33]:

(1) przybliżenie C_2 funkcją Mayera ($C_2 = e^{-\beta v} - 1$),

(2) przybliżenie orientacyjnej funkcji rozkładu przez

$$f = C_N \exp(m \cos^2\theta).$$

Przybliżenie (1) pozwala obliczyć funkcje $R_i(\theta^{12})$ występujące w (4.11). Ze względu na obecność v_{attr} nie mają one tak prostej postaci jak w przypadku tylko twardych oddziaływań (por. r.(4.1))

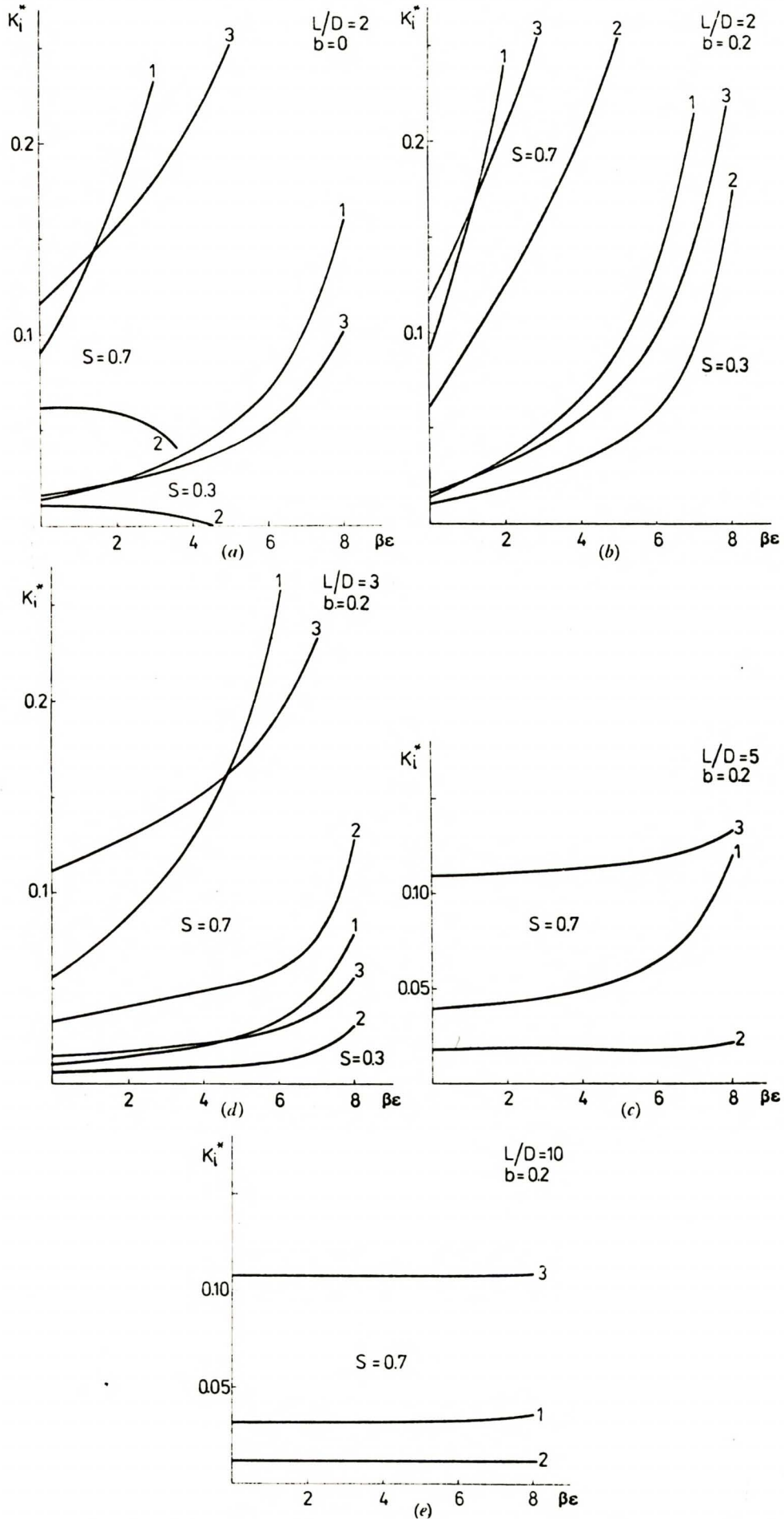
i nie można ich policzyć analitycznie. Z powyższych założeń wynika, że K_i^{\times} są funkcjami czterech bezwymiarowych parametrów: $\beta\varepsilon = \varepsilon/\kappa_B T$, L/D , b oraz S . Zależność od trzech pierwszych parametrów jest poprzez potencjał v , natomiast od S - poprzez funkcję f (m jest jednoznacznie wyznaczone przez S). Dzięki niskogęstościowemu przybliżeniu na C_2 , K_i^{\times} nie zależą jawnie od ϱ . Pozwala to badać zależność K_i^{\times} od T i S jako niezależnych parametrów stanu.

4.2.1. Metody numeryczne. Wyniki

Obliczenia przeprowadziłem w oparciu o wyrażenie (4.11) dla różnych wartości parametrów $\beta\varepsilon$, L/D , b oraz S . Jak widać z (4.11) wymagało to liczenia całek sześciokrotnych. Przedstawiony sposób całkowania był wygodny z tego względu, że pozwalał stabilizować funkcje $\bar{A}(\theta^{12})$, $A_{-}^i(\theta^{12})$, $\tilde{A}^i(\theta^{12})$ ($i=1,2,3$) dla różnych wartości S i używać ich następnie do całkowania z funkcjami $R_i(\theta^{12})$ przy zmieniających się pozostałych trzech parametrach. Obliczenie funkcji $R_i(\theta^{12})$ sprowadzało się, po pewnych przekształceniach, do liczenia całek trzykrotnych po objętości wykluczonej, a właściwie ze względu na symetrię (por. Rys. 10), po $1/8$ tego obszaru. Obszar ten został zapisany we współrzędnych sferycznych [30] z rozbiciem na kilka przedziałów całkowania, co zwiększało dokładność obliczeń. Całki były liczone metodą Gaussa, a uzyskane liczby nie zmieniały się przy zwiększaniu liczby punktów w procedurze całkowania na co najmniej trzech pierwszych miejscach znaczących.

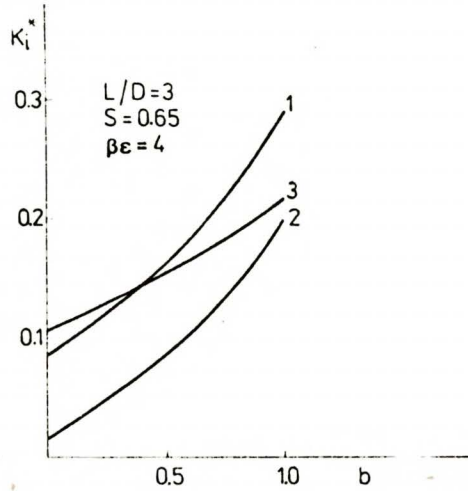
Wyniki

Obliczenia zostały wykonane dla S zmieniającego się od 0.3 do 0.5 co 0.05 oraz od 0.5 do 0.7 co 0.1, $\beta\varepsilon$ zmieniającego się co 1 od 0 do 8, L/D wynoszącego: 1.9, 2., 2.2, 2.5, 2.8, 3., 3.2, 4., 5., 10. oraz $b = 0$ i $b = 0.2$. Wyniki zebrane w formie tabel zawierających $K_i^{\#}$, $\bar{K}^{\#}$, $\Delta K_i/\bar{K}$ ($i=1,2,3$) oraz stosunki K_2/K_1 i K_3/K_1 jako funkcje S i $\beta\varepsilon$ przy ustalonych wartościach L/D oraz b są zdeponowane w British Library (patrz Appendix w [33]). Dla ilustracji przedstawiono graficznie zależność $K_i^{\#}$ od poszczególnych zmiennych. Na Rys. 13a-e pokazana jest zależność $K_i^{\#}$ od $\beta\varepsilon$ przy ustalonych pozostałych parametrach. We wszystkich przypadkach stałe $K_1^{\#}$ i $K_3^{\#}$ są rosnącymi funkcjami $\beta\varepsilon$. Dla wysokich temperatur spełniona jest relacja $K_2^{\#} < K_1^{\#} < K_3^{\#}$ (zgodna z większością wyników eksperymentalnych), która dla niższych temperatur zmienia się na relację $K_2^{\#} < K_3^{\#} < K_1^{\#}$. Zależność $K_2^{\#}$ od $\beta\varepsilon$ zmienia się od malejącej dla $b=0$ (Rys. 13a) do rosnącej dla $b=0.2$ (Rys. 13b-e). Eksperymentalnie stwierdzono, że we wszystkich znanych przypadkach K_2 jak również K_1 i K_3 są malejącymi funkcjami temperatury. Na podstawie danych eksperymentalnych de Jeu, Leenhoutsa i Dekkera [53-56] mogliśmy sprawdzić, że $K_2^{\#}$ również maleje z temperaturą. Można stąd wnioskować, że wartość $b=0.2$, dla której $K_2^{\#}$ rośnie z $\beta\varepsilon$ we wszystkich zbadanych przypadkach jest bardziej realistyczną wartością niż $b=0$, która prowadzi do ujemnych, a więc niefizycznych wartości $K_2^{\#}$ dla dostatecznie dużych $\beta\varepsilon$. Z przedstawionych wyników widać, że $K_2^{\#}$ jest najbardziej "czuła" na wprowadzenie do potencjału przyciągającego członu zależnego od wzajemnej orientacji cząsteczek.

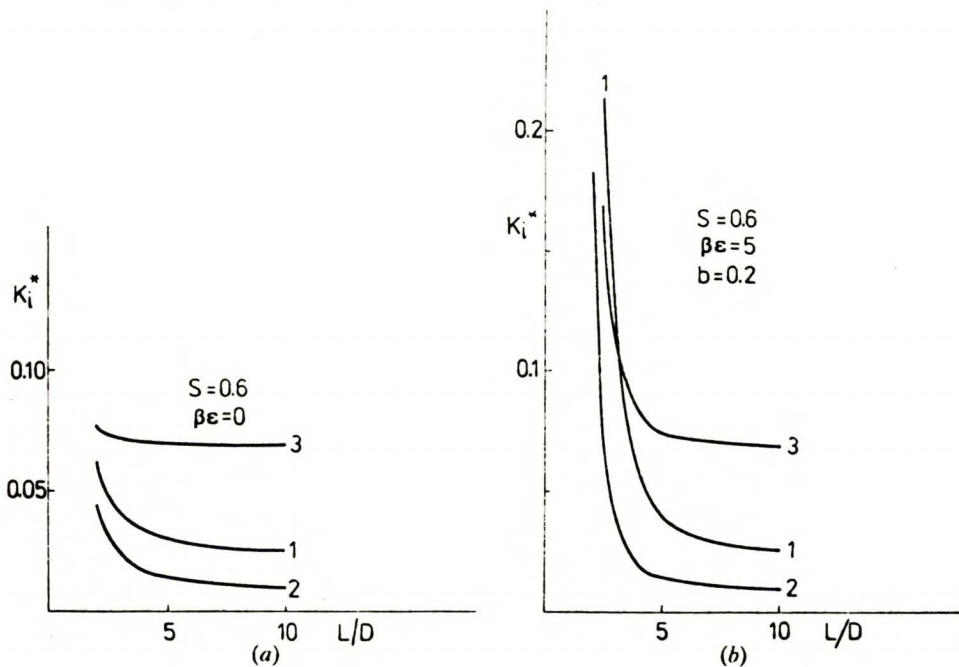


Rys. 13. Zredukowane stałe elastyczności K_i^* w funkcji $\beta\epsilon$ przy ustalonych wartościach L/D , S i b .

Rysunki 14 oraz 15 przedstawiają odpowiednio zależność K_i^{*H} od b oraz L/D przy ustalonych pozostałych parametrach. Podobnie jak w przypadku twardych sferocylindrów, stosunek K_1/K_2 dąży do 3 w granicy $L/D \rightarrow \infty$.



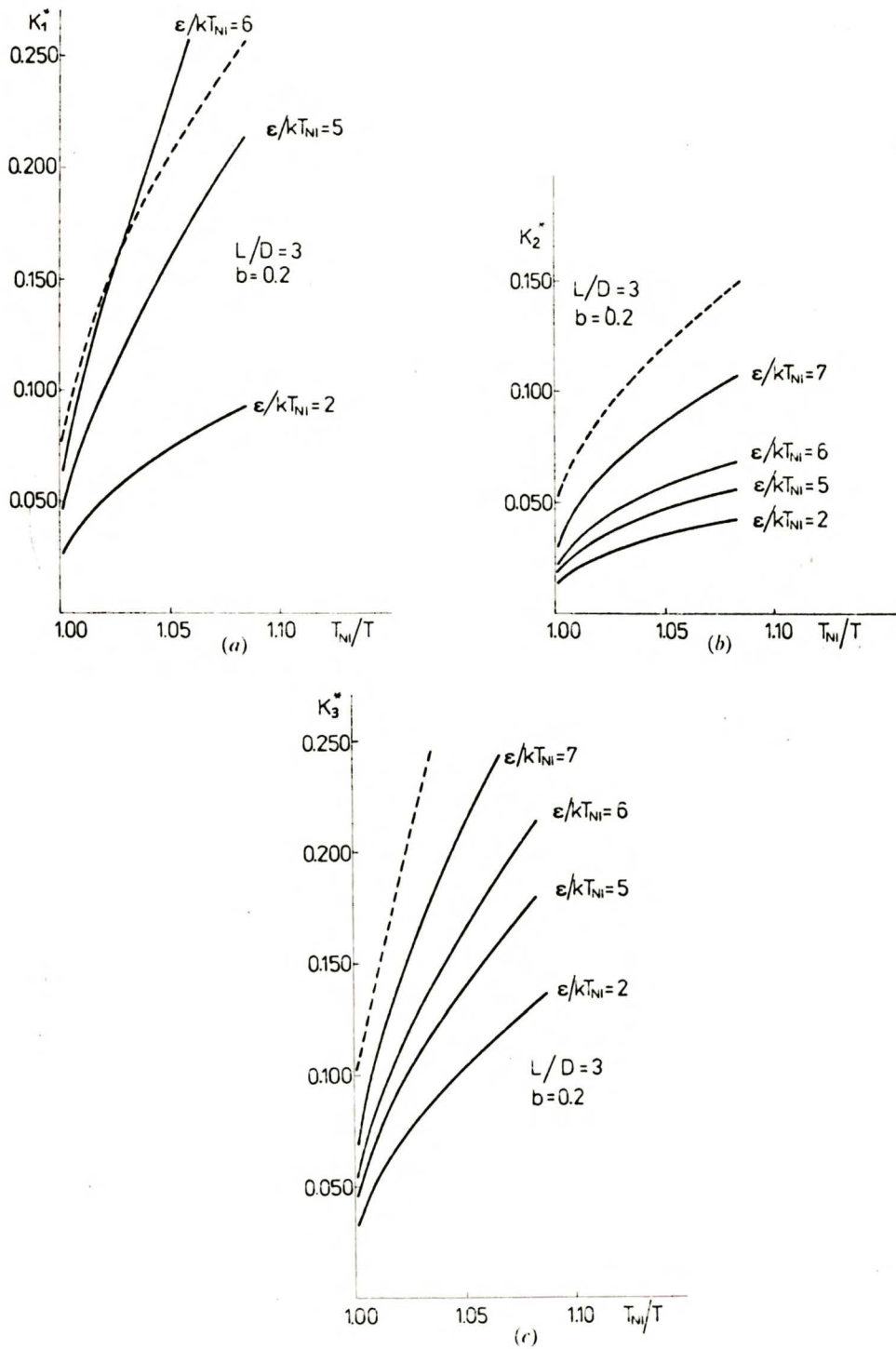
Rys. 14. Wpływ parametru b na K_i^{*H} przy ustalonych wartościach L/D , S i $\beta\epsilon$.



Rys. 15. Zredukowane stałe elastyczności K_i^{*H} w funkcji L/D przy ustalonych wartościach S , $\beta\epsilon$ i b .

4.2.2. Porównanie z doświadczeniem

Obliczone na podstawie teorii zredukowane stałe elastyczności $K_i^{\#}$ są funkcjami $\beta\varepsilon$ i S (przy ustalonych b i L/D), podczas gdy dane eksperymentalne dostarczają zależności K_i od temperatury przy ustalonym ciśnieniu. W tej sytuacji porównywane były dwie funkcje temperatury [33]: $(K_i^{\#})_{\text{teor}}(\varepsilon/k_B T, S_{\text{exp}}(T))$ oraz $(K_i^{\#})_{\text{exp}}(T) = (K_i)_{\text{exp}}(T) / (k_B T \rho_{\text{exp}}^2(T) (DL^4)_{\text{exp}})$, gdzie indeks "teor" odnosi się do wielkości otrzymanych na podstawie teorii, a indeks "exp" - na podstawie doświadczenia. Porównanie opierało się na danych eksperymentalnych [53-56], które obejmowały temperaturową zależność zarówno stałych elastyczności jak również gęstości i parametru uporządkowania, a także rozmiary cząsteczek. Na Rys. 16 przedstawiono przebieg krzywych teoretycznych (linia ciągła) oraz eksperymentalnych (linia przerywana) dla substancji, której pełna nazwa brzmi: ester anisylideno-p-aminofenyłowy kwasu kapronowego. Substancja ta charakteryzuje się temperaturą przejścia nematyk-faza izotropowa $T_{NI}=376.35$ K oraz stosunkiem $L/D=3.0$. Krzywe teoretyczne zostały wykreślone dla wartości stosunku $\varepsilon/k_B T_{NI}$ zmieniających się od 2 do 7 i dla $b=0.2$. Kształt krzywych teoretycznych i eksperymentalnych jest na ogół do siebie zbliżony, przy czym najlepszą zgodność jest osiągnięta dla wartości $\varepsilon/k_B T_{NI}$ pomiędzy 6 i 7. Porównanie z doświadczeniem wykazuje również, że warunek $b \neq 0$ jest istotny dla prawidłowego odtworzenia zależności $K_2^{\#}$ od temperatury. Wprawdzie przy $b=0$, dla małych wartości $\varepsilon/k_B T_{NI}$ otrzymuje się jakościowo poprawną zależność, tzn. wzrost $K_2^{\#}$ z T_{NI}/T , to jednak wartości $K_2^{\#}$ są wówczas zbyt małe. Natomiast wzrost $\varepsilon/k_B T_{NI}$ przy zachowaniu $b=0$ prowadzi zarówno do zbyt małych wartości $K_2^{\#}$ jak również, do niepoprawnej zależności temperaturowej.



Rys. 16. Teoretyczna (linia ciągła) i eksperymentalna (linia przerywana) zależność K_i^* od odwrotności temperatury dla estru anisylideno-p-aminofenylowego kwasu kapro nowego (APAPA5).

Odrębnym zagadnieniem jest, obserwowane doświadczalnie, zmniejszanie się stosunku K_3/K_1 wraz ze wzrostem długości cząsteczek w ramach serii homologicznej. Efekt ten bywa zazwyczaj tłumaczony wzrastającą z długością giętkością cząsteczek. Analiza wykresów przedstawionych na Rys. 13 wskazuje, że może on być spowodowany wzrostem energii przyciągania, tzn. ξ . Istotnie, stosunek K_3/K_1 jest, przy ustalonym L/D oraz S , malejącą funkcją $\beta\xi$. Dla małych $\beta\xi$ jest zawsze większy od jedności. Przy pewnej wartości $\beta\xi$, tym większej, im większe jest L/D , K_3/K_1 staje się równe jeden. Widać stąd, że jeżeli ξ byłoby dostatecznie szybko rosnącą funkcją L/D , to w efekcie można by otrzymać zmniejszanie się K_3/K_1 ze wzrostem L/D w serii homologicznej. Na korzyść tej tezy przemawia oszacowanie zależności $1/T_{NI}^* \equiv \xi/k_B T_{NI}$ od $R=L/D$, którego dokonałem w oparciu o dane eksperymentalne [56] dla serii homologicznej APAPAn (Tabela 3).

Tabela 3. Temperatura przejścia T_{NI} , L/D oraz ρ_{NI}^* dla serii homologicznej APAPAn.

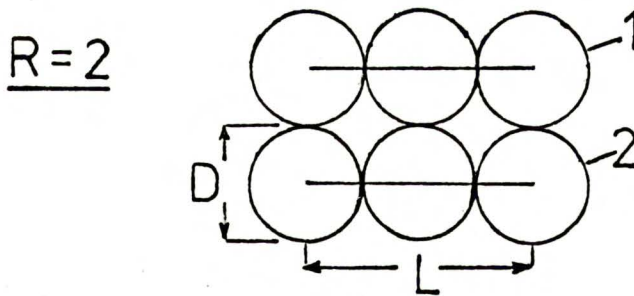
	T_{NI} ($^{\circ}C$)	L/D	ρ_{NI}^*
APAPA	111.0	2.23	0.621
APAPA2	110.6	2.42	0.628
APAPA3	112.8	2.61	0.633
APAPA4	100.0	2.80	0.646
APAPA5	103.2	2.99	0.650
APAPA6	97.1	3.19	0.658
APAPA7	98.8	3.38	0.661
APAPA8	93.7	3.57	0.668
APAPA9	96.5	3.77	0.672

Stosunek $R=L/D$ oraz $\rho_{NI}^{\#}$ ($\rho^{\#} \equiv LD^2\rho$) zostały obliczone dla cząsteczek o kształcie sferocylindrów przy założeniu wartości $D=4.84 \text{ \AA}$ dla wszystkich APAPAn. Wartość ta prowadzi do $R=3.0$ dla APAPA5 (patrz Rys. 16) i wydaje się dosyć rozsądną wielkością. Zależność ξ od R można oszacować zakładając, że każda cząsteczka składa się z połączonych sfer o średnicy D (Rys. 17), przy czym potencjał przyciągający pomiędzy dwiema sferami ma postać $v(r) = -\xi_0' (D/r)^6$. Biorąc pod uwagę tylko oddziaływanie najbliższych sąsiadów dochodzimy do związku

$$(4.24) \quad \xi(R) = \xi_0 (5R/4 + 1),$$

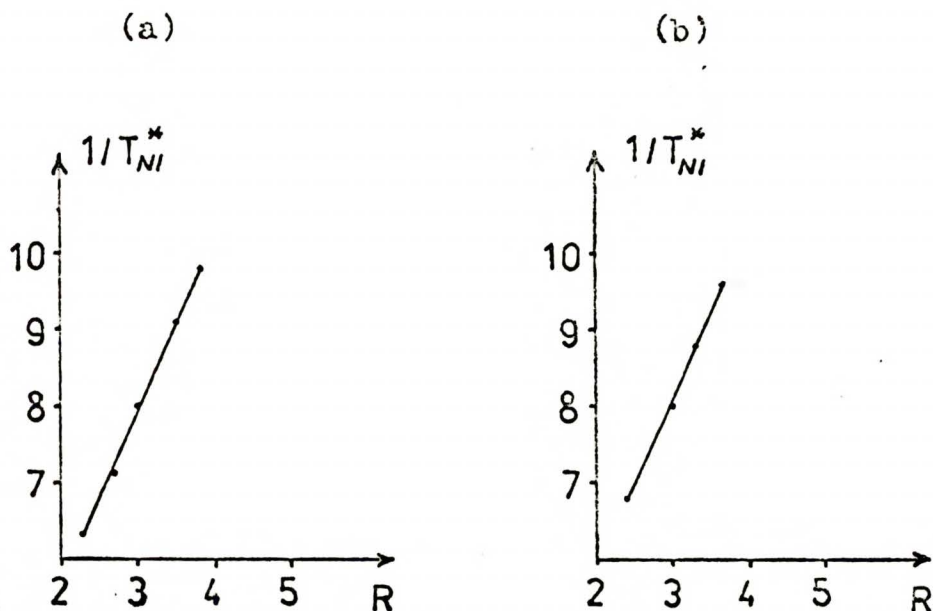
gdzie $\xi_0 \equiv \xi_0'/(1+b)$, skąd

$$(4.25) \quad 1/T_{NI}^{\#} = (\xi_0/k_B)(5R/4 + 1)/T_{NI}(R).$$



Rys. 17. Model cząsteczek składających się z połączonych sfer dla oszacowania zależności $\xi(R)$.

Funkcja $1/T_{NI}^{\#}(R)$ przedstawiona jest na Rys. 18, przy czym skala została tak dobrana, żeby $1/T_{NI}^{\#}$ dla $R=3$ wynosiło 8 (por. Rys.16), co daje $\xi_0/k_B = 634$. Jak widać $1/T_{NI}^{\#}$ jest rosnącą, prawie dokładnie liniową funkcją R . Wobec tego, $\beta\xi = (1/T_{NI}^{\#})(T_{NI}/T)$ rośnie z R przy ustalonym stosunku T_{NI}/T , co w zasadzie może prowadzić do malejącej zależności K_3/K_1 od R w serii homologicznej.



Rys. 18. Zależność $1/T_{NI}^*$ od $R=L/D$ w serii homologicznej:

a) dla APAPA(1,3,5,7,9) b) APAPA(2,4,6,8) .

4.3. Porównanie z innymi teoriami

Pierwszą mikroskopową teorię elastyczności ciekłych kryształów o symetrii jednoosiowej podał Oseen [5]. Wyprowadził on wyrażenie na gęstość energii elastycznej w języku stałych elastyczności zakładając, że siły międzycząsteczkowe są parami addytywne i krótkozasięgowe. Jest to podejście analogiczne do tego, które zastosował Cauchy w teorii elastyczności ciał stałych. W podobnym duchu utrzymane są prace Nehringa i Saupe [9,10], którzy dochodzą do podobnego wyrażenia na gęstość energii co Oseen podając jednocześnie wyrażenia mikroskopowe na stałe elastyczności:

$$(4.26) \quad K_{1,3} = \frac{1}{2} \rho^2 \left\{ \int [\partial^2 \psi / \partial (\Delta n_x)^2]_{\Delta \hat{n}=0} \begin{pmatrix} x^2 \\ z^2 \end{pmatrix} d\underline{r} + 2 \int (\partial \psi / \partial \Delta n_x)_{\Delta \hat{n}=0} xz d\underline{r} \right\},$$

$$\kappa_2 = \frac{1}{2} \rho^2 \int [\partial^2 \psi / \partial (\Delta n_x)^2]_{\Delta \hat{n}=0} y^2 d\underline{r} ,$$

przy czym górna linijka w pierwszym wzorze odnosi się do K_1 , a dolna - do K_3 . Funkcja $\rho\psi$ jest średnią energią oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy dwoma elementami objętości wokół punktów P i P' . Zakłada się, że zależy ona tylko od względnego położenia \underline{r} tych dwóch elementów objętości oraz od dwóch jednostkowych wektorów: \hat{n} i $\hat{n}' = \hat{n} + \Delta\hat{n}$, które określają uprzywilejowaną orientację cząsteczek odpowiednio w punkcie P i P' .

Całkowanie w (4.26) przebiega po objętości kuli, począwszy od minimalnej odległości (rzędu odległości pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami) do maksymalnej, powyżej której oddziaływania mogą być zaniedbane. Nehring i Saupe obliczają stałe elastyczności biorąc następującą postać funkcji ψ [10]

$$(4.27) \quad \psi(\underline{r}, \hat{n}, \hat{n}') = - (C^2/r^6) \left\{ 3(\hat{n} \cdot \underline{r})(\hat{n}' \cdot \underline{r})/r^2 - (\hat{n} \cdot \hat{n}') \right\}^2 ,$$

gdzie C jest stałą proporcjonalną do parametru uporządkowania. W wyniku otrzymują, że $K_1:K_2:K_3 = 5:11:5$, co jest rezultatem dość znacznie odbiegającym od wyników eksperymentalnych.

Dunmur i Miller [57] zauważyli, że pominięcie wkładu entropowego do energii swobodnej i założenie idealnego uporządkowania orientacyjnego cząsteczek ($S=1$) pozwala przyjąć, że ψ jest po prostu potencjałem oddziaływania dwucząsteczkowego, przy czym \hat{n} i \hat{n}' są wówczas wersorami osi długich cząsteczek, a \underline{r} - wektorem łączącym ich środki masy. Dunmur i Miller do obliczania stałych elastyczności używali potencjału wprowadzonego przez Berne, Pechukasa i Kushicka, który silnie sprzęga położenie i względną orientację oddziaływujących cząsteczek. Modeluje on oddziaływanie pomiędzy dwiema elipsoidami i ma postać

$$(4.28) \quad \psi(\underline{r}, \hat{n}, \hat{n}') = 4\varepsilon \left\{ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right\},$$

gdzie $\varepsilon \equiv \varepsilon_0 \left[1 - \chi^2 (\hat{n} \cdot \hat{n}')^2 \right]^{-1/2}$ oraz

$$\sigma \equiv \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[\frac{(\hat{e} \cdot \hat{n} + \hat{e} \cdot \hat{n}')^2}{1 + \chi(\hat{n} \cdot \hat{n}')} + \frac{(\hat{e} \cdot \hat{n} - \hat{e} \cdot \hat{n}')^2}{1 - \chi(\hat{n} \cdot \hat{n}')} \right] \right\}^{-1/2},$$

przy czym $\hat{e} \equiv \underline{r}/r$, natomiast $\chi \equiv (a^2 - 1)/(a^2 + 1)$ jest parametrem anizotropii. Wielkość a oznacza stosunek długości do szerokości elipsoidalnej cząsteczki. Zastosowanie takiego potencjału prowadzi jednak do ujemnych wartości stałej K_2 , w związku z czym autorzy ograniczają swoje rozważania jedynie do stałych K_1 i K_3 .

Na marginesie warto zauważyć, że wyrażenia (4.26), z funkcją ψ jako potencjałem dwucząsteczkowym, można w prosty sposób otrzymać z ogólnych wyrażen (3.55) zawierających funkcję C_2 oraz f . W tym celu wygodnie jest przepisać (3.55) w następującej formie

$$(4.29) \quad \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} k_B T \rho^2 \int (L_y f)^*(\hat{\Omega}^1) C_2(\underline{r}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) (L_y f)(\hat{\Omega}^2) \begin{pmatrix} x^2 \\ y^2 \\ z^2 \end{pmatrix} \cdot d\underline{r} d\hat{\Omega}^1 d\hat{\Omega}^2,$$

gdzie L_y jest y -kową składową operatora momentu pędu (patrz rozdz. 5). Przyjęcie na C_2 przybliżenia $C_2 \cong -\beta\psi$ prowadzi do równań (4.26). Istotnie, przenosząc w (4.29) operator L_y z obu funkcji f na $C_2 = -\beta\psi$ i wykorzystując niezmienniczość rotacyjną ψ (tzn. $(\underline{L}^1 + \underline{L}^2 - i\underline{r} \times \nabla_{\underline{r}}) \psi(\underline{r}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) = 0$) oraz fakt idealnego uporządkowania orientacyjnego cząsteczek ($\hat{r} = \frac{1}{2} \delta(\hat{\Omega} - \hat{n}^0) + \frac{1}{2} \delta(\hat{\Omega} + \hat{n}^0)$, gdzie \hat{n}^0 jest wersorem osi symetrii) otrzymujemy wyrażenia (4.26).

Priest [35] podał prosty związek pomiędzy $\Delta K_i/\bar{K} = K_i/\bar{K}-1$ ($i = 1,2,3$) i stosunkiem \bar{P}_4/\bar{P}_2 . Obliczenia wielkości Δ i Δ' (por. r.(3.63)) wykonał dla modelu twardych sferocylindrów. Zakładał on, że w przybliżeniu pola średniego energia swobodna ciekłego kryształu może być przedstawiona jako suma trzech członów: $\mathcal{F} = E - TS_r - TS_t$, gdzie $S_r = -k_B \bar{N} \int f(\hat{n}, \hat{\Omega}) \ln(4\pi f(\hat{n}, \hat{\Omega})) d\hat{\Omega}$ jest entropią rotacyjną, a $S_t = S - S_r$ - entropią translacyjną. Entropia rotacyjna nie daje wkładu do energii swobodnej deformacji. W przypadku oddziaływań twardych, jedyny wkład do energii swobodnej deformacji \mathcal{F}_d pochodzi od S_t , co w przybliżeniu pola średniego prowadzi do następującego wyrażenia

$$(4.30) \quad \mathcal{F}_d = \frac{1}{2} \rho^2 \int \left[-\Phi(\underline{r}^{12}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) \right] f(\hat{n}^1, \hat{\Omega}^1) \left[f(\hat{n}^2, \hat{\Omega}^2) - f(\hat{n}^1, \hat{\Omega}^2) \right] d\underline{r}^1 d\underline{r}^2 d\hat{\Omega}^1 d\hat{\Omega}^2,$$

gdzie $\hat{n}^1 \equiv \hat{n}(\underline{r}^1)$, $\hat{n}^2 \equiv \hat{n}(\underline{r}^2)$, przy czym $(-\Phi)$ jest funkcją skoku, równą 1, gdy cząsteczki zachodzą na siebie oraz zero - - w przeciwnym razie. W oparciu o (4.30) Priest wyprowadził wyrażenia na stałe elastyczności, które można otrzymać także z (4.29) podstawiając w miejsce C_2 funkcję Mayera Φ i przenosząc różniczkowanie jednej z funkcji f na Φ . Wykorzystanie niezmienniczości rotacyjnej Φ daje

$$(4.31) \quad L_y^1 \Phi(\underline{r}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) = (-L_y^2 + i(\underline{r} \times \nabla_{\underline{r}})_y) \Phi(\underline{r}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2).$$

Z kolei, różniczkowanie Φ po $\hat{\Omega}^2$ można przenieść na drugą funkcję f , a różniczkowanie Φ po \underline{r} - na funkcje x^2, y^2, z^2 . W ten sposób dostajemy wyrażenia, których używał Priest (choć w nieco innej formie, bo w postaci rozwinięć na harmoniki sferyczne). Są one równoważne (4.29) (z $C_2 = \Phi$), jeżeli Φ jest funk-

cją ciągłą. Natomiast w przypadku twardych cząsteczek, gdy $\bar{\Phi}$ jest nieciągła, nie musi wcale tak być. To prawdopodobnie jest przyczyną **nieco** odmiennego wyniku dla wielkości Δ i Δ' , które u Priesta wynoszą (por. r.(4.2)):

$$(4.32) \quad \Delta = \frac{2R^2 - 2}{7R^2 + 20},$$

$$\Delta' = \frac{\frac{27}{16} R^2 - \frac{9}{2}}{7R^2 + 20}.$$

Straley [58] wychodząc z identycznych założeń co Priest otrzymał wyrażenia analogiczne do (4.29) z funkcją $\bar{\Phi}$ zamiast C_2 . Obliczenia stałych elastyczności, które wykonał, ograniczały się do modelu twardych sferocylindrów z $L/D \rightarrow \infty$, przy czym na funkcję f brał postać $f=C_N \exp(m \cos^2 \theta)$ oraz przybliżone rozwiązanie równania Onsagera.

Z nowszych osiągnięć, oprócz artykułu Dunmur i Miller, należy wymienić pracę Ruijgroka i Sokalskiego [59]. Do obliczania stałych elastyczności wykorzystywali oni równanie (4.29) z $C_2 = \bar{\Phi}$ biorąc za f funkcję spełniającą równanie (4.15). Na potencjał dwucząsteczkowy wybrali tzw. potencjał Cornera

$$(4.33) \quad \psi(\underline{r}, \hat{\Omega}^1, \hat{\Omega}^2) = 4\varepsilon \left[(\sigma/r)^m - (\sigma/r)^n \right],$$

gdzie parametr ε jest wielkością stałą, natomiast $\sigma \equiv \sigma_0 + \sigma_1 \left[(\hat{\Omega}^1 \cdot \underline{r}/r)^2 + (\hat{\Omega}^2 \cdot \underline{r}/r)^2 \right] - \sigma_2 (\hat{\Omega}^1 \cdot \hat{\Omega}^2)^2$, przy czym $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ są ustalonymi parametrami. Na m i n zostały wybrane wartości $m=15$ oraz $n=7$. W wyniku obliczeń Ruijgrok i Sokalski otrzymali stałe elastyczności jako funkcje zredukowanej temperatury $T^{\times} = k_B T / \varepsilon$ oraz 4 parametrów: $\varepsilon, \sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$, przy czym zależność od tych parametrów jest zależnością algebraiczną. Przy odpowiednim doborze parametrów otrzymuje się dobrą zgodność z doświadczeniem.

5. STAŁE ELASTYCZNOŚCI NEMATYKA W UJĘCIU TEORII FLUKTUACJI

W rozdziale trzecim zostały wyprowadzone wyrażenia mikroskopowe na stałe elastyczności nematyka w oparciu o rozwinięcie funkcjonału całkowitej energii swobodnej \mathcal{F} układu w szereg gradientów jednocząsteczkowej funkcji rozkładu ρ_1 . Zawierają one funkcję korelacyjną Ornsteina-Zernike C_2 (por. r.(3.55)). Do odmiennych wyrażen dla stałych K_1, K_2, K_3 , bo zawierających w naturalny sposób funkcję $U(1,2) \equiv \rho_2(1,2) - \rho_1(1)\rho_1(2)$, prowadzi rozważenie fluktuacji hydrodynamicznych lokalnej osi nematycznej [60-62]. Powstaje więc sytuacja podobna w swym formalnym aspekcie do tej, która występuje w statystycznej teorii napięcia powierzchniowego, gdzie również mamy do czynienia z dwoma różnymi wyrażeniami mikroskopowymi, równoważność których została udowodniona [63]. W niniejszym rozdziale zostanie wykazane, że wyrażenia na stałe elastyczności, do których prowadzą oba podejścia są równoważne.

5.1. Fluktuacje lokalnej osi symetrii

Rozważamy próbkę substancji nematycznej umieszczonej w jednorodnym polu magnetycznym $\underline{H} = (0,0,H)$, dla której średni wersor osi symetrii, \hat{n}^0 , jest równoległy do \underline{H} . Wielkością podlegającą fluktuacjom jest wersor lokalnej osi symetrii $\hat{n}(\underline{r})$, przy czym te fluktuacje, o których zakładamy, że są małe, opisane są przez składowe $n_x(\underline{r})$ i $n_y(\underline{r})$. Całkowita energia swobodna próbki wynosi [1]

$$(5.1) \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_d + \mathcal{F}_m ,$$

gãzie \mathcal{F}_0 nie zależy od n_x i n_y , natomiast część związana z deformacją, \mathcal{F}_d , oraz część pochodząca od pola magnetycznego, \mathcal{F}_m , z dokładnością do wyrazów kwadratowych w n_x i n_y dane są przez

$$(5.2) \quad \mathcal{F}_d = \frac{1}{2} \int_V \left\{ K_1 (\partial n_x / \partial x + \partial n_y / \partial y)^2 + K_2 (\partial n_x / \partial y - \partial n_y / \partial x)^2 + K_3 [(\partial n_x / \partial z)^2 + (\partial n_y / \partial z)^2] \right\} d\underline{r} ,$$

$$(5.3) \quad \mathcal{F}_m = \frac{1}{2} \int_V \chi_a H^2 (n_x^2 + n_y^2) d\underline{r} .$$

Wprowadzając transformatę Fouriera składowych n_x i n_y (por. def.(3.34)) otrzymujemy dla \mathcal{F} następujące wyrażenie

$$(5.4) \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{1}{2} V^{-1} \sum_{\underline{q}} \left\{ K_1 |n_x(\underline{q})q_x + n_y(\underline{q})q_y|^2 + K_2 |n_x(\underline{q})q_y - n_y(\underline{q})q_x|^2 + (K_3 q_z^2 + \chi_a H^2) [|n_x(\underline{q})|^2 + |n_y(\underline{q})|^2] \right\} .$$

Formę kwadratową (5.4) można zdiagonalizować wprowadzając dla każdego wektora falowego \underline{q} układ wsp., obrócony wokół osi z w stosunku do wyjściowego tak, że $\underline{q} = (q_{\perp}, 0, q_{\parallel})$. W tym nowym układzie wsp. $\hat{n}(\underline{q})$ ma składowe $n_j(\underline{q})$ ($j=1,2$) i \mathcal{F} przybiera teraz prostą postać

$$(5.5) \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{1}{2} V^{-1} \sum_{\underline{q}} \sum_{j=1,2} |n_j(\underline{q})|^2 (K_j q_{\perp}^2 + K_3 q_{\parallel}^2 + \chi_a H^2) .$$

Prawdopodobieństwo wystąpienia fluktuacji $\hat{n}(\underline{q})$ jest proporcjonalne do $\exp(-\beta \mathcal{F})$ [1,15], co ze względu na (5.5) prowadzi do wyrażenia na średnią z $|n_j(\underline{q})|^2$

$$(5.6) \quad \langle |n_j(\underline{q})|^2 \rangle = (V k_B T) / (K_j q_{\perp}^2 + K_3 q_{\parallel}^2 + \chi_a H^2) ,$$

przy czym $\langle n_i(\underline{q})n_j(-\underline{q}') \rangle = \langle |n_i(\underline{q})|^2 \rangle \delta_{ij} \delta_{\underline{q}\underline{q}'}$ ($i, j=1, 2$).

Ponieważ $\hat{n}(\underline{q})$ i $\hat{n}(\underline{q}')$ dla różnych wektorów falowych nie są skorelowane, więc

$$(5.7) \quad \langle n_x(\underline{r}^1)n_x(\underline{r}^2) \rangle = V^{-2} \sum_{\underline{q}} \langle |n_x(\underline{q})|^2 \rangle \exp(-i\underline{q} \cdot \underline{r}),$$

gdzie $\underline{r} \equiv \underline{r}^2 - \underline{r}^1$. Wyrażenie (5.7) można łatwo policzyć w przybliżeniu jednej stałej ($K_1=K_2=K_3=K$), bo wówczas

$$(5.8) \quad \langle n_x(\underline{r}^1)n_x(\underline{r}^2) \rangle = \langle n_y(\underline{r}^1)n_y(\underline{r}^2) \rangle = V^{-1} \sum_{\underline{q}} \exp(-i\underline{q} \cdot \underline{r}) \cdot \frac{k_B T}{K(q^2 + \xi^{-2})} = (2\pi)^{-3} k_B T K^{-1} \int d\underline{q} (q^2 + \xi^{-2})^{-1} \exp(-i\underline{q} \cdot \underline{r}) = \frac{k_B T}{4\pi K} \frac{1}{r} \exp(-r/\xi),$$

przy czym $\sum_{\underline{q}}$ została zastąpiona przez $(2\pi)^{-3} V \int d\underline{q}$. Równość (5.8) jest słuszna tylko w granicy $r \gg a$ (a - charakterystyczny rozmiar molekularny). Wielkość ξ jest długością koherencji magnetycznej (por. r. (2.30)). W granicy zerowego pola magnetycznego korelacje $\langle n_x n_x \rangle$ zanikają wolno z odległością, jak $1/r$. Taki typ zaniku korelacji jest charakterystyczny dla układów, w których:

- fazę uporządkowaną określa uprzywilejowana oś, przy czym kierunek tej osi jest dowolny,
- oddziaływania są krótkiego zasięgu.

5.2. Związek stałych elastyczności z funkcją $U(1,2)$

Funkcję korelacyjną $\langle n_i(\underline{r})n_j(\underline{r}') \rangle$ można w naturalny sposób powiązać z dwucząsteczkową funkcją $U(1,2) = \rho_2(1,2) - \rho_1(1)\rho_1(2)$ [60-62] podając mikroskopową interpretację fluktuujących składowych wersora lokalnej osi symetrii. Nematyk może być scharakteryzowany przez parametr uporządkowania $R_{ij}(\underline{r})$ określony jako symetryczny, bezśladowy tensor, którego średnia równowagowa w niezdeformowanej, ale zorientowanej próbce dana jest przez

$$(5.9) \quad \langle R_{ij}(\underline{r}) \rangle = S(n_i^0 n_j^0 - \frac{1}{3} \delta_{ij}) .$$

Mikroskopową definicję tensora $R_{ij}(\underline{r})$ podaje Lubensky [64] wiążąc go z momentem bezwładności cząsteczek

$$(5.10) \quad R_{ij}(\underline{r}) \equiv \sum_{\alpha=1}^N (\Omega_i^\alpha \Omega_j^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \delta(\underline{r} - \underline{r}^\alpha) ,$$

gdzie $R_{ij}(\underline{r})$ należy rozumieć jako lokalną zmienną dynamiczną, a więc funkcję położenia i orientacji wszystkich N cząsteczek. Nietrudno sprawdzić, że definicja (5.10) rzeczywiście prowadzi do związku (5.9). Następnie definiuje się fluktuujące składowe wersora lokalnej osi symetrii

$$(5.11) \quad n_i(\underline{r}) \equiv (\delta_{ik} - n_i^0 n_k^0) R_{kl}(\underline{r}) n_l^0 / (\rho S) .$$

Z definicji $n_i(\underline{r})$ oraz (5.10) wynika, że $\langle n_i(\underline{r}) \rangle = 0$. W układzie wsp., w którym \hat{n}^0 jest skierowany wzdłuż osi z mamy

$$(5.12) \quad n_i(\underline{r}) = R_{i3}(\underline{r}) / (\rho S) \quad (i=1,2) .$$

W oparciu o (5.10) i (5.12) można policzyć średnie równowagowe $\chi_{n_i n_j}(\underline{r} - \underline{r}') \equiv \beta \langle n_i(\underline{r}) n_j(\underline{r}') \rangle$. Licząc te średnie w wielkim zespole kanonicznym dochodzimy do następujących wyrażień:

$$(5.13) \quad \chi_{n_i n_j}(\underline{r}) = \frac{\beta}{(\rho S)^2} \int \mathfrak{S}(\underline{r}, \hat{\Omega}, \hat{\Omega}') \Omega_i \Omega_j \Omega'_i \Omega'_j d\hat{\Omega} d\hat{\Omega}' ,$$

gdzie $\mathfrak{S}(1,2) = U(1,2) + \rho_1(1) \delta(1,2)$. Z (5.6) wynika postać transformaty Fouriera funkcji $\chi_{n_1 n_1}$ i $\chi_{n_2 n_2}$ dla małych wektorów falowych \underline{q}

$$(5.14) \quad \chi_{n_1 n_1}(\underline{q}) = (K_1 q_{\perp}^2 + K_3 q_{\parallel}^2 + \chi_a H^2)^{-1} ,$$

$$\chi_{n_2 n_2}(\underline{q}) = (K_2 q_{\perp}^2 + K_3 q_{\parallel}^2 + \chi_a H^2)^{-1} ,$$

przy czym \underline{q} leży w płaszczyźnie xz. Porównanie (5.13) i (5.14) prowadzi do wyrażień mikroskopowych na stałe elastyczności [60, 61]. W nieobecności pola magnetycznego ($H=0$) mają one postać:

$$(5.15) \quad 1/K_1 = \frac{\beta}{(\rho S)^2} \lim_{q_{\perp} \rightarrow 0} \lim_{q_{\parallel} \rightarrow 0} q_{\perp}^2 \langle \Omega_1 \Omega_3 | U(\underline{q}) | \Omega_1 \Omega_3 \rangle ,$$

$$1/K_2 = \frac{\beta}{(\rho S)^2} \lim_{q_{\perp} \rightarrow 0} \lim_{q_{\parallel} \rightarrow 0} q_{\perp}^2 \langle \Omega_2 \Omega_3 | U(\underline{q}) | \Omega_2 \Omega_3 \rangle ,$$

$$1/K_3 = \frac{\beta}{(\rho S)^2} \lim_{q_{\parallel} \rightarrow 0} \lim_{q_{\perp} \rightarrow 0} q_{\parallel}^2 \langle \Omega_1 \Omega_3 | U(\underline{q}) | \Omega_1 \Omega_3 \rangle ,$$

gdzie $\langle \Omega_i \Omega_j | U(\underline{q}) | \Omega_i \Omega_j \rangle \equiv \int U(\underline{q}, \hat{\Omega}, \hat{\Omega}') \Omega_i \Omega_j \Omega'_i \Omega'_j d\hat{\Omega} d\hat{\Omega}'$. W dalszym ciągu, dla prostoty zapisu pomijana będzie zależność od zmiennej orientacyjnej, tzn. dowolna funkcja dwucząsteczkowa $X(1,2) = X(\underline{r}^1, \hat{\Omega}^1, \underline{r}^2, \hat{\Omega}^2)$ będzie zapisywana jako $X(1,2) = X(\underline{r}^1, \underline{r}^2)$.

Przy tej notacji $X(\underline{r}^1, \underline{r}^2)$ należy rozumieć jako operator, który może działać na dowolną jednocząsteczkową funkcję zmiennej $\hat{\Omega}$, tj. dla funkcji $\psi(\hat{\Omega})$ oraz $\varphi(\hat{\Omega})$ mamy:

$$(5.16) \quad X(\underline{r}^1, \underline{r}^2)|\psi\rangle(\hat{\Omega}^1) \equiv \int X(\underline{r}^1, \hat{\Omega}^1, \underline{r}^2, \hat{\Omega}^2) \psi(\hat{\Omega}^2) d\hat{\Omega}^2,$$

$$\langle\varphi|X(\underline{r}^1, \underline{r}^2)|\psi\rangle \equiv \int X(\underline{r}^1, \hat{\Omega}^1, \underline{r}^2, \hat{\Omega}^2) \varphi^*(\hat{\Omega}^1) \psi(\hat{\Omega}^2) d\hat{\Omega}^1 d\hat{\Omega}^2.$$

5.3. Równanie Lovetta. Dowód równoważności

Do wykazania, że z wyrażen (5.15) można otrzymać wyrażenia (3.55) potrzebne jest równanie wiążące potencjał zewnętrzny V_{ext} z jednocząsteczkową funkcją rozkładu ρ_1 oraz funkcją Ornsteina-Zernike C_2 . Takie równanie dla cząsteczek posiadających tylko translacyjne stopnie swobody wyprowadził Lovett [36,37]

$$(5.17) \quad \underline{\nabla} \ln \rho_1(\underline{r}) + \beta \underline{\nabla} V_{\text{ext}}(\underline{r}) = \int C_2(\underline{r}, \underline{r}') \underline{\nabla}' \rho_1(\underline{r}') d\underline{r}'.$$

Równanie to wynika z faktu, że w wielkim zespole kanonicznym istnieje wzajemnie jednoznaczna zależność funkcjonalna pomiędzy równowagową ρ_1 i funkcją $(\mu - V_{\text{ext}})$, oraz z jednorodności przestrzeni. W granicy $V_{\text{ext}} \rightarrow 0$ dostajemy równanie wiążące ρ_1 i C_2 . Równanie analogiczne do (5.17) można wyprowadzić również w przypadku cząsteczek posiadających orientacyjne stopnie swobody, wykorzystując z kolei izotropowość przestrzeni [38,39]. W jednorodnym nematyku ρ_1 nie zależy od \underline{r} , a więc gradient przestrzenny trzeba zastąpić różniczkowaniem po zmiennej orientacyjnej, co daje

$$(5.18) \quad \underline{L}|\ln \rho_1\rangle + \beta \underline{L}|V_{\text{ext}}\rangle = \int C_2(\underline{r}) \underline{L}|\rho_1\rangle d\underline{r},$$

gdzie $\underline{L} = (L_x, L_y, L_z)$ jest operatorem momentu pędu:

$$L_x = i(\sin\varphi \partial/\partial\theta + \operatorname{ctg}\theta \cos\varphi \partial/\partial\varphi) ,$$

$$L_y = i(-\cos\varphi \partial/\partial\theta + \operatorname{ctg}\theta \sin\varphi \partial/\partial\varphi) ,$$

$$L_z = -i \partial/\partial\varphi .$$

W granicy $V_{\text{ext}} \rightarrow 0$ i przy założeniu na C_2 niezmienniczości rotacyjnej dochodzimy do równania, które było już używane w rozdziale 4

$$(5.19) \quad |\ln\rho_1\rangle = \int C_2(\underline{r}) |\rho_1\rangle d\underline{r} + \text{const} .$$

Równanie (5.18) można przepisać używając funkcji $\zeta^{-1}(1,2) = \delta(1,2)/\rho_1(1) - C_2(1,2)$

$$(5.20) \quad \beta \underline{L} |V_{\text{ext}}\rangle = - \int \zeta^{-1}(\underline{r}) \underline{L} |\rho_1\rangle d\underline{r} = - \zeta^{-1}(\underline{q}=0) \underline{L} |\rho_1\rangle .$$

Mając równanie Lovetta dla fazy nematycznej możemy przystąpić do wykazania równoważności wyrażeń (5.15) i (3.55) [65] .

Dla ustalenie uwagi zostanie to zrobione dla stałej K_1 . W przypadku $H \neq 0$ możemy zapisać K_1 w nieco innej postaci niż w (5.15), mianowicie

$$(5.21) \quad K_1 = - \frac{1}{2} \chi_a^2 \lim_{H \rightarrow 0} H^4 (\partial^2/\partial q_1^2)_0 \chi_{n_1 n_1}(\underline{q}) = - \frac{1}{2} \beta (\chi_a/\rho_s)^2 .$$

$$\cdot \lim_{H \rightarrow 0} H^4 (\partial^2/\partial q_1^2)_0 \langle \Omega_1 \Omega_3 | \zeta_H(\underline{q}) | \Omega_1 \Omega_3 \rangle ,$$

gdzie ζ_H oznacza funkcję ζ w obecności pola \underline{H} , a $(\partial^2/\partial q_1^2)_0$ - pochodną w $q=0$. Ponieważ nematyki są substancjami diamagnetycznymi, potencjał oddziaływania cząsteczek z polem \underline{H} ma postać

$$(5.22) \quad v_{\text{ext}}^H(\hat{\Omega}) = -\frac{1}{2}(A_{\parallel} - A_{\perp})(\underline{H} \cdot \hat{\Omega})^2 - \frac{1}{2} A_{\perp} H^2,$$

gdzie A_{\parallel} i A_{\perp} są odpowiednio podłużną i poprzeczną polaryzowalnością magnetyczną cząsteczki. Ze względu na (5.22) możemy przepisać (5.21) jak następuje

$$(5.23) \quad K_1 = -\frac{1}{2} \beta (\chi_a / \rho S A_a)^2 \lim_{H \rightarrow 0} (\partial^2 / \partial q_{\perp}^2)_0 \langle L_y v_{\text{ext}}^H | \zeta_H(\underline{q}) | L_y v_{\text{ext}}^H \rangle,$$

przy czym $A_a \equiv A_{\parallel} - A_{\perp}$. Jeżeli założymy, że sprzężenia magnetyczne pomiędzy cząsteczkami są małe, wówczas możemy napisać [1]

$$(5.24) \quad \chi_a = \rho S A_a.$$

Wykorzystując (5.24) oraz (5.20) dostajemy

$$(5.25) \quad K_1 = -\frac{1}{2} \beta^{-1} \lim_{H \rightarrow 0} (\partial^2 / \partial q_{\perp}^2)_0 \cdot \langle L_y \rho_1^H | \zeta_H^{-1}(q=0) \zeta_H(q) \zeta_H^{-1}(q=0) | L_y \rho_1^H \rangle.$$

Różniczkując dwukrotnie po q_{\perp} tożsamość $\zeta_H(q) \zeta_H^{-1}(q) = 1$ i wykorzystując fakt, że pierwsza pochodna po q_{\perp} w $q = 0$ daje zero zarówno dla ζ_H jak i ζ_H^{-1} , otrzymujemy związek

$$(5.26) \quad \zeta_H^{-1}(q=0) (\partial^2 / \partial q_{\perp}^2)_0 \zeta_H(q) \zeta_H^{-1}(q=0) = \\ = - (\partial^2 / \partial q_{\perp}^2)_0 \zeta_H^{-1}(q) = - \int x^2 c_2^H(\underline{r}) d\underline{r}.$$

Po wstawieniu (5.26) do (5.25) oraz przejściu z H do zera dostajemy ostatecznie wyrażenie

$$(5.27) \quad K_1 = \frac{1}{2} k_B T \int x^2 \langle L_y \rho_1 | C_2(\underline{r}) | L_y \rho_1 \rangle d\underline{r} ,$$

które jest identyczne z wyrażeniem (3.55) na K_1 (por. r.(4.29)), co kończy dowód. Oczywiście, w ten sam sposób postępujemy w przypadku stałych K_2 i K_3 . Wydaje się, że w zastosowaniach (5.27) jest bardziej użyteczne od wyrażenia (5.15). Z powodu krótkozasięgowości funkcji $C_2(1,2)$ łatwiej jest bowiem znaleźć na nią jakieś przybliżenie niż na funkcję $U(1,2)$ ($\zeta(1,2)$), której transformata Fouriera musi mieć osobliwość typu $1/q^2$, żeby mogła dać skończoną wartość stałych elastyczności.

6. STAŁE ELASTYCZNOŚCI W SMEKTYKU A

6.1. Fluktuacje położenia warstw smektycznych i lokalnej osi symetrii

W odróżnieniu od nematyków, kluczową wielkością występującą w opisie deformacji smektyków A jest funkcja $u(\underline{r})$ (patrz rozdz. 2) określająca przesunięcie warstw smektycznych z ich równowagowego położenia w kierunku osi symetrii (oś z). W zdeformowanym smektyku A lokalny wersor osi symetrii jest prostopadły w każdym punkcie do warstwy smektycznej. Wobec tego, dla długofalowych deformacji spełnione są warunki:

$$(6.1) \quad \begin{aligned} n_x &\cong -\partial u / \partial x, \\ n_y &\cong -\partial u / \partial y, \\ n_z &\cong 1. \end{aligned}$$

Przy pomocy $u(\underline{r})$ można zapisać gęstość energii swobodnej

$$(6.2) \quad F = F_0 + \frac{1}{2} \left\{ B(\partial u / \partial z)^2 + \chi_a H^2 [(\partial u / \partial x)^2 + (\partial u / \partial y)^2] + K_1 (\partial^2 u / \partial x^2 + \partial^2 u / \partial y^2)^2 \right\},$$

gdzie B jest ściśliwością warstw, K_1 - stałą elastyczności związaną z deformacją typu "rozpływ" (splay), a pole magnetyczne \underline{H} jest skierowane wzdłuż osi symetrii. Równanie (6.2) jest uproszczoną wersją wyrażenia (2.37), nie zawiera bowiem wyrazów z $\partial^2 u / \partial z^2$, które są zanedbywalne w porównaniu z wyrazem niższego rzędu: $B(\partial u / \partial z)^2$. Postępując podobnie jak w poprzednim rozdziale można zapisać zmianę całkowitej energii swobodnej spowodowaną deformacją w języku transformaty Fouriera funkcji $u(\underline{r})$

$$(6.3) \quad \Delta \mathcal{F} = v^{-1} \sum_{\underline{q}} F_{\underline{q}} ,$$

gdzie $F_{\underline{q}} = \frac{1}{2} (Bq_{\parallel}^2 + \chi_a H^2 q_{\perp}^2 + K_1 q_{\perp}^4) |u(\underline{q})|^2$, a stąd

$$(6.4) \quad \langle u(\underline{q}) u(-\underline{q}') \rangle = \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \cdot v k_B T / (Bq_{\parallel}^2 + \chi_a H^2 q_{\perp}^2 + K_1 q_{\perp}^4) .$$

Ze względu na (6.1) mamy również

$$(6.5) \quad \langle n_i(\underline{q}) n_j(-\underline{q}') \rangle = \delta_{\underline{q}\underline{q}'} \cdot q_i q_j \langle |u(\underline{q})|^2 \rangle , \quad (i, j=x, y) .$$

Charakterystycznymi długościami w smektyku A są: rozmiar próbki L , okres smektyczny d oraz dwie dodatkowe wielkości: głębokość wnikania $\lambda \equiv (K_1/B)^{1/2}$ i długość koherencji magnetycznej $\xi_1 \equiv (K_1/\chi_a H^2)^{1/2}$. Głębokość wnikania określa szybkość zaniku deformacji rozplywu (nazywanej też "ondulacyjną") narzuconej przez powierzchnię graniczną. Mając wyrażenie (6.4) możemy obliczyć średnią z kwadratu fluktuacji położenia warstw smektycznych

$$(6.6) \quad \langle u^2 \rangle = v^{-2} \sum_{\underline{q}} \langle |u(\underline{q})|^2 \rangle = (2\pi)^{-3} k_B T \int_{-q_0}^{q_0} dq_{\parallel} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} 2\pi q_{\perp} dq_{\perp} \cdot (Bq_{\parallel}^2 + \chi_a H^2 q_{\perp}^2 + K_1 q_{\perp}^4)^{-1} ,$$

przy czym $\sum_{\underline{q}}$ została zastąpiona przez $v(2\pi)^{-3} \int d\underline{q}$. Wektory falowe q_0 , q_{\max} oraz q_{\min} określają górną i dolną granicę obcięcia. Przyjmujemy, że $q_0 = 2\pi/d$ oraz $q_{\min} = 2\pi/L$. Obliczenie całki (6.6) prowadzi do następującego wyniku [66]

$$(6.7) \quad \langle u^2 \rangle = (\lambda k_B T / 4\pi K_1) \ln(Lq_{\max} / 2\pi) \quad \text{dla } \xi_1^{-1} = 0 ,$$

$$(6.8) \quad \langle u^2 \rangle = (\lambda k_B T / 4\pi K_1) \left[\operatorname{arsh}(\xi_1 q_{\max}) - \operatorname{arsh}(\xi_1 q_{\min}) \right]$$

dla $\xi_1^{-1} \neq 0$.

A zatem, w zerowym polu magnetycznym ($\xi_1^{-1} = 0$) nieskończony, trójwymiarowy smektyk A nie może mieć prawdziwego, długozasięgowego uporządkowania środków ciężkości cząsteczek. Natomiast w obecności pola magnetycznego istnieje granica przy $L \rightarrow \infty$ i wynosi $\lim_{L \rightarrow \infty} \langle u^2 \rangle = (\lambda k_B T / 4\pi K_1) \operatorname{arsh}(\xi_1 q_{\max})$.

6.2. Czynniki struktury w smektyku A

W procesie rozpraszania promieni X natężenie promieniowania jest proporcjonalne do czynnika struktury $S(\underline{k})$ zdefiniowanego następująco

$$(6.9) \quad S(\underline{k}) \equiv \left\langle \sum_j \exp[i\underline{k} \cdot (\underline{R}_j - \underline{R}_0)] \right\rangle ,$$

gdzie $\underline{R}_j - \underline{R}_0$ oznacza położenie j-tej cząsteczki względem wybranej cząsteczki "zerowej". Położenie j-tej cząsteczki w warstwie o numerze n można przedstawić jako

$$(6.10) \quad \underline{R}_j = \underline{\eta} + \{nd + u_n(\underline{\eta})\} \cdot \hat{z} ,$$

gdzie $\underline{\eta}$ jest wektorem leżącym w płaszczyźnie xy, $u_n(\underline{\eta})$ określa odchylenie n-tej płaszczyzny w punkcie $\underline{\eta}$, a \hat{z} jest wersorem osi z. Ze względu na (6.10), $S(\underline{k})$ można zapisać w postaci [68]

$$(6.11) \quad S(\underline{k}) = \sum_n \int a^{-2} d\underline{\eta} \exp(ik_z nd + i\underline{k}_\perp \cdot \underline{\eta}) \cdot \left\langle \exp\{ik_z [u_n(\underline{\eta}) - u_0(0)]\} \right\rangle ,$$

przy czym a^2 jest średnią powierzchnią przypadającą na cząsteczkę w danej warstwie. Składowa k_z występująca w czynniku $\exp(ik_z nd)$ musi być wyrażona modulo wektor sieci odwrotnej $k_m \equiv 2\pi m/d$ ($m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Ponieważ interesują nas długofalowe fluktuacje, sumę \sum_n po wszystkich warstwach zastępujemy przez całkę $d^{-1} \int dz$, natomiast $u_n(\underline{\eta})$ przez $u(\underline{r})$, przy czym $\underline{r} = \underline{\eta} + z \cdot \hat{z}$. Wobec tego

$$(6.12) \quad S(\underline{k}) = (da^2)^{-1} \int d\underline{r} \exp\{i(\underline{k}z + \underline{k}_\perp \cdot \underline{\eta})\} \cdot \langle \exp\{ik_z [u(\underline{r}) - u(0)]\} \rangle ,$$

gdzie $\kappa \equiv |k_z - k_m|$. Funkcja

$$(6.13) \quad G(\underline{r}) \equiv \langle \exp\{ik_z [u(\underline{r}) - u(0)]\} \rangle$$

odgrywa rolę dwucząsteczkowej funkcji korelacyjnej. Można ją policzyć w tzw. przybliżeniu harmonicznym, co zostało zrobione m. in. w pracach [66-69]. Znajomość asymptotycznego zachowania funkcji $G(\underline{r})$ pozwala z kolei przewidzieć zachowanie $S(\underline{k})$ w okolicy $\kappa = k_\perp = 0$. Przytoczone tu zostanie pokrótce wyrowadzenie przedstawione w pracy [68]. W przybliżeniu harmonicznym

$$(6.14) \quad G(\underline{r}) = \exp\left[-\frac{1}{2}k_z^2 \langle |u(\underline{r}) - u(0)|^2 \rangle\right] .$$

Wykorzystując (6.4) dostajemy

$$(6.15) \quad \langle |u(\underline{r}) - u(0)|^2 \rangle = k_B T V^{-2} \sum_{\underline{q}} \langle |u(\underline{q})|^2 \rangle 2(1 - \cos \underline{q} \cdot \underline{r}) =$$

$$= \frac{k_B T}{\pi^2} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq_{\parallel} \int_0^{1/a} q_{\perp} dq_{\perp} \int_0^{2\pi} d\varphi (1 - \cos q_{\perp} \cdot \underline{r}) \cdot (Bq_{\parallel}^2 + \chi_a H^2 q_{\perp}^2 + K_1 q_{\perp}^4)^{-1}.$$

W przypadku braku pola magnetycznego ($H=0$) otrzymujemy postać funkcji $G(\underline{r}) = G(\eta, z)$ dla $z \gg d$:

$$(6.16) \quad G(\eta, z) \sim (2a/\eta)^{2x} \exp[-x E_1(\eta^2/4\lambda z)],$$

gdzie $x = x(T) \equiv k_z^2 \lambda k_B T / 8\pi K_1$, a funkcja E_1 jest eksponentem całkowym: $E_1(t) \equiv \int_t^{\infty} ds \exp(-s)/s$, $t > 0$. Z wyrażenia (6.16) wynika asymptotyczne zachowanie funkcji $G(\eta, z)$:

$$(6.17) \quad G(\eta, z) \sim \begin{cases} (a^2/\lambda z)^x & \text{dla } \eta \ll (\lambda z)^{1/2}, \\ (2a/\eta)^{2x} & \text{dla } \eta \gg (\lambda z)^{1/2}, \end{cases}$$

które prowadzi do osobliwości czynnika struktury $S(\underline{k})$ w punktach $k_z = k_m$ oraz $\kappa = 0$. Mamy bowiem

$$(6.18) \quad S(\underline{k}) \sim \frac{1}{\kappa^{2-x}}, \quad \text{gd } k_{\perp} = 0$$

oraz

$$S(\underline{k}) \sim \frac{1}{k_{\perp}^{4-2x}}, \quad \text{gd } \kappa = 0.$$

6.3. Wyrażenie mikroskopowe na stałą K_1

Podobnie jak w przypadku nematyka, stałą K_1 w smektyku A można wyrazić przy pomocy funkcji $\zeta(1,2)$ wychodząc z mikroskopowej definicji wektora lokalnej osi symetrii. Na podstawie (5.10) i (5.12) mamy

$$(6.19) \quad n_i(\underline{q}) = \int_V \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) n_i(\underline{r}) d\underline{r} = \frac{1}{\rho S} \sum_{\alpha=1}^N \Omega_i^\alpha \Omega_3^\alpha \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) \quad (i=1,2).$$

Licząc średnią po wielkim zespole kanonicznym z iloczynu $n_i(\underline{q})n_j(-\underline{q})$ dostajemy

$$(6.20) \quad \chi_{n_i n_j}(\underline{q}) = \beta V^{-1} \langle n_i(\underline{q})n_j(-\underline{q}) \rangle = \beta V^{-1} (\rho S)^{-2} \cdot \int d\underline{r}^1 d\underline{r}^2 \langle \Omega_i \Omega_3 | \zeta(\underline{r}^1, \underline{r}^2) | \Omega_j \Omega_3 \rangle \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) .$$

Z powodu złamanej symetrii translacyjnej $\zeta(1,2)$ nie jest już jedynie funkcją różnicy $\underline{r}^{12} = \underline{r}^2 - \underline{r}^1$, lecz także okresową funkcją (z okresem d) współrzędnych z^1 i z^2 . Wobec tego, możemy napisać

$$(6.21) \quad \zeta(\underline{r}^1, \underline{r}^2) = \zeta(z^1, z^2, \underline{\eta}) \quad \zeta(z^1+d, z^2+d, \underline{\eta}) ,$$

gdzie $\underline{\eta} \equiv (\underline{r}^{12})_{\perp}$. Dla nieskończonego układu całkowanie po z^1, z^2 można zastąpić całkowaniem po $z \equiv z^1$ i $z \equiv z^2 - z^1$, co daje

$$(6.22) \quad \chi_{n_i n_j}(\underline{q}) = \frac{\beta}{(\rho S)^{2d}} \int_{-d/2}^{d/2} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz \exp(i\underline{q} \cdot \underline{z}) \cdot \langle \Omega_i \Omega_3 | \zeta(z, z+z, \underline{q}_{\perp}) | \Omega_j \Omega_3 \rangle .$$

Z drugiej strony, z równań (6.4) i (6.5) wynika, że

$$(6.23) \quad \chi_{n_i n_j}(\underline{q}) = (Bq_{\parallel}^2 + \chi_a H^2 q_{\perp}^2 + K_1 q_{\perp}^4)^{-1} q_i q_j .$$

Wybierając układ współrzędnych tak, żeby $\underline{q} = (q_{\perp}, 0, q_{\parallel})$ otrzymujemy z (6.23) podobne wyrażenia na stałą K_1 jak w przypadku nematyków, tzn.

$$(6.24) \quad 1/K_1 = \lim_{q_{\perp} \rightarrow 0} \lim_{q_{\parallel} \rightarrow 0} q_{\perp}^2 \chi_{n_1 n_1}(q_{\perp}, 0, q_{\parallel}) \quad \text{dla } H = 0$$

oraz

$$(6.25) \quad K_1 = -\frac{1}{2} \chi_a^2 \lim_{H \rightarrow 0} H^4 (\partial^2 / \partial q_{\perp}^2)_0 \chi_{n_1 n_1}(q_{\perp}, 0, 0)$$

dla $H \neq 0$.

Połączenie równań (6.24) i (6.25) z (6.22) prowadzi do związku pomiędzy stałą K_1 i funkcją $\zeta(1,2)$. Niestety, nie widać prostego sposobu przekształcenia wyrażenia (6.25) do takiej postaci, w której występowałaby funkcja $\zeta^{-1}(1,2)$ (a co za tym idzie $-C_2(1,2)$), tak jak to miało miejsce w przypadku nematyków. Postępując w podobny sposób należałoby najpierw wyprowadzić równanie Lovetta dla fazy smektycznej. Uogólnienie równań (5.16) i (5.17) na przypadek substancji, której jednocząsteczkowa funkcja rozkładu zależy zarówno od zmiennej przestrzennej \underline{r} jak i zmiennej orientacyjnej $\hat{\Omega}$ jest natychmiastowe. Stosując argument jednorodności i izotropowości przestrzeni w połączeniu z jednoznacznością odpowiedniością pomiędzy V_{ext} i \mathcal{S}_1 dochodzimy do następującego układu równań wektorowych:

$$(6.26) \quad -\beta \underline{\nabla}^1 |v_{\text{ext}}(\underline{r}^1)\rangle = \int d\underline{r}^2 \zeta^{-1}(\underline{r}^1, \underline{r}^2) \underline{\nabla}^2 |\rho_1(\underline{r}^2)\rangle ,$$

$$(6.27) \quad -\beta \underline{J}^1 |v_{\text{ext}}(\underline{r}^1)\rangle = \int d\underline{r}^2 \zeta^{-1}(\underline{r}^1, \underline{r}^2) \underline{J}^2 |\rho_1(\underline{r}^2)\rangle ,$$

gdzie $\underline{J} \equiv -i \underline{r} \times \underline{\nabla} + \underline{L}$ (\underline{L} działa tylko na zmienną $\hat{\Omega}$). Mnożąc (6.26) wektorowo przez $i\underline{r}$ i dodając do (6.27) dostajemy

$$(6.28) \quad -\beta \underline{L} |v_{\text{ext}}(\underline{r}^1)\rangle = \int d\underline{r}^2 \zeta^{-1}(\underline{r}^1, \underline{r}^2) (-i\underline{r}^1 \times \underline{\nabla}^2 + \underline{L}) |\rho_1(\underline{r}^2)\rangle .$$

W smektyku A ρ_1 i v_{ext} są funkcjami tylko składowej z (i zmiennej $\hat{\Omega}$), wobec czego równania (6.26) i (6.28) upraszczają się:

$$(6.29) \quad -\beta \partial/\partial z^1 |v_{\text{ext}}(z^1)\rangle = \int dz^2 d\underline{\eta} \zeta^{-1}(z^1, z^2, \underline{\eta}) \partial/\partial z^2 |\rho_1(z^2)\rangle \\ = \int dz^2 \zeta^{-1}(z^1, z^2, q_{\perp}=0) \partial/\partial z^2 |\rho_1(z^2)\rangle ,$$

$$(6.30) \quad -\beta L_y |v_{\text{ext}}(z^1)\rangle = \int dz^2 d\underline{\eta} \zeta^{-1}(z^1, z^2, \underline{\eta}) (i\eta_x \partial/\partial z^2 + L_y) |\rho_1(z^2)\rangle \\ = \int dz^2 [\zeta_x^{-1}(z^1, z^2, q_{\perp}=0) \partial/\partial z^2 + \zeta^{-1}(z^1, z^2, q_{\perp}=0) L_y] |\rho_1(z^2)\rangle ,$$

przy czym transformata Fouriera dotyczy tylko zmiennej $\underline{\eta}$ oraz $\zeta_x^{-1}(z^1, z^2, q_{\perp}) \equiv \partial/\partial q_{\perp} \zeta^{-1}(z^1, z^2, q_{\perp})$. Podobne równanie można napisać dla składowej L_x . Równanie (6.30) sprowadza się do (5.20), gdy v_{ext} i ρ_1 nie zależą od zmiennych przestrzennych. Wykorzystanie (6.30) pozwala przekształcić następującą całkę

$$(6.31) \quad I(\underline{q}) \equiv \beta^2 \int dz^1 dz^2 \exp[iq_{\parallel}(z^2 - z^1)] \cdot$$

$$\cdot \langle L_y V_{\text{ext}}(z^1) | \mathcal{S}(z^1, z^2, q_{\perp}) | L_y V_{\text{ext}}(z^2) \rangle$$

do postaci

$$(6.32) \quad I(\underline{q}) = \int dz^1 dz^2 dz^3 dz^4 \exp[iq_{\parallel}(z^2 - z^1)] (A_1 + A_2 + A_3 + A_4),$$

gdzie $A_i = A_i(z^1, z^2, z^3, z^4)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) oraz

$$A_1 \equiv \langle \rho_1'(z^3) | \mathcal{S}_x^{-1}(z^3, z^1, 0) \mathcal{S}(z^1, z^2, q_{\perp}) \mathcal{S}_x^{-1}(z^2, z^4, 0) | \rho_1'(z^4) \rangle ,$$

$$A_2 \equiv \langle L_y \rho_1(z^3) | \mathcal{S}^{-1}(z^3, z^1, 0) \mathcal{S}(z^1, z^2, q_{\perp}) \mathcal{S}_x^{-1}(z^2, z^4, 0) | \rho_1'(z^4) \rangle ,$$

$$A_3 \equiv \langle \rho_1'(z^3) | \mathcal{S}_x^{-1}(z^3, z^1, 0) \mathcal{S}(z^1, z^2, q_{\perp}) \mathcal{S}^{-1}(z^2, z^4, 0) | L_y \rho_1(z^4) \rangle ,$$

$$A_4 \equiv \langle L_y \rho_1(z^3) | \mathcal{S}^{-1}(z^3, z^1, 0) \mathcal{S}(z^1, z^2, q_{\perp}) \mathcal{S}^{-1}(z^2, z^4, 0) | L_y \rho_1(z^4) \rangle ,$$

przy czym $\rho_1'(z) \equiv \partial \rho_1(z) / \partial z$. Dla nieskończonego układu można przyjąć, że V_{ext} jest sumą dwóch składników: potencjału pochodzącego od pola magnetycznego i zależącego tylko od zmiennej $\hat{\Omega}$ oraz potencjału o symetrii fazy smektycznej, zależącego tylko od składowej z-wej położenia środka ciężkości cząsteczki. Wobec tego

$$(6.33) \quad L_y | V_{\text{ext}}(z) \rangle = L_y | V_{\text{ext}}^H \rangle \quad \text{oraz}$$

$$(6.34) \quad V^{-1/3} I(\underline{q}) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \beta H^4 (\rho S A_a)^2 \chi_{n_1 n_1}(\underline{q}) = \beta \chi_a^2 H^4 \chi_{n_1 n_1}(\underline{q}) .$$

Z porównania (6.25), (6.32) i (6.34) wynika, że w celu wyrażenia stałej K_1 poprzez funkcję $\zeta^{-1}(1,2)$ należałoby przekształcać całki

$$(6.35) \quad \int dz^1 dz^2 \zeta_x^{-1}(z^3, z^1, 0) \zeta_{xx}(z^1, z^2, 0) \zeta_x^{-1}(z^2, z^4, 0) , \text{ itd.}$$

gdzie $\zeta_{xx}(z^1, z^2, q_{\perp}) \equiv \partial^2 / \partial q_{\perp}^2 \zeta(z^1, z^2, q_{\perp})$, pojawiające się przy dwukrotnym różniczkowaniu $I(q_{\perp}, 0, 0)$, korzystając z tożsamości

$$(6.36) \quad \int dz \zeta^{-1}(z^1, z, q_{\perp}) \zeta(z, z^2, q_{\perp}) = \delta(z^1 - z^2) .$$

Takie postępowanie prowadziło w przypadku nematyków do równania (5.26). Tutaj sytuacja jest bardziej skomplikowana z powodu występowania również pierwszych pochodnych funkcji ζ^{-1} , tj. ζ_x^{-1} . Np., żeby otrzymać (6.35) należałoby zróżniczkować czterokrotnie tożsamość (6.36).

Powyższe rozważania przedstawiają szkicowo drogę, którą ewentualnie można dojść do mikroskopowego wyrażenia na stałą K_1 w smektyku A zawierającego funkcję Ornsteina-Zernike i jednocząsteczkową funkcję rozkładu. Jak dotąd, nie udało mi się udowodnić, że K_1 można rzeczywiście wyrazić przy pomocy tych funkcji. Jeśli jest to prawdą, to takie wyrażenie mogłoby, oprócz pochodnych ρ_1 po zmiennej $\hat{\Omega}$ (por. r.(5.27)), zawierać także pochodne ρ_1 po zmiennej z .

7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY I DYSKUSJA

7.1. Zestawienie najważniejszych wyników pracy

- 1) Wyprowadzenie wyrażenia na deformacyjną część gęstości energii swobodnej niejednorodnego nematyka w przybliżeniu małych gradientów wersora lokalnej osi symetrii, w oparciu o zależność funkcjonalną całkowitej energii swobodnej substancji od jednocząsteczkowej funkcji rozkładu.
- 2) Powiązanie stałych elastyczności nematyka z funkcją korelacyjną Ornsteina-Zernike i orientacyjną funkcją rozkładu. W szczególności, wykorzystanie w tym celu rozwinięć niezmienniczych wyżej wymienionych funkcji: a) przy założeniu symetrii jednoosiowej, b) przy założeniu symetrii pełnej grupy obrotów dla funkcji Ornsteina-Zernike.
- 3) Zastosowanie modelu twardych sferocylindrów do obliczenia stałych elastyczności nematyka.
 - a) Wykazanie, że w tym modelu stosunek K_1/K_2 dąży do 3 w granicy L/D dążącego do nieskończoności.
 - b) Skorygowanie wyniku Priesta podającego relację pomiędzy $\Delta K_1/\bar{K}$ i stosunkiem \bar{P}_4/\bar{P}_2 .
- 4) Zastosowanie modelu twardych sferocylindrów z anizotropowym potencjałem przyciągającym w celu zbadania zależności temperaturowej stałych elastyczności nematyka, prowadzące do dosyć dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. W szczególności, a) wykazanie, że w omawianym modelu anizotropia potencjału przyciągającego jest konieczna do poprawnego odwzorowania danych doświadczalnych, b) próba wytłumaczenia malejącej zależności stosunku K_3/K_1 od L/D w serii homologicznej.

- 5) Wyprowadzenie wyrażeń mikroskopowych na stałe elastyczności nematyków w oparciu o teorię fluktuacji hydrodynamicznych. Wykazanie zgodności z podejściem przedstawionym w punkcie 1.
- 6) Sformułowanie problemu powiązania stałej elastyczności K_1 w smektyku A z funkcją Ornsteina-Zernike.

7.2. Dyskusja

Teoria statystyczna stałych elastyczności ciekłych kryształów przedstawiona w niniejszej pracy dotyczy przede wszystkim nematyków. Wydaje się jednak, że wyniki rozdziału trzeciego mogą być również zastosowane do cholesteryków. Wynika to z faktu, że wyprowadzenie wyrażenia na część deformacyjną gęstości energii swobodnej nie opierało się na założeniu o jednorodności substancji w stanie równowagi (w nieobecności pól zewnętrznych), a jedynie na założeniu o małych gradientach przestrzennych jednocząsteczkowej funkcji rozkładu. Wobec tego, związki (3.55) powinny obowiązywać również w przypadku fazy cholesterolowej, natomiast wyrażenie mikroskopowe na stałą elastyczności stojącą przy wyrazie liniowym $\hat{n} \cdot \text{rot} \hat{n}$ (por. r.(2.15)) można otrzymać na podstawie relacji (3.41). Oczywiście, każdy mikroskopowy model cholesteryka musi uwzględniać fakt braku symetrii zwierciadlanej u tworzących go cząsteczek [70]. Jeśli chodzi o smektyki, to nie można do nich zastosować powyższych uwag, bowiem w tym wypadku gradienty przestrzenne ρ_1 są duże (ρ_1 oscyluje z okresem d porównywalnym z rozmiarem cząsteczek).

Wyrażenie stałych elastyczności nematyków poprzez funkcję Ornsteina-Zernike i jednocząsteczkową funkcję rozkładu jest wygodne z formalnego punktu widzenia, gdyż nie wiąże się z żadnym

określonym modelem mikroskopowym. Wprawdzie w niniejszej pracy funkcja C_2 była zawsze zastępowana funkcją Mayera (przybliżenie niskogęstościowe), to jednak można sądzić, że w przyszłości uda się znaleźć lepsze przybliżenie na C_2 .

LITERATURA

1. P.G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Oxford University Press, Oxford (1974)
2. M.J. Stephen, J.P. Straley, Rev. Mod. Phys. 46 (1974) 617
3. A. Adamczyk, "Niezwyczajny stan materii - ciekłe kryształy", Wiedza Powszechna, Warszawa (1979)
4. J.D. Litster, R.J. Birgeneau, Phys. Today 35 (1982) 26
5. C.W. Oseen, Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 883
6. H. Zocher, Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 945
7. F.C. Frank, Discuss. Faraday Soc. 25 (1958) 19
8. L.D. Landau, E.M. Lifszyc, "Teoria sprężystości", PWN, Warszawa (1968)
9. J. Nehring, A. Saupe, J. Chem. Phys. 54 (1971) 337
10. J. Nehring, A. Saupe, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5527
11. J.L. Ericksen, Trans. Soc. Rheol. 11 (1967) 5
12. V. Frederiks, V. Zolina, Z. Kristallogr. 79 (1931) 225
13. W.H. de Jeu, W.A.P. Claassen, A.M.J. Spruijt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 37 (1976) 269
14. P.G. de Gennes, J. Phys. 30, Colloq. C4 (1969) 65
15. L.D. Landau, E.M. Lifszyc, "Fizyka statystyczna", PWN, Warszawa (1959)
16. G. Stell, w "The equilibrium theory of classical fluids", H. Frisch, Ed., Benjamin, N.Y. (1964)
17. J. Stecki, "Termodynamika statystyczna", PWN, Warszawa (1971)
18. G. Stell, w "Phase Transitions and Critical Phenomena", vol. 5, Academic Press, London (1976)
19. T. Hill, "Statistical Mechanics", Mc Graw-Hill, N.Y. (1956)

20. K. Husimi, J. Chem. Phys. 18 (1950) 682
21. T. Morita, K. Hiroike, Prog. Theor. Phys. 25 (1961) 537
22. R. Evans, Adv. Phys. 28 (1979) 143
23. W.F. Saam, C. Ebner, Phys. Rev. A15 (1977) 2566
24. L.S. Ornstein, F. Zernike, Proc. Acad. Sci. 17 (1914) 793
25. F.H. Stillinger, F.P. Buff, J. Chem. Phys. 37 (1962) 1
26. J.L. Lebowitz, J.K. Percus, J. Math. Phys. 4 (1963) 116
27. A.J.M. Yang, P.D. Fleming, J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. 64
(1976) 3732
28. A. Poniewierski, J. Stecki, Mol. Phys. 38 (1979) 1931
29. C. Zannoni, "The Molecular Physics of Liquid Crystals",
G.R. Luckhurst, Ed., Academic Press, London (1979)
30. A. Kloczkowski, Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej
PAN, Warszawa (1980)
31. A. Messiah, "Quantum Mechanics", North Holland, Amsterdam
(1962)
32. A.R. Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics",
Princeton (1957)
33. J. Stecki, A. Poniewierski, Mol. Phys. 41 (1980) 1451
34. L. Blum, A.J. Torruella, J. Chem. Phys. 56 (1972) 303;
L. Blum, J. Chem. Phys. 57 (1972) 1862
35. R.G. Priest, Phys. Rev. A7 (1973) 720
36. R. Lovett, J. Chem. Phys. 66 (1977) 1225
37. R. Lovett, G.Y. Mou, F.P. Buff, J. Chem. Phys. 65 (1976)
570
38. T.J. Sluckin, Mol. Phys. 43 (1981) 817
39. K. Lipszyc, A. Kloczkowski, Acta Physica Polonica A63/6
(1983)

40. W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch. A13 (1958) 564,
A14a (1959) 882, A15a (1960) 287
41. A. Saupe, Berichte der Bun. Ges. 78 (1974) 848
42. L. Onsager, Ann. N.Y. Acad. Sci. 51 (1949) 627
43. G. Lasher, J. Chem. Phys. 53 (1970) 4141
44. R.F. Kayser, H.J. Raveché, Phys. Rev. A17 (1978) 2067
45. A. Isihara, J. Chem. Phys. 19 (1951) 1142
46. R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1714
47. J.P. Straley, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 24 (1973) 7
48. K. Lakatos, J. Stat. Phys. 2 (1970) 121
49. H. Kimura, J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 1280
50. W.M. Gelbart, B.A. Baron, J. Chem. Phys. 66 (1977) 207,
67 (1977) 5795
51. W.M. Gelbart, A. Gelbart, Mol. Phys. 33 (1977) 1387
52. J. Stecki, A. Kloczkowski, Mol. Phys. 42 (1981) 51
53. F. Leenhouts, A.J. Dekker, W.H. de Jeu, Physic Lett. A72
(1979) 155
54. F. Leenhouts, H.J. Roebbers, A.J. Dekker, J.J. Jonker,
J. Phys. 40, Colloq. C3 (1979) 291
55. F. Leenhouts, Ph.D. Thesis, University of Groningen,
Groningen (1979)
56. F. Leenhouts, A.J. Dekker, J. Chem. Phys. 74 (1981) 1956,
F. Leenhouts, W.H. de Jeu, A.J. Dekker, J. Phys. (Paris)
40 (1979) 989
57. D.A. Dunmur, W.H. Miller, Chem. Phys. Lett. 86 (1982) 353
58. J.P. Straley, Phys. Rev. A8 (1973) 2181
59. Th.W. Ruijgrok, K. Sokalski, Physica 111A (1982) 45
60. D. Forster, Ann. Phys. (N.Y.) 85 (1974) 505

61. D. Forster, "Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions", Benjamin, Reading, Mass. (1975)
62. P.C. Martin, O. Parodi, P.S. Pershan, Phys. Rev. A6 (1972) 2401
63. P. Schofield, Chem. Phys. Lett. 62 (1979) 413
64. T.C. Lubensky, Phys. Rev. A2 (1970) 2497
65. A. Poniewierski, J. Stecki, Phys. Rev. A25 (1982) 2368
66. J. Als-Nielsen, J.D. Litster, R.J. Birgeneau, M. Kaplan, C.R. Safinya, A. Lindegaard-Andersen, S. Mathiesen, Phys. Rev. B22 (1980) 312
67. A. Caille, C.R. Acad. Sc. Paris 274B (1972) 891
68. L. Gunther, Y. Imry, J. Lajzerowicz, Phys. Rev. A22 (1980) 1733
69. J. Als-Nielsen, J.D. Litster, R.J. Birgeneau, M. Kaplan, C.R. Safinya w "Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems", T. Riste, Ed., Plenum Press, N.Y. (1980)
70. B.W. van der Meer, Ph. D. Thesis, University of Groningen, Groningen (1979)



B 230/83

F-B.230/83



70000000008760