

XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

2013

Folyadékkristályok elegymodellezése

Készítette: **Szabó Ákos**
Szakja: Biomérnöki BSc

Témavezető: **Dr. Varga Szabolcs**
Munkahelye: Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Fizika és Mechatronika Intézet

A küldő intézmény/kar neve: Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Fizika és Mechatronika Intézet
Lezárás dátuma: 2012. 12. 27.

Absztrakt

A kétdimenziós folyadékkristályok (LC film) izotróp-nematikus fázisátalakulását vizsgáltam Viriál-sorfejtéssel. A folyadékkristály molekulákat $L > 0$ hosszúságú és $D = 0$ szélességű pálcikaként (needle) modelleztem. Az elméletben feltettem azt is, hogy a molekulák csak meghatározott n db irányban állhatnak, ami lehetővé teszi, hogy a folyadékkristályok rendszerét n komponensű elegynek tekintsük. ($n=2,3,\dots$)

Kémiai egyensúlyt feltételezve a komponensek között meghatároztam a molekulák megoszlását különböző irányokban. E kezdeti feltételt felhasználva számolásaim egyenletes eloszlást adtak kis sűrűségekre (izotróp fázis) és inhomogén eloszlást kaptam nagy sűrűség esetén (nematikus fázis). Ezen felül vizsgáltam azokat a pontokat ahol a fázisátalakulások végbemennek, és összehasonlítottam az eltérő számú komponenset tartalmazó elegyek modelljének eredményeit.

A biner elegymodell másodrendű izotróp-nematikus fázisátalakulást ad $\rho=2$ redukált sűrűségnél, míg a 3 és 4 komponensű modellek elsőrendű fázisátalakulást mutatnak, és a nematikus fázis tartománya a nagyobb sűrűségek felé tolódik el. A 7 és 8 komponensű elegyeknél a másodrendű izotróp-nematikus átalakulás mellett elsőrendű nematikus-nematikus fázisegyensúlyokat is észleltem. A 16 komponensű elegyre vonatkozó eredményeim gyakorlatilag megegyeznek a szabadon forgó folyadékkristályok Onsager-elméletéből kapott eredményekkel, ami azt mutatja, hogy a folyadékkristályokat akár már 16 komponensű elegyként modellezhetjük.

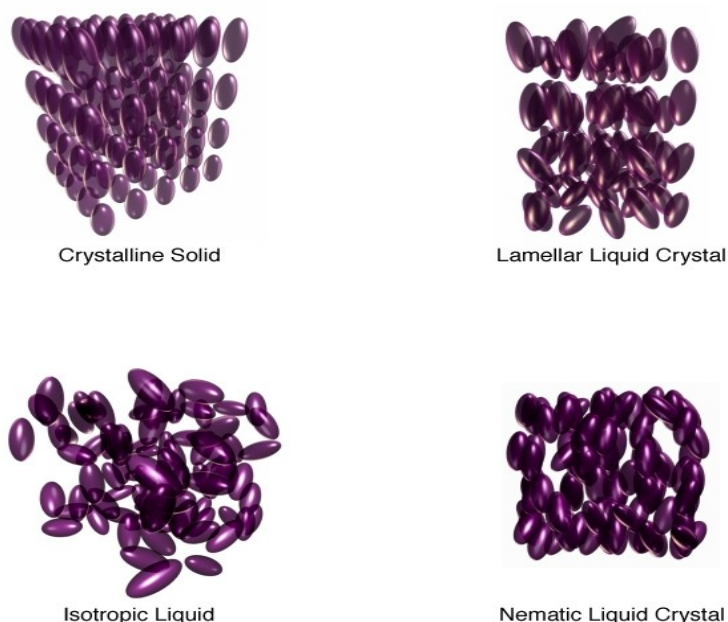
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Elmélet	6
2.1 2D-os térben korong alakú részecskék rendszere	6
2.2 Viriál-sorfejtés pálcikák rendszerére	9
2.3 Rendparaméter	10
2.4 Zwanzig-közelítés	10
3. Eredmények	12
3.1 A Z2 modell bemutatása	12
3.2 A Z3 modell bemutatása	15
3.3 A Z4 modell bemutatása	17
3.4 A Z8 modell bemutatása	19
3.5 A Z16 modell bemutatása	21
3.6 Elegymodell és az Onsager-elmélet összehasonlítása	25
4. Összefoglalás	27
Irodalomjegyzék	28

1. Bevezetés

Alapvetően négy halmazállapotot ismerünk úgy mint szilárd, folyékony, gáz és plazma. Ezeken túlmenően vannak még köztes állapotok is, úgy nevezett mezomorf fázisok, ilyenek például a folyadékkristályok [1]. Ha ezeket az anyagokat szilárd halmazállapotból elkezdjük felmelegíteni, akkor azt figyelhetjük meg, hogy csak részben válik rendezetlenné a molekulák orientációja, ezt úgy lehet könnyen megfigyelni, hogy egy fényforrás elé tesszük a mintánkat. Legáltalánosabb esetben a következőt fogjuk tapasztalni: a szilárd anyag nem engedi át a fényt, ellenben az átmeneti fázisban amikor csak részben rendezettek a molekulák opálos az anyag, végül a folyadék fázist elérve teljesen átlátszóvá válik [2].

A mezomorf fázisok között is különbséget tudunk tenni. Kiindulva az izotróp fázisból, ahol a molekulák iránya és a térbeli elhelyezkedése is egyaránt teljesen rendezetlennek tekinthető, a rendezettség növelésével (hűtés vagy kompresszió) először a nematikus fázisba jutunk, ahol a molekulák térben még mindig nem rendeződtek, de az orientációs irányuk már meghatározott. Ha még tovább növeljük a molekulák rendezettségét, akkor az orientációs irány mellé kialakul az egy dimenziós (1D) rendezettség is, azaz egymással párhuzamos rétegek alakulnak ki a folyadékkristályban, ezt nevezzük szmektikus fázisnak. Végül a rendezettség növelésével eljutunk a szilárd állapotba, ahol az összes molekulának meghatározott helye és iránya van a kristályban (orientációsan és térben rendezett) [3].



1. ábra Tipikus mezofázisok (izotróp, nematikus, lamelláris és szilárd). Forrás:
<http://www.chemical-engineering.co/wp-content/uploads/2011/12/LIQUID-CRYSTALS2.jpg>

A továbbiakban csak az izotróp-nematikus illetve a nematikus-nematikus fázisátalakulásokkal illetve fázisegyensúlyokkal fogok foglalkozni.

A kétdimenziós (2D) pálcikák rendszerére többféle kísérleti rendszert megalkottak már. Az egyik ilyen rendszerben a pálcikákat rövid DNS-lánc darabokkal helyettesítették és egy lipid kettős rétegbe zárták, ebben a monorétegnek nevezett vékony planáris filmben vizsgálták az eloszlásukat és orientációjukat. Izotróp, nematikus és oszlopos rendeződéseket figyeltek meg a sűrűség növelésével [4]. Egy másik tanulmányban a hosszúkás poliizocianátok rendeződését vizsgálták meg egy speciálisan kiképzett felszínű grafiton (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG szubsztrát). Ezen folyadékkristály-fázisok mellett szmektikus rendeződést is megfigyeltek [5]. Vizsgálták már a banán alakú részecskék rendeződését is 2D-ben [6]. Az elméleti vizsgálatoknak két főbb csoportját találjuk meg a szakirodalomban, az egyik a Monte-Carlo és Molekula dinamikai szimulációs módszerek csoportja, ami alapvetően egy numerikus módszer [7], amíg a másik vizsgálati forma a sűrűségfüggvény-elmélet, aminek a megoldása legtöbbször analitikusan történik [8]. Frenkel és Eppenga elsőként végeztek Monte-Carlo szimulációkat 2D pálcikák rendszerére [9]. Míg az általam ismert utolsó szimulációs tanulmány Vink nevéhez fűződik [10]. A folyadékkristályokra vonatkozó sűrűségfüggvény-elméletet elsőként Lars Onsager dolgozta ki [11]. Megmutatta, hogy a háromdimenziós (3D) merev rudak rendszerében elsőrendű izotróp-nematikus fázisátalakulás lép fel. Később az Onsager által kidolgozott elméletet alkalmazták 2D pálcikákra is [12]. A folyadékkristályok elegyként történő modellezését Robert Walter Zwanzig találta ki, aki a 3D-ös rudak rendszerét 3 komponensű elegynek tekintette [13]. Ezt az ötletet alkalmazta Fischer és Vink is a 2D-ös pálcikákra [14]. Biner elegymodelljükkel megmutatták, hogy gőz-folyadék fázisegyensúly léphet fel a kétállapotú pálcikák rendszerében is. A fent említett ötletet alkalmazva megvizsgálom azt, hogy a valós folyadékkristályok modellezhetők-e elegyként, és arra próbálok választ adni, hogy legalább hány komponensűnek kell lennie a rendszernek, hogy az reprodukálja a szabadon forgó pálcikákra vonatkozó eredményeket, amelyeket az Onsager-elméletből kapunk.

2. Elmélet

A folyadékkristályok leírására a Viriál-sorfejtést használom és diszkrét szögelfordulású részecskéket feltételezek. Minden egyes elfordulási szög egy komponensnek felel meg az elegynek. A pálcikák viselkedését a második Viriál koefficienssel bezárt hatványsorral vizsgálom két dimenzióban. A fázisátalakulás leírására a következő paramétereket vizsgálom: móltörtet (x), ez a komponensek megoszlásának leírására szolgál, a nyomást (p), a kémiai potenciált (μ) és a szabad energiát számolom (F), majd ezekből kapott eredményeket elemzem. A különböző mennyiségek alakulását a sűrűség (ρ) - ami a szabad paraméter - függvényében vizsgálom.

$$\rho = \frac{N}{A}, \quad (1)$$

ahol N a részecskeszám és A a felület. A tanulmányom célja, hogy megkeressem azt a komponens számot, amikor már a modell elfogadható módon visszaadja az Onsager-elmélet eredményeit. Az Onsager-elmélet szerint a molekulák a térben úgy helyezkednek el, hogy a lehető legkisebb legyen a szabadenergia, ehhez a térben bármilyen orientációs irányt felvehetnek, vagyis a szögelfordulások folytonosak. Ekkor a szabadenergiát Onsager szerint az alábbi egyenlet adja meg.

$$\frac{\beta F}{A} = \rho \ln(\rho) - \rho + \rho \int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) \ln(2\pi f(\phi)) + \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 f(\phi_1) f(\phi_2) A_{exc}(\phi_1 - \phi_2), \quad (2)$$

ahol β a hőmérséklet reciproka ($1/kT$), f az eloszlásfüggvény, ϕ az orientációs irány és A_{exc} a kizárási terület.

2.1 2D-os térben korong alakú részecskék rendszere

Különböző átmérőjű korongokból álló 2D elegy szabadenergiáját a másodrendű Viriál-sorfejtés szerint az alábbi összefüggés adja meg:

$$\frac{\beta F}{N} = \ln(\rho) - 1 + \sum_i x_i \ln(x_i) + \rho B_2, \quad (3)$$

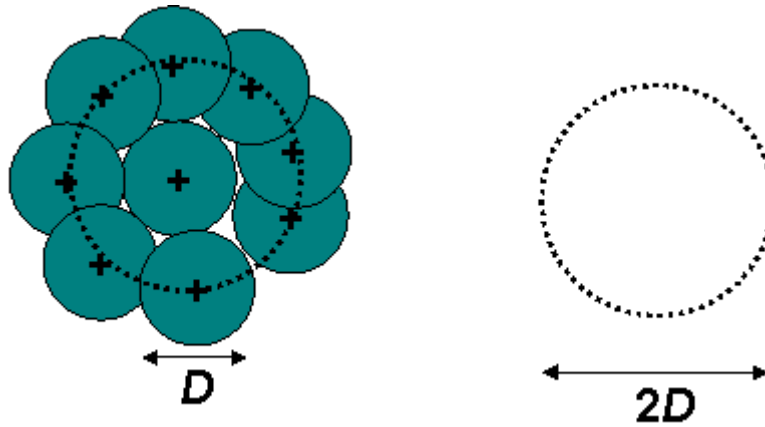
ahol $B_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} x_i x_j A_{exc}^{ij}$.

Ebben a kifejezésben az első szummás tag a keveredési entrópia járulék, míg a második szummás tag és a sűrűség szorzata a kölcsönhatási járulék.

A kizárási terület most az i -edik komponens egy részecskéje és a j -edik komponens egy részecskéje között értendő. Az elmélet közelítésénél a B_2 utáni tagokat elhanyagoltam, így egységnyi felületre jutó szabadenergiára azt kapom, hogy

$$\frac{\beta F}{A} = \sum_{i=1}^n \rho_i \ln(\rho_i) - \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \rho_i \rho_j A_{exc}^{ij} , \quad (4)$$

ahol ρ_i a komponensek sűrűségét jelöli, azaz $\rho_i = \rho x_i = \frac{N_i}{A}$. A Viriál sorfejtéshez ki kell számítanunk az úgynevezett kizárási területet (A_{exc}), ez a részecskék körüli azon terület, amelybe másik részecskék nem tudnak belépni, mert szterikusan gátolva vannak. Ennek egyik feltétele, hogy a részecskéket merev testeknek feltételezzük, amelyek nem képesek deformációra. A kizárási terület korong alakú részecskék esetén, ha egy komponensű a rendszerünk, a következő módon írható fel:



2. ábra Azonos átmérőjű korongok közti kizárási terület meghatározása.

A szaggatott vonalon belüli rész a kizárási tartomány.

Ábra alapján látható, hogy a kizárási terület egy D sugarú kör területe, azaz

$$A_{exc} = \left(\frac{D+D}{2} \right)^2 \pi = D^2 \pi , \quad (5)$$

ahol D a korong alakú részecske átmérője. Ezt általánosíthatjuk több komponensű illetve eltérő

átmérőjű korongokra, amire a következő összefüggést kapjuk:

$$A_{exc}^{ij} = \left(\frac{D_i + D_j}{2} \right)^2 \pi, \quad (6)$$

ahol D_i az i -edik komponens részecskéinek az átmérője, míg a D_j a j -edik komponens részecskéinek az átmérője. A számomra fontos nyomást és kémiai potenciált a szabadenergiából határozom meg. Nyomást az egy részecskére eső szabadenergiából kapjuk deriválással:

$$\beta p = \rho^2 \frac{\partial \frac{\beta F}{N}}{\partial \rho} \quad (7)$$

Ezt alkalmazva a (3) egyenletre, az elegy nyomására azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \beta p &= \rho^2 \left(\frac{1}{\rho} + B_2 \right) \\ \beta p &= \rho + \rho^2 B_2 \end{aligned} \quad (8)$$

A komponensek kémiai potenciálját az egységnyi felületre eső szabadenergiából kaphatjuk meg egyszerűen:

$$\beta \mu_i = \frac{\partial \frac{\beta F}{A}}{\partial \rho_i} \quad (9)$$

Ezen egyenletet alkalmazva a (4) egyenletre, az i -edik komponens kémiai potenciáljára azt kapjuk, hogy

$$\beta \mu_i = \ln(\rho_i) + \sum_j A_{exc}^{ij} \rho_j \quad (10)$$

2.2 Viriál-sorfejtés pálcikák rendszerére

A modellezés során korong alakú részecskék helyett pálcikákat (angolul needles) fogunk vizsgálni, itt a kizárási terület annyiban módosul, hogy a két pálcika által bezárt szög szinuszával

arányos, vagyis:

$$A_{exc} = |\sin(\Delta\phi)| L^2 \quad (11)$$

$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1, \quad (12)$$

ahol L a pálcikák hossza és $\Delta\phi$ a pálcikák által bezárt szög. A pálcikák hosszúságát praktikusán egységnyiinek választottam ($L=1$), így a kizárási terület az alábbi alakra egyszerűsödik:

$$A_{exc} = |\sin(\Delta\phi)| \quad (13)$$

Ahhoz, hogy használni tudjuk ezt az összefüggést, feltételeznünk kell, hogy a pálcikák vastagsága végtelenül kicsi ($D=0$).

A másik jellemző mennyiségünk a móltört, ami megadja, hogy mennyi molekula van azonos állapotban. Ennek maximális értéke 1 lehet, mivel

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = \sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (14)$$

Az izotróp fázisban a móltörtek egyenlő nagyságúak az összes komponens esetén:

$$x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_n = \frac{1}{n} \quad (15)$$

A tökéletes nematikus fázis esetén az egyik komponens móltörtje 1, azaz maximális és a többi komponensé nulla. A már korábban említett elfordulás a komponensek között, úgy valósítható meg, hogy a komponensek között kémiai egyensúlyt feltételezünk.

$$\beta\mu_1 = \beta\mu_2 = \beta\mu_3 = \dots = \beta\mu_n = \beta\mu \quad (16)$$

2.3 Rendparaméter

Ahhoz, hogy az orientációs rend mértékét matematikailag megfelelően le tudjuk írni, definiálnunk kell egy változót, erre vezessük be a rendparamétert (jelöljük S -sel). Mivel a molekulák által bezárt szöget egymáshoz vagy egy általunk tetszőlegesen kiválasztott tengelyhez viszonyítjuk, így a rendparaméter egy relatív leíró érték, tehát nincs mértékegysége. Ha van a

rendszernek olyan állapota, ahol a rendparaméter nagysága több irányban is azonos, akkor a pálcikák olyan irányba fognak elfordulni, ahol minimálissá válik a szabadenergia, ezzel a rendszer stabillá válik, ellenkező esetben metastabilis állapotot kapnánk, aminél a legkisebb külső hatásra is megváltozik a rendszer. A rendparaméter az izotróp fázisban zérus, ha a rendszer sűrűségét növeljük, akkor a pálcikák átrendeződése elkezdődik, amikor az elegy sűrűsége elér egy bizonyos értéket, akkor az állapotegyenletben megjelenik a bifurkációs pont, ezen a ponton a sűrűséget bifurkációs sűrűségnek nevezzük. Ennél nagyobb sűrűségek esetén az izotróp fázis mellett megjelenik a nematikus fázis görbéje is. A rendparamétert vizsgálva a sűrűség függvényében a bifurkációs sűrűség után kezd el növekedni a rendparaméter, ami 1-hez tart, itt telítődik, azaz beáll a tökéletes rendezettség. A rendparamétert az alábbi összefüggéssel lehet kiszámolni:

$$S = \langle \cos(2\phi) \rangle, \quad (17)$$

ahol a tört zárójel a móltörtek szerinti átlagolást jelent. Továbbá a rendszerre vonatkozó számolás annyival is egyszerűsödik, hogy a szimmetriának köszönhetően nem kell duplán számolni, az irányok 180 fokkal elfordított (ellentétes irányú) esetei megegyezőek.

2.4 Zwanzig-közelítés

Tegyük fel, hogy a pálcikák csak véges számú irányba állhatnak, ha két ilyen irányt definiálunk, akkor 90°-os lépésközzel tudunk haladni. Ezekben az irányokban tudnak a pálcikák különböző megoszlással elhelyezkedni vagy ezekből az irányokból egymásba átrendeződni. Kétszer ennyi lehetséges irány esetén az elfordulás szöge feleződik. Az i -edik komponenshez tartozó szögelfordulást n komponensű elegyben az alábbi képlet adja meg:

$$\phi_i = (i-1) \frac{\pi}{n}, \quad (18)$$

ahol n a lehetséges irányoknak a száma, i pedig 1-től n -ig tartó egész szám. A kizárási terület szimmetriája miatt a szögtartományt 0 és π közé korlátoztuk. A móltört jelen esetben azt adja meg, hogy adott irányban a molekulák mekkora hányada található, azaz

$$x_i = \frac{N_i}{N}, \quad (19)$$

ahol N_i a φ_i szögben álló pálcikák száma. Ekkor a szabadenergia a korongoknál bemutatott képlettel határozható meg ((4) egyenlet).

A különböző irányokban álló pálcikák hányada csak az izotróp fázisban ismert, míg nematikusban a kémiai egyensúly szabálya segítségével határozzuk ((16) egyenlet). Ezen szabály szerint a rendszer arra törekszik, hogy a szabadenergiája minimális legyen. Ezt úgy éri el a rendszer, hogy $\{x_1, \dots, x_i, \dots\}$ értékek szabadon változnak a $0 \leq x_i \leq 1$ tartományban addig, míg a szabadenergia minimális nem lesz. Felhasználva a (10), (14) és (16)-os egyenleteket, egyszerű algebrai átalakításokkal az kapjuk, hogy

$$x_i = \frac{\exp\left(-\rho \sum_{j=1}^n x_j A_{exc}^{ij}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\rho \sum_{j=1}^n x_j A_{exc}^{ij}\right)}, \quad (20)$$

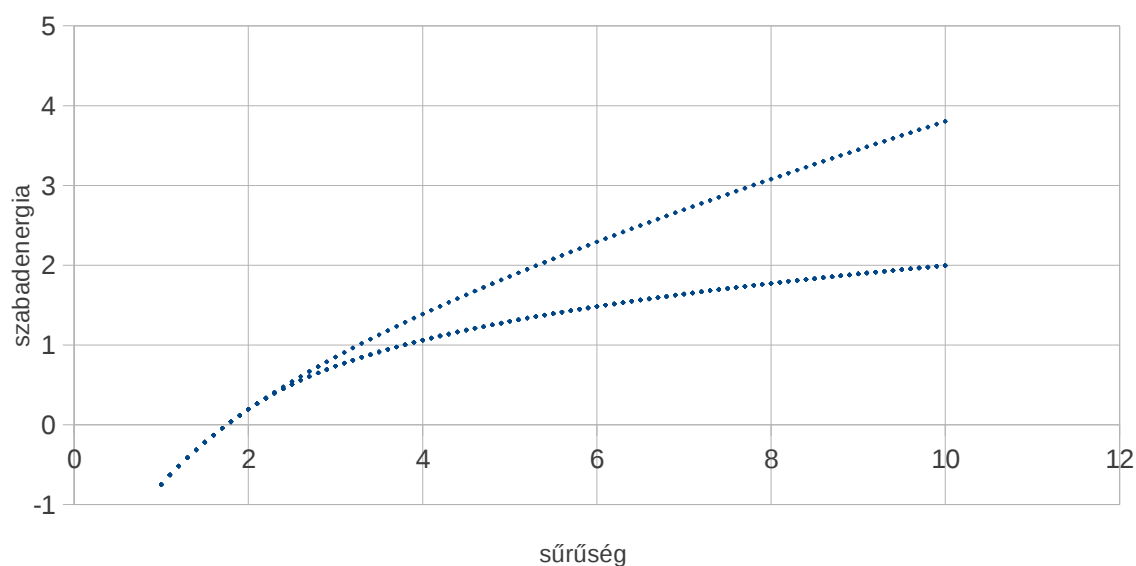
ahol $i=1, \dots, n$. Ez az n db. egyenletből álló egyenletrendszer adja az egyensúlyi móltörtet. Látható, hogy a (14) feltétel mindig teljesül, és az $x_i = 1/n$ izotróp eloszlás mindig kielégíti a fenti egyenletet. Feladatomban volt a fenti egyenletrendszer numerikus megoldása, amelynek az eredményei alapján készítettem a grafikonjaimat.

3. Eredmények

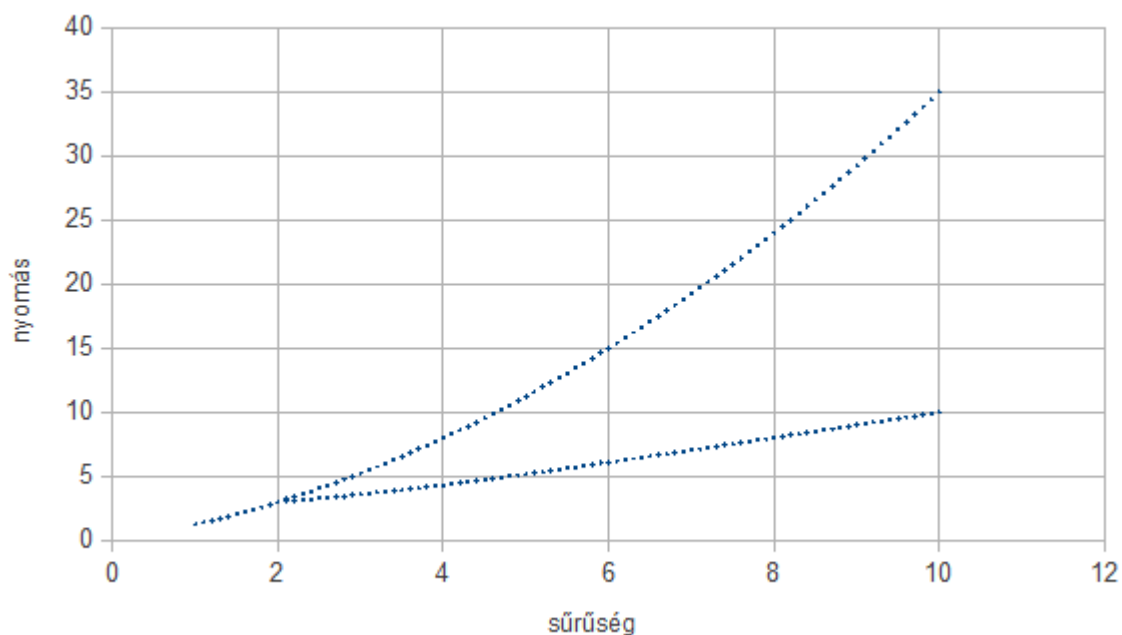
Ebben a fejezetben mutatom be számolási eredményeimet 2, 3, 4, 8 és 16 komponensű elegyekre. Fejezet végén összehasonlítom az elegyekre kapott eredményeket az Onsager-elméletből származóval. Két- és háromkomponensű elegyeknél bemutatom a szabadenergia Landau-féle felírasmódját is.

3.1 A Z2 modell bemutatása

A Z2 modellben 90 fokos szögelfordulások engedélyezettek, ami miatt az elegyünk kétkomponensű (pálcikák csak vízszintesen és függőlegesen állhatnak). A 3. ábrán látható görbék a szabadenergia alakulását mutatják a sűrűség függvényében. Ha növekszik a rendszer sűrűsége, akkor két fajta fázis tud kialakulni, a felső görbe az izotróp fázis szabadenergiája, míg az alsó görbe a nematikus fázis szabadenergiája. Látható, hogy $\rho > 2$ sűrűségnél az izotróp fázis szabadenergiája nagyobb mint a nematikusé, ami azt jelenti, hogy $\rho > 2$ sűrűsége a nematikus fázis jön létre (stabilis). Viszont $\rho < 2$ -re csak egy megoldás adódik a (20) egyenletrendszerből, ami izotróp eloszlású. Így a rendszer $\rho = 2$ sűrűségnél alakul át izotrópból nematikussá a sűrűség növelésével. Az átalakulási sűrűséget bifurkációs sűrűségnek is hívják, mivel a (20) egyenletrendszernek egyszerre két megoldása is van $\rho > 2$ -re.

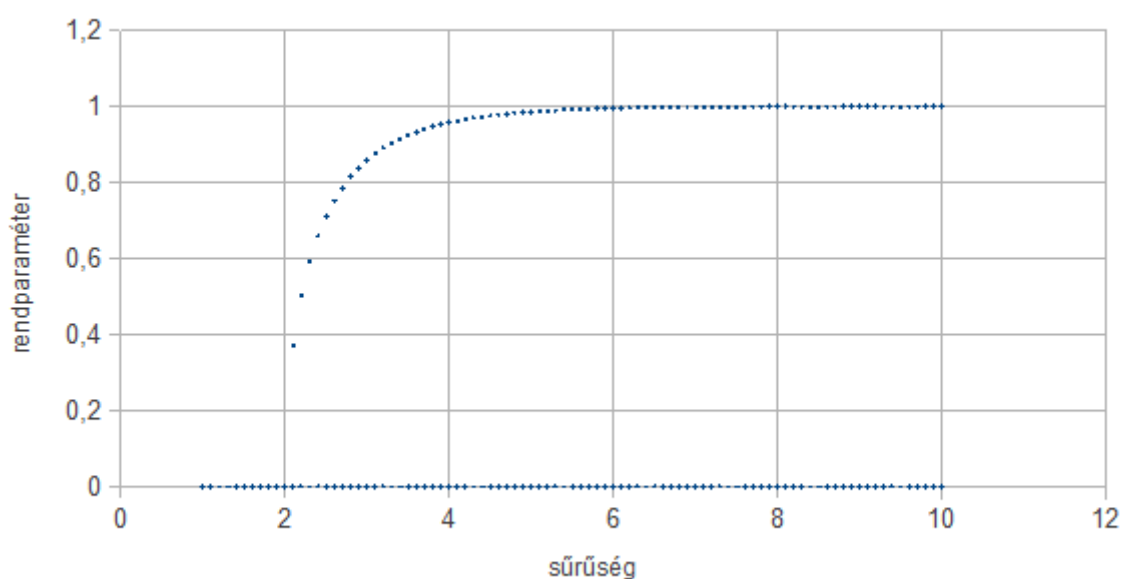


3. ábra Szabadenergia ($\beta F/N$) a sűrűség függvényében (Z2 modell)



4. ábra Nyomás (βP) a sűrűség függvényében (Z2 modell)

Azoknál a nyomás-sűrűség görbéknél, ahol találunk úgynevezett van der Waals hullámot (hurok, angolul: van der Waals loop), ott elsőrendű fázisátalakulás megy végbe. A hullámból lehet becsülni az átalakulási sűrűségeket. Ha a sűrűség tengellyel párhuzamos egyenes két egyenlő területet metsz ki a hullám egy szakaszából, akkor ennek a szakasznak a kezdeti és vég pontjai az ρ tengelyre vetítve adják meg azokat a sűrűségeket, ahol a fázisátalakulás végbemegy. Mivel a 4. ábrában nem található van der Waals hurok, így az izotróp-nematikus fázisátalakulás másodrendű.



5. ábra Rendparaméter (S) a sűrűség függvényében (Z2 modell)

A bifurkációs sűrűsénél ($\rho_{bif}=2$) elágazik a rendparaméter (5. ábra). Látható hogy az izotróp fázisban nulla az értéke, míg a nematikus fázisban nagyobb nullánál és a sűrűség növekedésével 1-hez tart, mert tökéletes nematikus fázisban 1 a rendparaméter.

A Z2 modellt a Landau-elmélet alapján is tárgyalhatjuk, ekkor a móltörtek helyett a rendparamétert kell használni, így a szabadenergia már csak a rendparamétertől fog függeni [15]. Ha sorba fejtjük a szabadenergia-különbséget ($\Delta F = F_{nematikus} - F_{izotróp}$) a rendparaméter szerint, akkor az alábbi egyenletet fogjuk kapni:

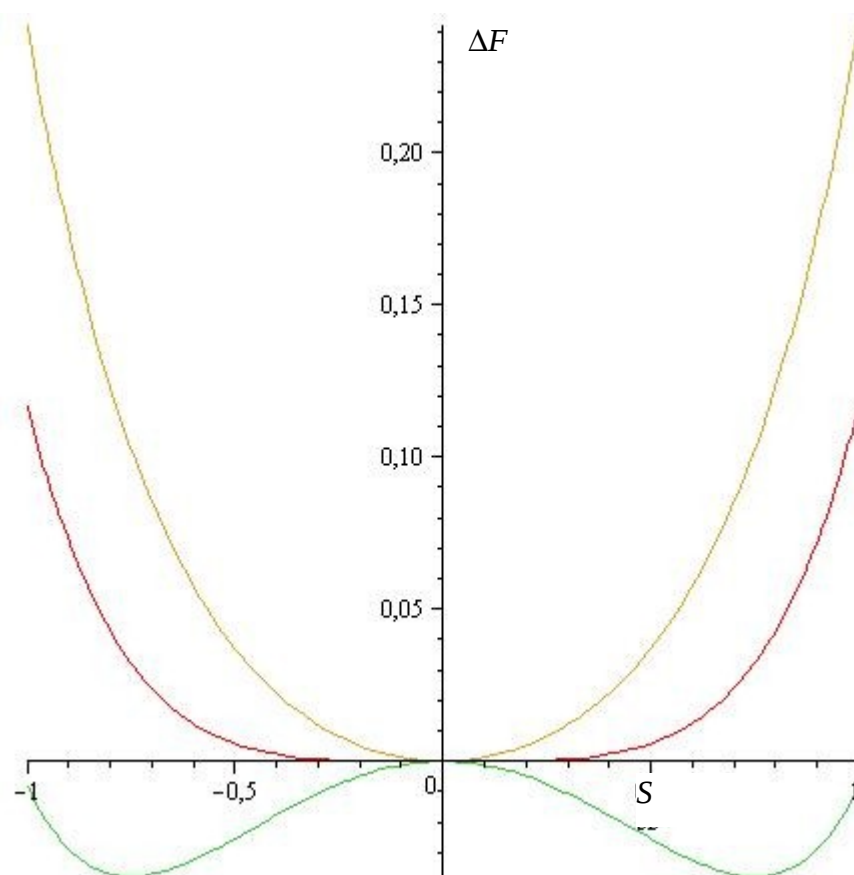
$$\Delta \frac{\beta F}{N} = aS^2 + bS^4 + cS^6 + \dots, \quad (21)$$

ahol $a = 1/2 - \rho/4$, $b = 1/12$ és $c = 1/30$. A görbe alakját különböző nagyságú sűrűségeknél a 6. ábra mutatja. Látható, hogy ebben a kifejezésben a szabadenergia a rendparaméternek csak a páros hatványaitól függ. Ha ábrázoljuk a szabadenergia különbségét (ΔF) a rendparaméter függvényében, azt fogjuk kapni, hogy a kettőnél kisebb sűrűség esetén csak a nulla rendparaméternél van minimuma a függvénynek, vagyis a fázis izotróp. A kettőnél nagyobb sűrűség esetén a szabadenergiának lokális maximuma van a zérusértékű rendparaméternél, itt is izotróp a fázis. Ezt veszük körül az y tengelyre szimmetrikusan a globális minimumhelyek. Ez azt jelenti, hogy a rendszernek minimális szabadenergiája a nematikus fázisban van. Abban az esetben, amikor a sűrűség pontosan egyenlő kettővel átalakulási vagy bifurkációs sűrűségről beszélünk, aminek az értékét az első sorfejtési együttható (a) adja meg, amelynek értéke nulla az átalakulásnál.

A fázis rendparaméterét úgy kaphatjuk meg, ha a szabadenergiát minimalizáljuk a rendparaméter szerint, azaz

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial S} = 0 \quad (22)$$

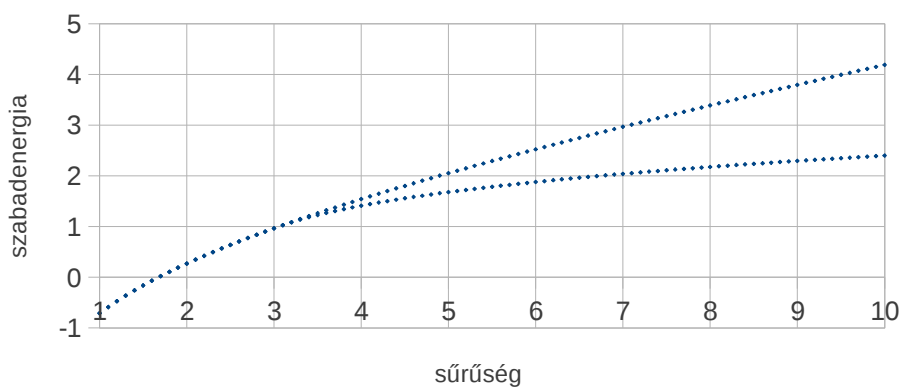
Ebből megkapjuk a rendparamétert, amit ha behelyettesítünk a szabadenergiának a képletébe, akkor megkapjuk a rendszer egyensúlyi szabadenergiáját. Ezt felhasználva, ha elegendő tagot veszünk figyelembe a sorfejtés során, akkor a Landau-elméletből kapott eredmények meg fognak egyezni a (20) egyenletből kapott eredményekkel.



6. ábra Szabadenergia-különbség a rendparaméter függvényében (Z2).
Alulról felfelé a sűrűség értéke: 2.5, 2 és 1.5.

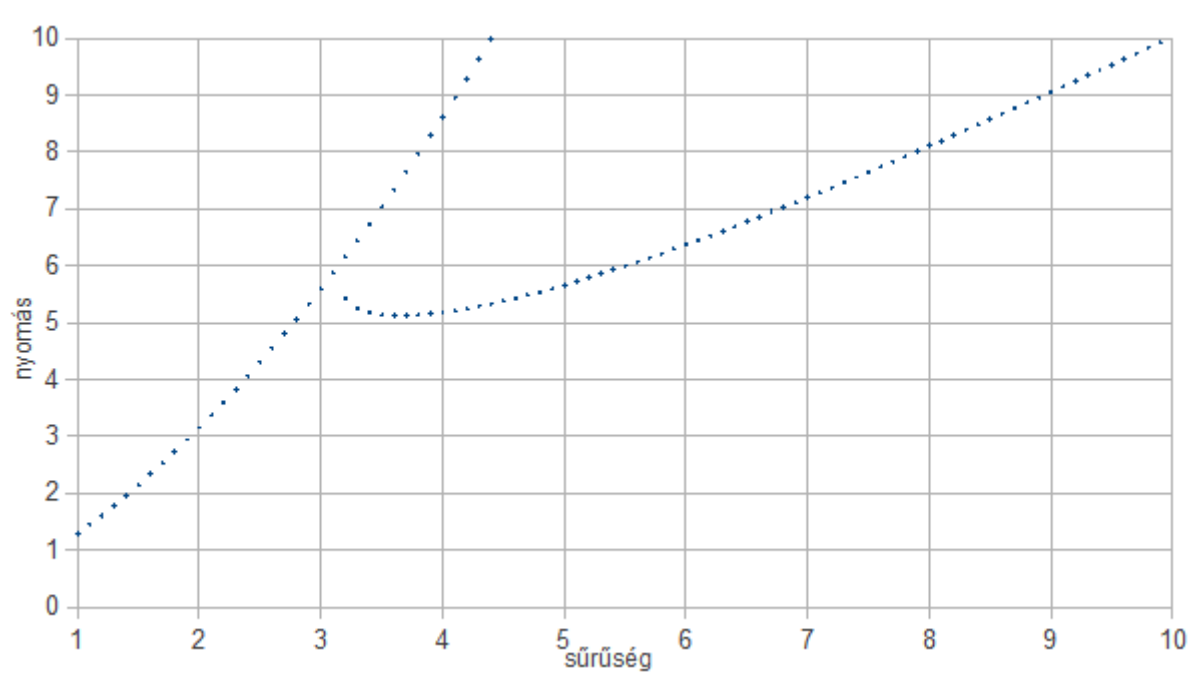
3.2 A Z3 modell bemutatása

Az elegyben 3 komponens van jelen, így az elfordulások 60 fokos szögben történnek. Ebben az esetben is megjelenik az izotróp-nematikus fázisátalakulás (7. ábra). Az alsó görbe a nematikus ág, míg a felső az izotróp. A bifurkáció $\rho=3.46$ -nál lép fel.



7. ábra Szabadenergia a sűrűség függvényében (Z3 modell)

A nyomás-sűrűség görbén van der Waals hurok figyelhető meg. Ez azt jelenti, hogy az izotróp-nematikus átalakulás elsőrendű. Az egyensúlyi izotróp-nematikus sűrűségeket a nyomások és kémiai potenciálok egyenlőségéből kaptuk meg: $P_{izotrop}=P_{nematikus}$ és $\mu_{izotrop}=\mu_{nematikus}$. Számolásaim szerint $\rho_i=2,91$ (i -izotróp), míg $\rho_n=4,42$ (n -nematikus).



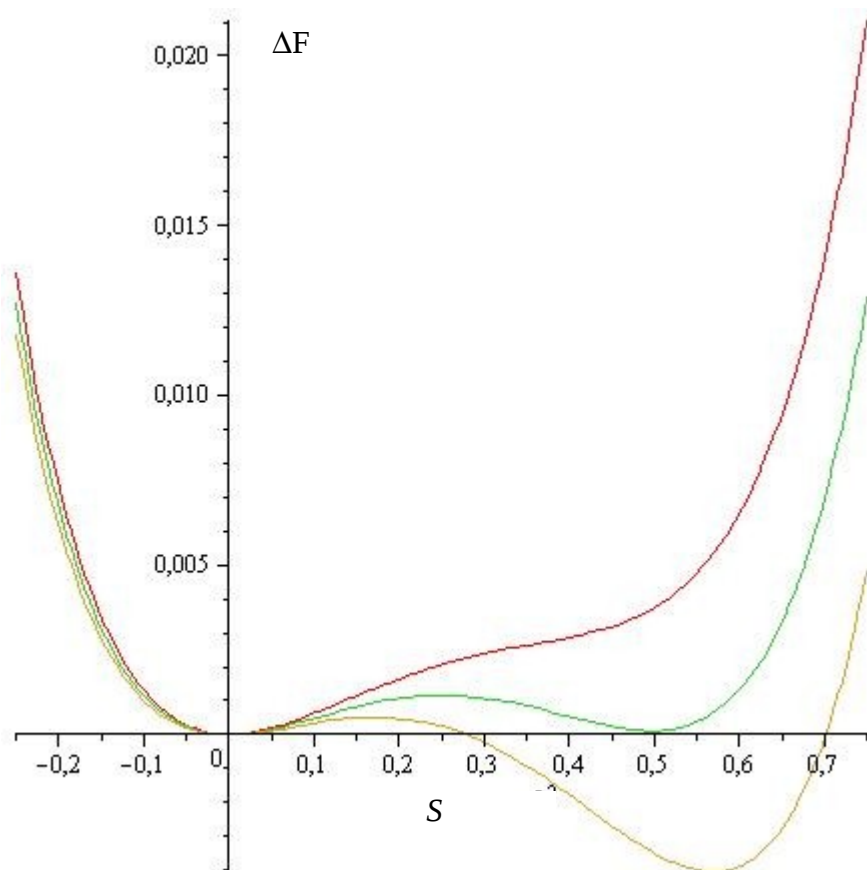
8. ábra Nyomás a sűrűség függvényében (Z3 modell)

Ha Z3 modellt vizsgáljuk a Landau-elmélet szerint, akkor a fent említettekhez képest annyiban fog változni a helyzet, hogy a következő összefüggés írja le a szabadenergiát a rendparaméter szerint:

$$\Delta \frac{\beta F}{N} = aS^2 + bS^3 + cS^4 + \dots, \quad (23)$$

$a = 1 - \frac{\sqrt{3}}{6}\rho$, $b = -1/3$ és $c = 1/2$. Látható, hogy most a páratlan kitevőjű tagok is megjelennek.

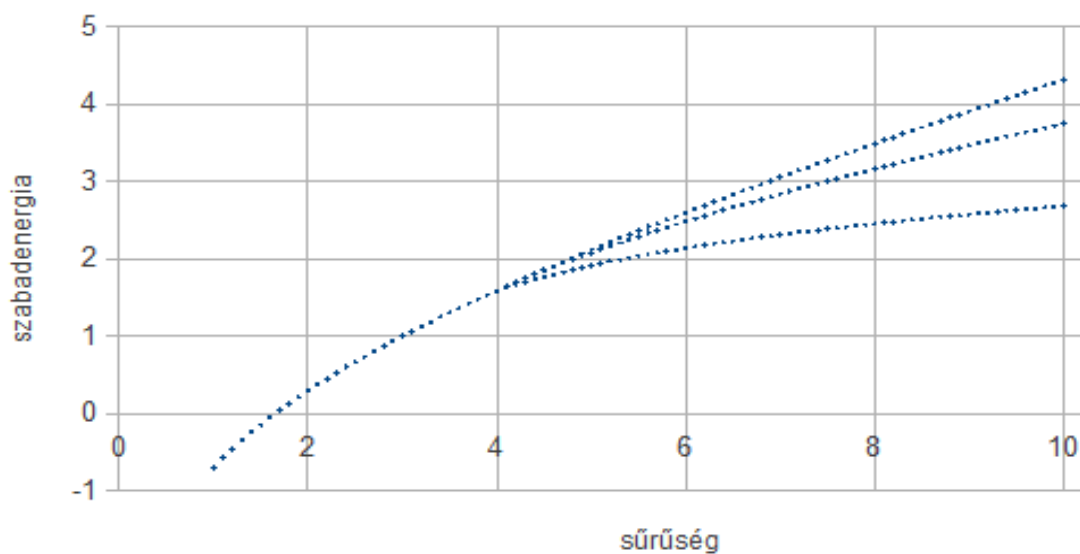
Ezek a páratlan kitevős tagok okozzák az elsőrendű fázisátalakulást, s a 9. ábrán megfigyelhető az is, hogy a rendszer aszimmetrikussá válik. Látható, hogy már jóval a bifurkációs sűrűség alatt is a nematikus fázis stabilissá válik. Továbbá a szabadenergiának lokális minimuma van az izotróp fázisban. Lokális maximuma csak a bifurkációs sűrűség feletti sűrűségeknél lesz a szabadenergiának $S=0$ -nál. A Z2 és Z3 modellek összehasonlítása nagyon jól mutatja elsőrendű és másodrendű fázisátalakulások Landau-elméletében megjelenő különbségeket.



9. ábra Szabadenergia a rendparaméter függvényében.
Alulról felfelé a sűrűség értéke: 3.25, 3.2 és 3.15.

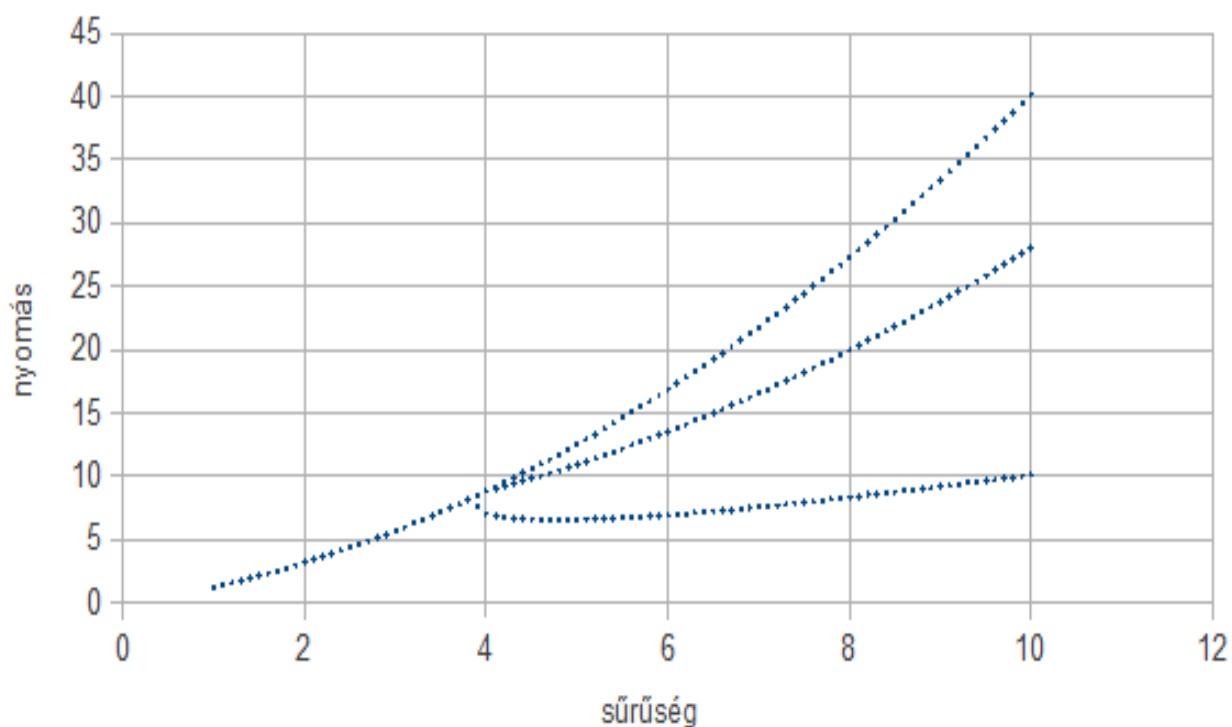
3.3 A Z4 modell bemutatása

A Z4 modellben az egyes irányok közti szögelfordulás már csak 45 fokok. A következő ábrákon látszik, hogy eltérő eredményt kapunk az eddigi modellektől, hiszen itt a bifurkációs pontban nem két, hanem 3 felé ágazik el a görbe, azaz egy izotróp és két nematikus állapot lehetséges.



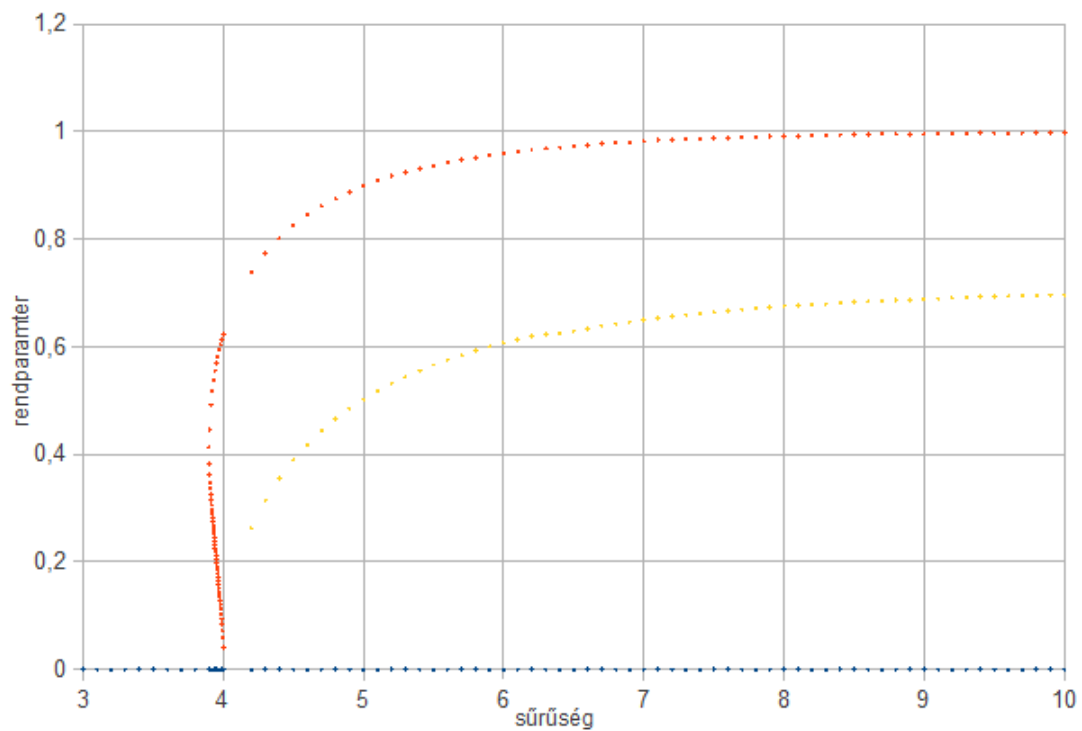
10. ábra Szabadenergia a sűrűség függvényében (Z4 modell)

A két nematikus fázis közül az alsó nematikus fázisába fog átalakulni az elegy, mert itt a rendszer szabadenergiája kisebb, tehát stabilabb állapotban vannak a részecskék. A 10. ábrán látható középső görbe is nematikus fázisú, ha ezen a szabadenergia értéken alakulna ki a nematikus rend, akkor a rendszer azonnal átalakulna a kisebb szabadenergiájú nematikus fázisba. Az izotróp fázis a bifurkációs sűrűségeknél kisebb sűrűségek esetén fog megvalósulni, míg az ennél nagyobb sűrűségeknél a nematikus fázis. Ebben a modellben a bifurkációs sűrűség 4. A 11. ábrán látszik, hogy a van der Waals hurok csak a legalsó görbében jelenik meg, e szerint itt is elsőrendű fázisátalakulással kell számolni. A számolásaim szerint $\rho_{izo}=3,44$ és $\rho_{nem}=6,13$.



11. ábra Nyomás a sűrűség függvényében (Z4 modell)

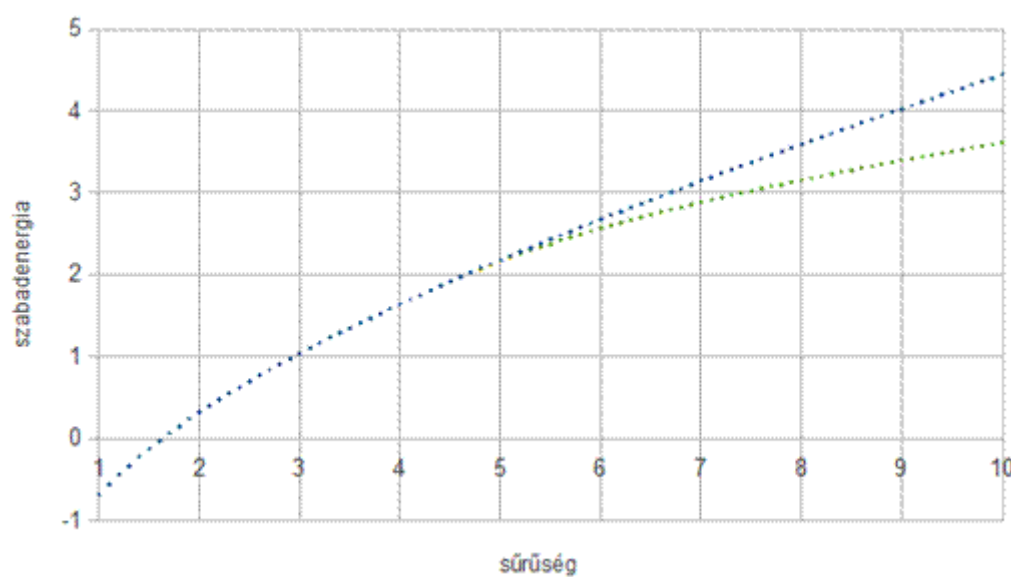
A rendparaméter-sűrűség grafikonon (12. ábra) az látszik, hogy a szabadenergia vagy nyomás szerinti ábrához hasonlóan itt is megjelenik egy harmadik ága a görbének. Mindkét rendparaméter görbe a 4-es sűrűségből indul el, de amelyik meredekebben egyhez tart az elhajlik a rendparaméter tengely irányába, majd onnan fordul vissza. Mivel ezen az ágon hamarabb rendeződnek a pálcikák, így ez az állapot fog megvalósulni, ebből is látszik, hogy minél rendezettebben állnak a molekulák, annál kisebb a szabadenergia. A három görbe közül a középsőnek csupán elméleti jelentősége van.



12. ábra Rendparaméter a sűrűség függvényében (Z4 modell)

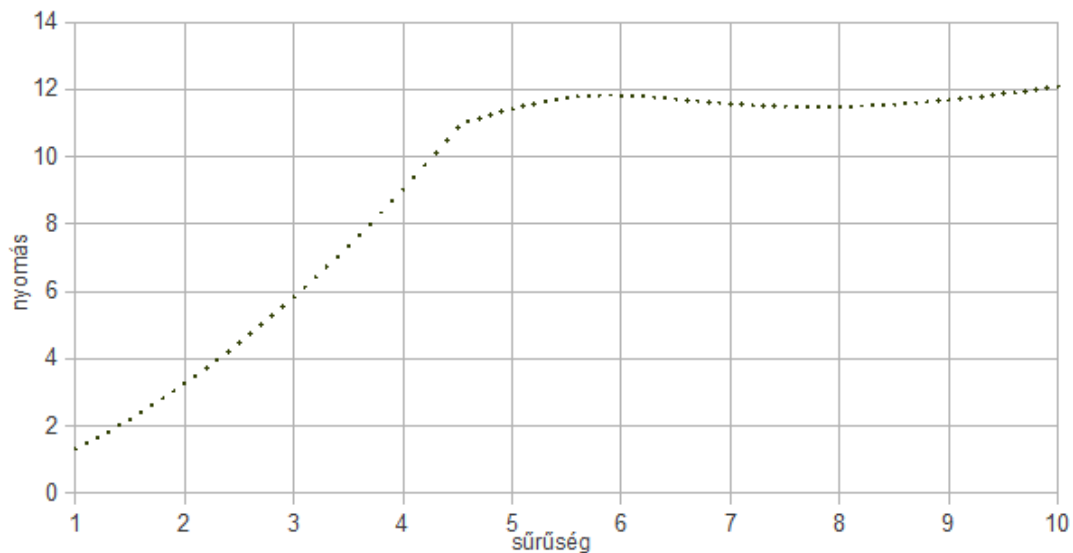
3.4 A Z8 modell bemutatása

Ebben a modellben 8 különböző komponenst feltételezek, ami azt jelent, hogy a részecskéknek nyolc eltérő irányultsága lehet. A pálcikák 22 és fél fokos szögelfordulással tudnak egymásba alakulni.



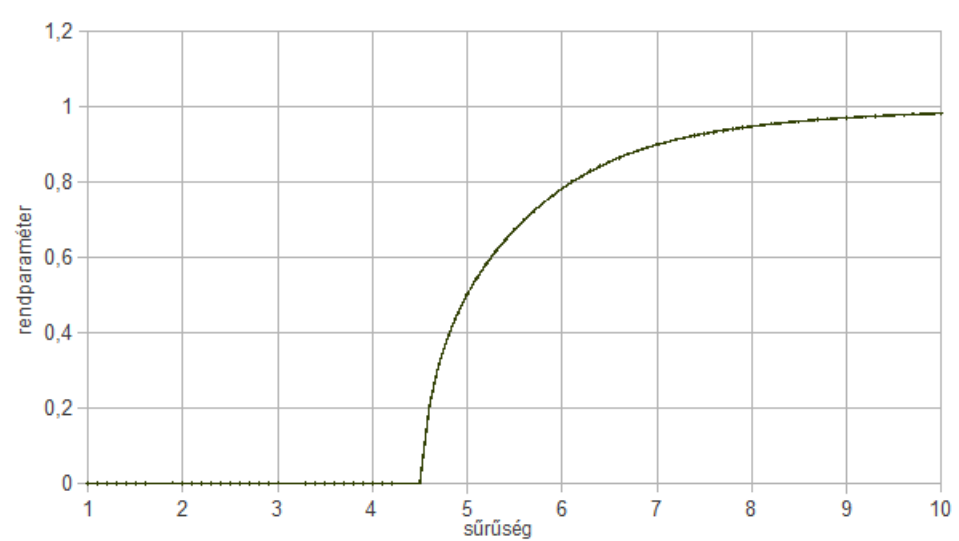
13. ábra Szabadenergia a sűrűség függvényében (Z8 modell)

A szabadenergiát ábrázolva a sűrűség függvényében azt láthatjuk a 13. ábrán, hogy a bifurkációs sűrűség a kisebb komponens számú modellekhez képest eltolódott a nagyobb sűrűségek irányába. Ez azt eredményezi, hogy a komponens számot növelve a rendszer sűrűségét tovább növelhetjük anélkül, hogy az átalakulna izotróp fázisból nematikus. A 14. ábrán nyomás-sűrűség grafikont megfigyelve is az látszik, hogy a bifurkációs pont eltolódik, tehát a szabadenergia és a nyomás görbék korrelálnak egymással.



14. ábra Nyomás a sűrűség függvényében (Z8 modell)

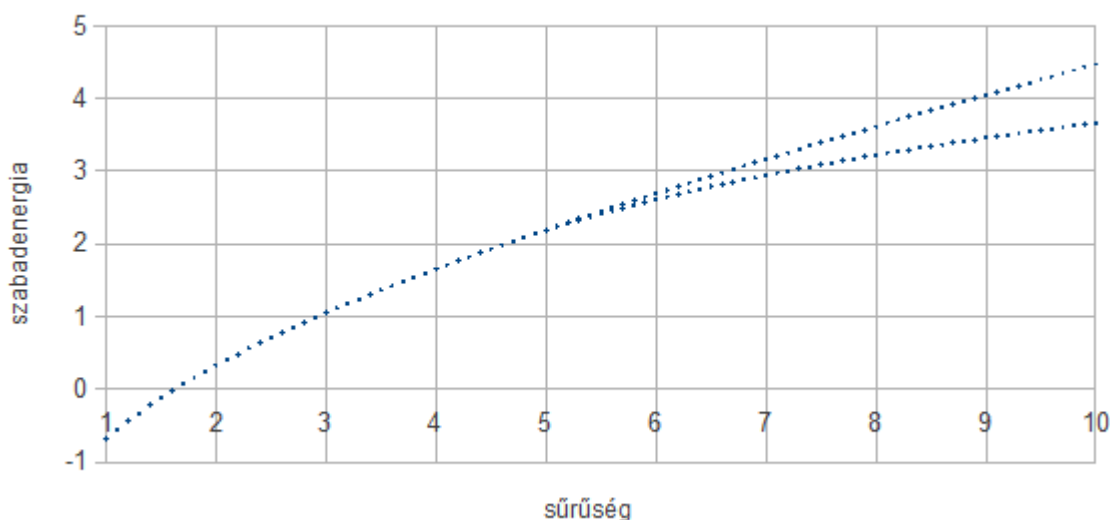
Érdekessége a nyomás-sűrűség görbének, hogy a nematikus fázisban van der Waals hullám figyelhető meg. Ez azt jelenti, hogy egy gyengébben rendezett nematikus fázis kerül egyensúlyba egy erősebben rendezett nematikus fázissal. Az egyensúlyi nematikus-nematikus fázisátalakulás sűrűségei és rendparaméterei: $\rho_{n1}=5.32$ és $S_1=0.62$ illetve $\rho_{n1}=8.89$ és $S_2=0.97$. A rendparaméter a Z8 modell esetén is egyhez tart a nematikus fázisban a sűrűség növekedésével.



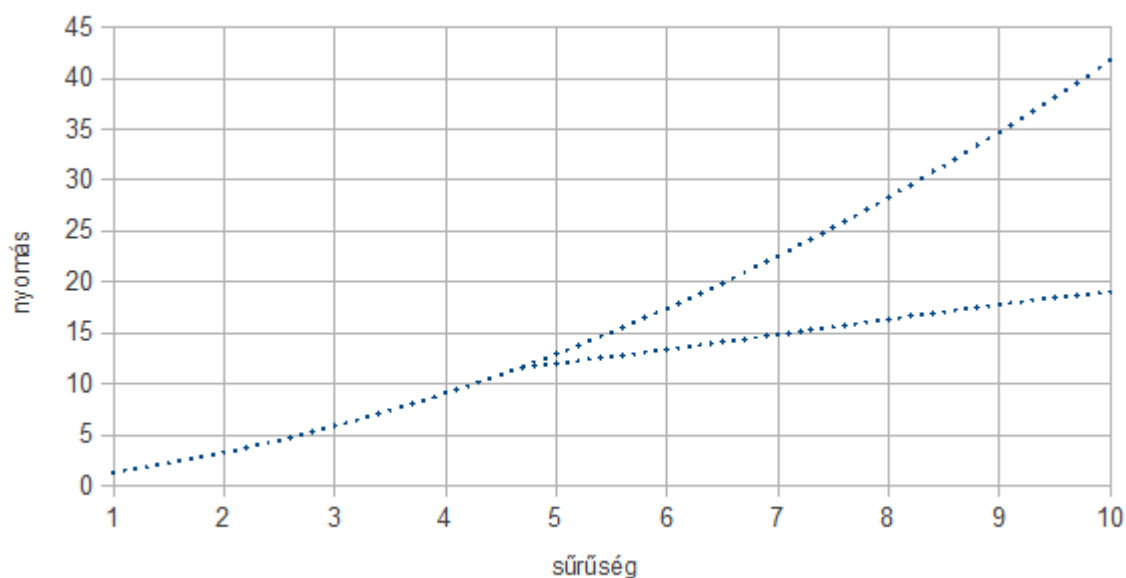
15. ábra Rendparaméter a sűrűség függvényében (Z8 modell)

3.5 A Z16 modell bemutatása

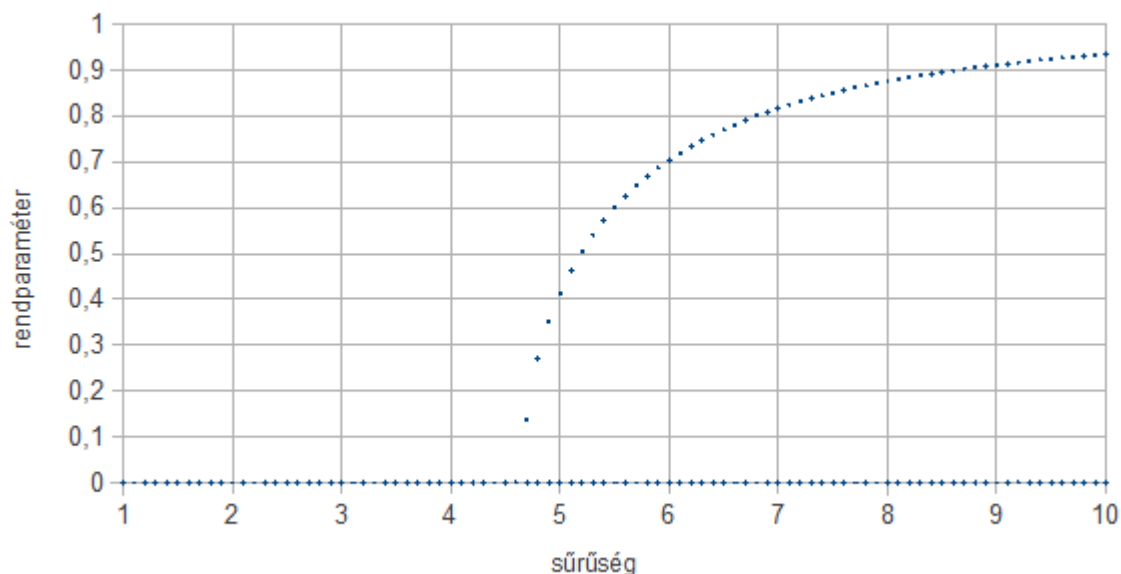
A Z16 modell egy 16 komponensű rendszer, ebben az esetben a szögelfordulások már csak 11,25 fokok. Ez a modell az előzőekhez képest relatíve kis lépésközűnek mondható, de még mindig elegendően kis komponens számú ahhoz, hogy a számolások ne váljanak túlzottan komplikálttá. A szabadenergia- sűrűség grafikon a 16. ábrán az előzőekhez hasonlóan alakul.



16. ábra Szabadenergia a sűrűség függvényében (Z16 modell)



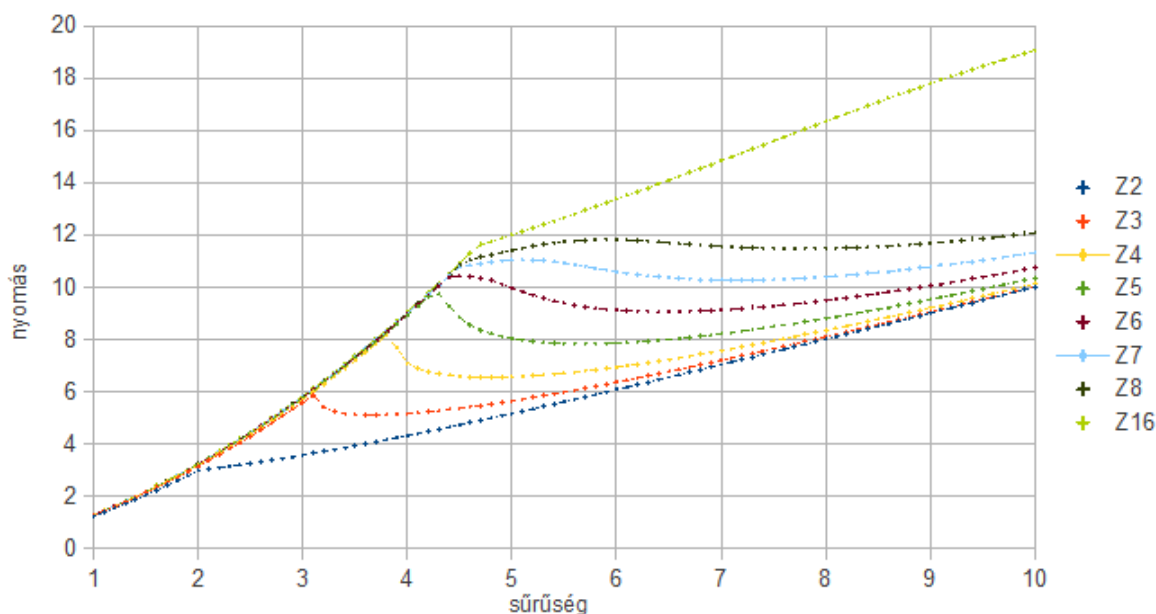
17. ábra Nyomás a sűrűség függvényében (Z16 modell)



18. ábra Rendparaméter a sűrűség függvényében (Z16 modell)

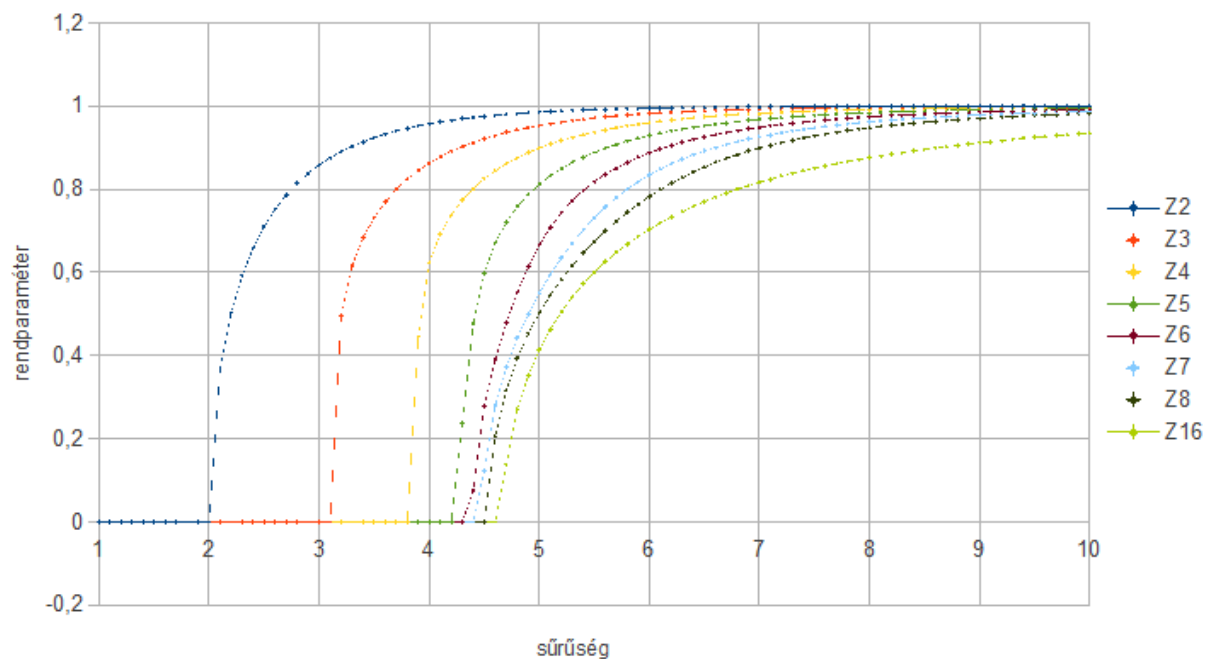
A 17. ábra azt mutatja, hogy nincs van der Waals hurok a nyomás-sűrűség grafikonon, ami azt bizonyítja, hogy csak egy izotróp-nematikus másodrendű fázisátalakulás megy végbe.

A nyomások alakulását a sűrűség függvényében különböző komponensek esetén a 19. ábrán láthatjuk összevetve. Ezen az ábrán jól látszik, milyen komponens számnál kezd el megjelenni az elsőrendű fázisátalakulás. A van der Waals hurkok szemre is jól láthatók, ám a komponens szám növelésével ügyelnünk kell arra, hogy a hurkok ellaposodnak és elnyúlnak a sűrűség tengely irányában, így széles sűrűség tartományban kell vizsgálni a fázisegyensúlyt, ahhoz, hogy megkaphassuk a hozzá tartozó ρ_i és ρ_n sűrűségét.

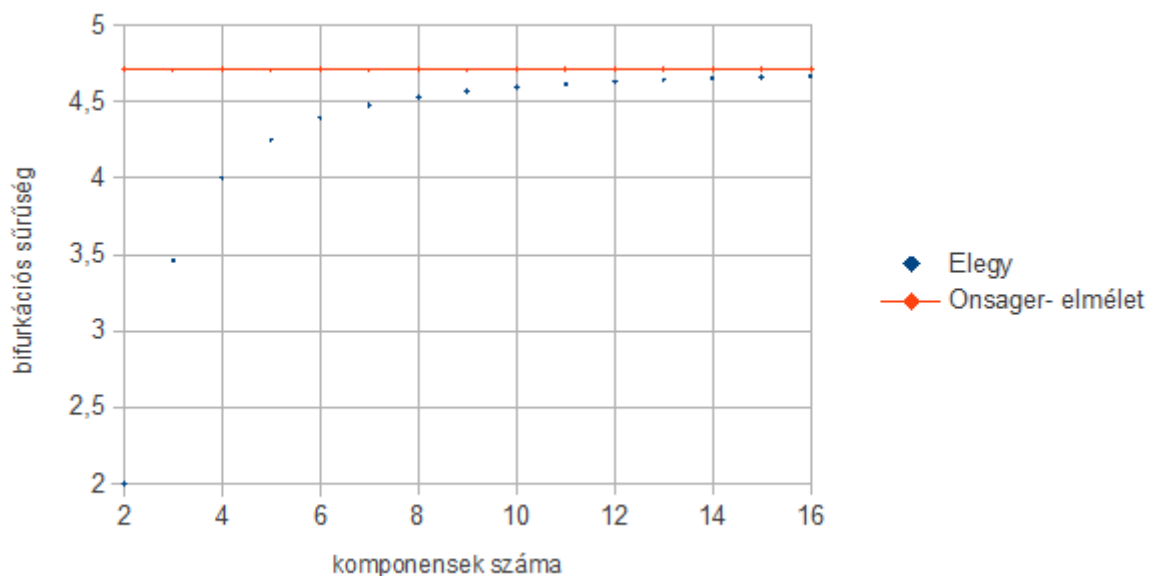


19. ábra Nyomás a sűrűség függvényében (modellek összevetése)

Az is jól látszik, hogy a komponensszám növekedésével az izotróp fázis nyomása csak csekély mértékben változik, míg a nematikus fázis nyomása jelentősen növekszik. A 20. ábrán jól látszik, hogy a rendparaméter egyre nagyobb komponensű rendszerek esetén egyre nagyobb sűrűségeknél kezd el nőni, és minél nagyobb sűrűségeknél vizsgáljuk a görbét, annál laposabban (kisebb meredekséggel) kezdi el közelíteni egyet, azaz csak később éri el a tökéletes nematikus fázist.



20. ábra Rendparaméter a sűrűség függvényében (különböző modellek összevetése)

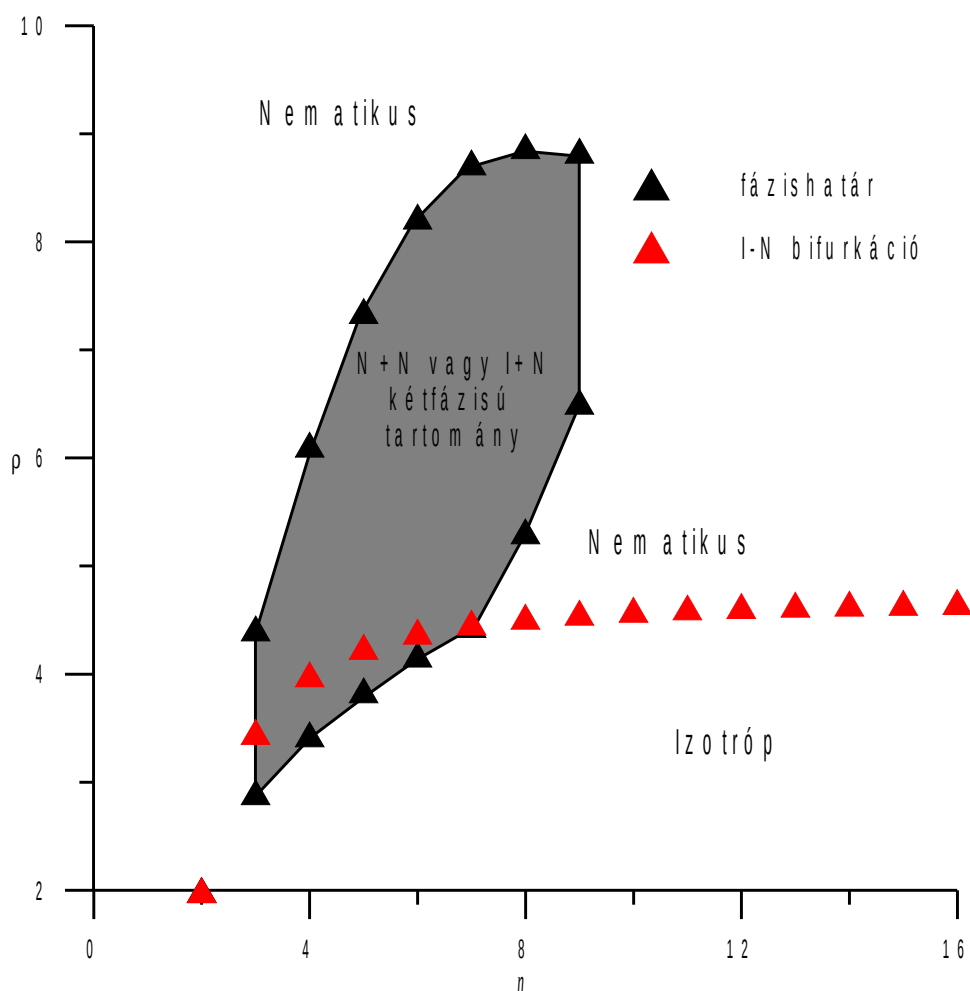


21. ábra Bifurkációs sűrűség a komponensek számának függvényében

Ha tovább vizsgáljuk a bifurkációs sűrűségeket és ábrázoljuk őket a különböző komponensek

függvényében, akkor azt fogjuk látni, hogy 4,71-hez tart a komponens szám növelésével. Ezt az értéket az Onsager-elmélet adja meg egzakt módon, ami $\rho_{bif,max}=1,5\pi$. Jól látható a 21. ábrán, hogy az Onsager-elmélet szerinti érték és a Zwanzig-közelítéssel meghatározott 16 komponensű modell között az eltérés már elhanyagolhatóan kicsi.

Ábrázolva a fázisátalakulásokhoz tartozó sűrűségeket a komponensszám függvényében a 22. ábrán azt láthatjuk, hogy a 2 komponensű rendszerben másodrendű fázisátalakulás van. A 3 komponensű rendszerben már megjelenik az elsőrendű fázisátalakulás. Ez átalakulási tartomány kiszélesedik a komponensszám növekedésével, 8 és 9 komponensű elegynél nematikus-nematikus egyensúly lép fel másodrendű izotróp-nematikus fázisátalakulás mellett, s végül a 9-nél több komponensű rendszerekben ismét csak egy másodrendű izotróp-nematikus fázisátalakulás játszódik le.



22. ábra. Fázisdiagram a komponensek számának függvényében

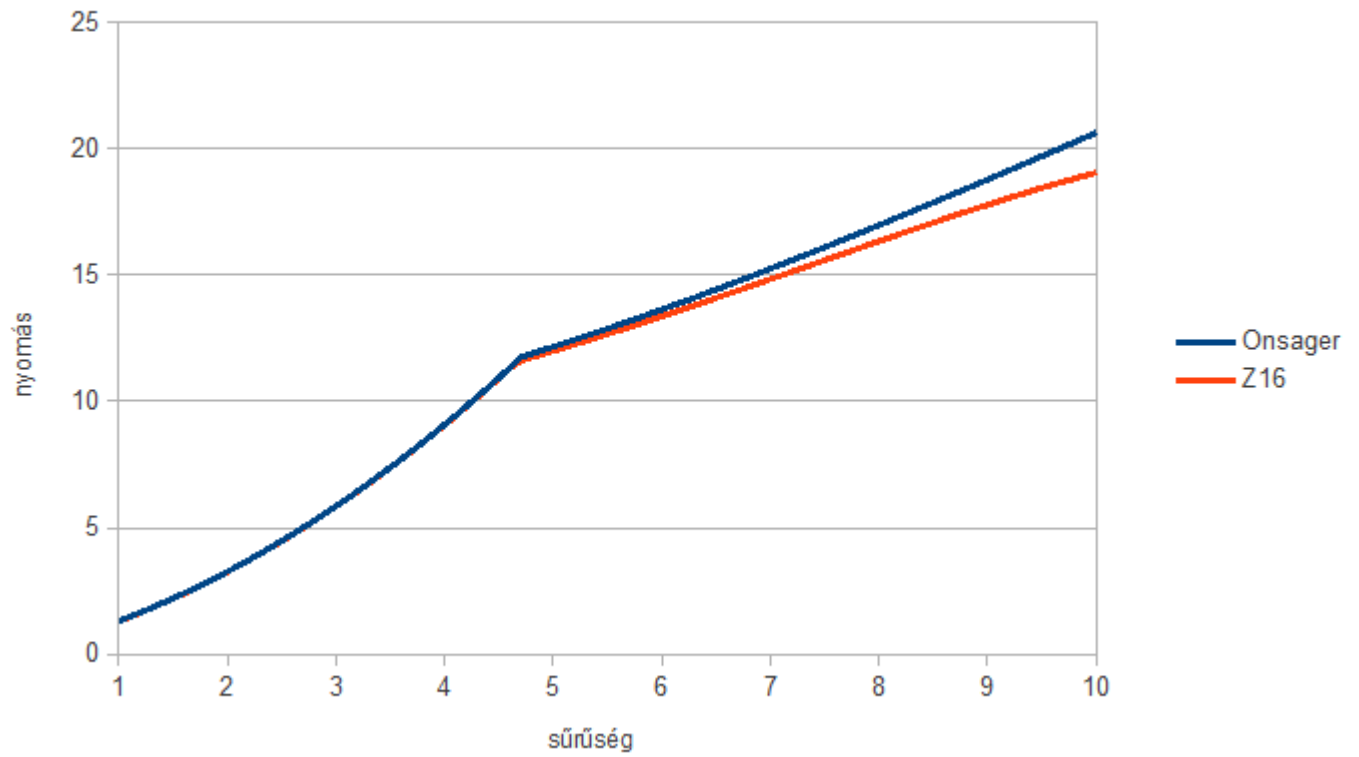
3.6 Elegymodell és az Onsager-elmélet összehasonlítása

Az Onsager elmélet szerint [11] a szabadon forgó pálcikák rendszere a másodrendű Viriál-sorfejtéssel van leírva. A különbség az Onsager-elmélet és az általam használt elegy-modell között, hogy a móltörtek helyett az Onsager-elmélet orientációs eloszlásfüggvényekkel írja le részecskék irány szerinti eloszlását. Így a szabadenergiát az eloszlásfüggvénnyel megadva az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\frac{\beta F}{N} = \ln \rho - 1 + \int_0^{2\pi} f(\phi) \ln(2\pi f(\phi)) + \frac{1}{2} \rho \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 f(\phi_1) f(\phi_2) A_{exc}(\phi_1 - \phi_2) , \quad (24)$$

ahol $f(\phi)$ az orientációs eloszlásfüggvény, ami egyre normált $\int_0^{2\pi} d\phi f(\phi) = 1$. Mivel ezt a függvényt $(f(\phi))$ nem ismerjük, ezért a szabadenergiát eloszlásfüggvény szerint kell minimalizálni. A feladat igen nehéz, mert a szokásos függvényderiválás helyett funkcionálderiválást kell csinálni, ami felsőbb matematikai ismereteket igényel. Továbbá az egyenletnek úgy kell nullának lennie, hogy az eloszlásfüggvény normáltsága megmaradjon (feltételes minimalizálás). Onsager ezt úgy oldotta meg, hogy szabad paramétert tartalmazó normált próbafüggvényekkel közelítette az eloszlásfüggvényt, és helyettesítette be a szabadenergia-funkcionálba, majd a minimalizálást a szabad paraméterrel történő deriválással oldotta meg. Az így kapott eredmény csak közelítő volt, de megmutatta, hogy létezik izotróp-nematikus fázisátalakulás. Azóta már sikerült a funkcionál-minimalizálási feladatot numerikusan is megoldani [12].

Az elegy-modellből és a folytonos Onsager-elméletből kapott eredményeket az 23. ábrán láthatjuk. Az általam kidolgozott 16 komponensű modell nagyon jól reprodukálja a folytonos rendszerre vonatkozó numerikus adatokat mind az izotróp mind a nematikus fázisban, és jelentős eltérés csak a nagy sűrűségű nematikus fázis esetén fordul elő. Ami azt bizonyítja, hogy a folyadékkristályok is modellezhetőek elegyként, és 16 komponensű elegy-modell elégséges ahhoz, hogy tetszőleges orientációs rendeződést mutató kétdimenziós folyadékkristályokat vizsgáljunk.



23. ábra Nyomás a sűrűség függvényében (Onsager-elmélet és a Z16 modell összehasonlítása)

4. Összefoglalás

A folyadékkristályok pálcika-modelljét vizsgáltam másodrendű Viriál-sorfejtéssel. Az általam használt modellben a pálcikák nem foroghattak el szabadon, és csak véges számú, de egyenletes eloszlású irányokban állhattak. Minden szögbeálláshoz móltörtet rendeltem és a rendszert egy n -komponensű elegynek tekintettem. Számolásaimban megengedtem, hogy bármelyik komponens molekulája átalakuljon egy másik komponens molekulájává (ezzel orientációs irányt változtatva) a kémiai egyensúly megtartása mellett. Adott sűrűségnél az n -komponensű elegyre n darab csatolt egyenletet kaptam, amelynek megoldása adta az egyensúlyi móltörtöket. Az ebből számított egyensúlyi móltörtök adták meg a pálcikák különböző irány szerinti eloszlását.

Számolásaimat kétkomponensű elegyek vizsgálatával kezdtem, ami csak egymásra merőleges irányokat enged meg. Itt azt kaptam, hogy a pálcikák izotróp-nematikus másodrendű átalakuláson mennek át $\rho=2$ sűrűségnél. Ez az eredmény még nagyon eltér a szabadon forgó pálcikákra vonatkozó Onsager-elmélet eredményeitől, amely szerint az átalakulás ugyan másodrendű, de az átalakulás $\rho=4.7$ -nél lép fel, ezért a számolási módszert kiterjesztettem három- és négykomponensű elegyekre is. Ahol ugyan az átalakulási sűrűség közelebb került a szabadon forgó pálcikák eredményeihez, de az átalakulás rendje elsőrendűvé vált, így növelve a komponensszámot folytattam a vizsgálatot. Másodrendű izotróp-nematikus átalakulást először $n=8$ -nál kaptam, de ekkor még egy nematikus-nematikus fázisátalakulás is megjelenik, viszont az $n=10$ -nél már eltűnik, de ekkor az izotróp-nematikus átalakuláshoz tartozó sűrűség még csak 4.6 volt, ami hibahatáron kívül esik. A szabadon forgó rendszerre vonatkozó sűrűségértéket gyakorlatilag visszaadja az a 16 komponensű elegy-modell, így az $n=16$ komponens esetén már nagyon jól modellezhető a szabadon forgó pálcikák rendszere.

A módszer előnye, hogy a folyadékkristályok elegyként történő modellezése viszonylag egyszerű számításokat igényel, és a legbonyolultabb esetben is csak egy 16 egyenletből álló egyenletrendszert kell megoldani az egyensúlyi móltörtökre. Ezen kívül előnye a modellnek, hogy könnyen értelmezhető a hozzá kapcsolódó Viriál-elmélet, egyszerű matematikai ismereteket igényel, és a szabadon forgó rendszer orientációs eloszlásfüggvényének mellőzése miatt nem kell funkcionál-minimalizálást végeznünk.

Terveim között szerepel, hogy az elegy-modellt kiterjesszem háromdimenziós szabadon forgó pálcikák rendszerére is. Ekkor az egyenleteink csak annyiban módosulnak, hogy a kizárási terület szerepét a kizárási térfogat veszi át. Számolási nehézségként lép fel, hogy ebben az esetben nem egy kört kell egyenletesen beosztani, hanem egy gömbön kell az irányokat egyenletesen megválasztani.

Irodalom jegyzék:

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Mesophase>
- [2] <http://muveszet-tudomany.hu/magyar/tudomany/foly-krist.html>
- [3] Dr. Varga Szabolcs, Folyadékkristályok,
http://fizikaweb.uni-pannon.hu/fizika_content/Oktatas/Bev_kem_kut_lab/folyadekkristalyok.pdf
- [4] N. F. Boussein, C. Leal, C. S. McAllister, K. K. Ewert, Y. Li, C. E. Samuel és C. R. Safinya, JACS, 133, 7585 (2011).
- [5] M. Banno, Z-Q. Wu, K. Nagai, S-i Sakurai, K. Okoshi és E. Yashima, Macromolecules, 43, 6553 (2010).
- [6] Jian-Ru Gong és Li-Jun Wan, J. Phys. Chem. B, 109, 18733 (2005).
- [7] M. P. Allen és D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Oxford Science Publication (1987).
- [8] http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/Density-functional_theory
- [9] D. Frenkel és R. Eppenga, Phys. Rev. A., 31, 1776 (1985).
- [10] R. L. C. Vink Eur. Phys. J. B 72, 225 (2009).
- [11] L. Onsager, Ann. N.Y. Acad. Sci., 51, 627 (1949).
- [12] A. Chrzanowska, Acta Physica Polonica B, 36, 3163 (2005).
- [13] R. Zwanzig, J. Chem. Phys., 39, 1714 (1963).
- [14] T. Fischer és R. L. C. Vink, Europhys. Lett, 85, 56003 (2009).
- [15] M. Plischke és B. Bergersen, Equilibrium Statistical Physics, World Scientific (1994).