

CIEKŁOKRYSTALICZNE STRUKTURY NEMATYCZNE O NIESTANDARDOWYCH SYMETRIACH

Grzegorz Pająk

Praca doktorska wykonana w Zakładzie Fizyki
Statystycznej pod kierunkiem prof. dr hab. Lecha Longi

UNIwersytet Jagielloński
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Kraków 2009

Spis publikacji

1. Lech Longa, Grzegorz Pająk, *Luckhurst–Romano model of thermotropic biaxial nematic phase*, Liquid Crystals **32**, 1409 (2005).
2. Lech Longa, Grzegorz Pająk, Thomas Wydro, *Stability of biaxial nematic phase for systems with variable molecular shape anisotropy*, Physical Review E **76**, 011703 (2007).
3. Lech Longa, Grzegorz Pająk, Thomas Wydro, *Chiral symmetry breaking in bent–core liquid crystals*, Physical Review E **79**, 040701(R) (2009).
4. Lech Longa, Grzegorz Pająk, Thomas Wydro, *Bent–core liquid crystals: from quadrupolar and octupolar interactions to chiral phase* (w przygotowaniu).

Prezentacje

1. Plakat zatytułowany „*Stability of biaxial nematic phase for systems with variable molecular shape anisotropy*”, zaprezentowany został w 2007 roku na następujących konferencjach naukowych: *2nd Warsaw School of Statistical Physics* w Kazimierzu Dolnym, oraz *9th European Conference on Liquid Crystals* w Lizbonie.
2. Seminarium wygłoszone dla: *The Laboratory of Soft Matter Mathematical Modelling* na wydziale matematyki Uniwersytetu w Pawii o tytule „*The influence of variable molecular shape anisotropy on stability of biaxial nematic phase*” (2007).
3. Poster o tytule „*Unusual phases for bent–core lattice model: breaking of chiral symmetry*”, przedstawiony został w 2008 roku na dwóch konferencjach naukowych: *22nd International Liquid Crystal Conference* na wyspie Jeju w Korei, oraz *21st Marian Smoluchowski Symposium on Statistical Physics* w Zakopanem.
4. W ramach cyklu seminaryjnego grupy fizyki statystycznej na Uniwersytecie w Nancy wygłoszenie seminarium pod tytułem „*The model of liquid crystals with chiral symmetry breaking*” (2008).
5. Prezentacja plakatu „*Lattice model of liquid crystalline structures with spontaneously broken chiral symmetry*” na konferencji *Frontiers of soft condensed matter 2009* w Les Houches.

Streszczenie

Niniejsza praca stanowi zwarte ujęcie zagadnień opisu i analizy przejść fazowych nematycznych struktur ciekłokrystalicznych, czyli stanów skupienia materii nie wykazujących translacyjnego porządku dalekiego zasięgu przy równoczesnym występowaniu długozasięgowego porządku orientacyjnego. Układy posiadające stabilne fazy nematyczne składają się z anizotropowych molekuł, których wzajemne oddziaływanie promuje orientowanie się cząsteczek w próbce wzdłuż wyróżnionych kierunków zwanych direktorami. W zależności od symetrii kształtu molekuł oraz ich oddziaływań występują nematyki o różnych symetriach globalnych. Standardowymi przykładami struktur tego typu są jednoosiowe geometrie występujące w formie wydłużonej lub spłaszczonej elipsoidy obrotowej. Naturalnym uogólnieniem jest nematyczna struktura dwuosiowa charakteryzująca się tym, iż molekuly w układzie porządkują się równocześnie wzdłuż dwóch, prostopadłych direktorów. Głównym celem tej pracy było zbadanie związku pomiędzy symetrią, samoorganizacją i własnościami molekularnymi nie tylko dla typowych nematyków, ale także dla ostatnio odkrytych ciekłokrystalicznych struktur tetraedrycznych [1]. Najważniejszą kwestią jest przedyskutowanie jak różne człony w oddziaływaniu wpływają na stabilizację nematycznych struktur ciekłokrystalicznych.

Analiza stabilności różnorodnych faz nematycznych została przeprowadzona przy pomocy dwóch molekularnych modeli teoretycznych służących do opisu układów wykazujących istnienie pożądaných struktur ciekłokrystalicznych. Pierwszym jest model Muldera i Ruijgroka [2] oddziaływujących kwadrupoli, którego uogólnienie posłużyło do rozszerzenia badań nad stabilizacją dwuosiowej fazy nematycznej na układy z polidispersyjnością molekuł. Drugie podejście do molekularnego modelowania układów ciekłokrystalicznych, służące w głównej mierze badaniu porządku nematycznego o niestandardowych symetriach, zostało wykonane w oparciu o uogólniony model minimalnego sprzężenia dla nematyków, gdzie poza wiodącymi oddziaływaniami momentów kwadrupolowych, występują oddziaływania oktupoli. Badanie tej teorii jest szczególnie istotne dla zrozumienia obserwowanego spontanicznego łamania symetrii chiralnej w układach ciekłokrystalicznych składających się z achiralnych molekuł w kształcie banana (układy typu *bent-core*) [3–12]. Analiza powyższych modeli została

wykonana w oparciu o obliczenia w przybliżeniu średniego pola dla rozkładu kanonicznego mikrostanów badanych układów.

W rozdziale pierwszym zawierają się ogólne wiadomości dotyczące badanych struktur ciekłokrystalicznych. Przedstawione są tam podstawowe definicje związane bezpośrednio z analizowanymi układami, oraz graficzne interpretacje niektórych wielkości, a także zebrane są najważniejsze wyniki eksperymentalne mające odniesienie do przeprowadzonych badań.

Rozdział drugi niniejszej pracy przedstawia wyniki badań dla uogólnionej teorii Muldera i Ruijgroka opisu układów ciekłokrystalicznych złożonych z molekuł, które nie są sferycznie symetryczne. Najważniejszym elementem tego modelu jest przedstawienie relacji pomiędzy dwuosiowym obiektem a symetrią $SU(3)$, oraz zastosowanie tego związku do opisu standardowych nematyków. Faktyczną zaletą początkowej teorii jest wyznaczenie średniopolewej funkcji rozdziału w sposób analityczny, przez co unika się liczenia wielowymiarowych całek po orientacyjnych stopniach swobody – zazwyczaj są to względne kąty Eulera. Po odtworzeniu diagramu fazowego dla termotropowych nematyków, rozważany jest wpływ zmiennej anizotropii kształtu molekuł na stabilność fazy dwuosiowej, czyli wprowadzony zostaje opis polidispersyjności miceli w układzie. Oznacza to, że kształt cząsteczek jest zmienną dynamiczną dla której przy ustalonych warunkach równowagowych istnieje pewien samouzgodniony rozkład dopuszczalnych losowych kształtów molekuł. Tak określona teoria stanowi modelowy opis układów liotropowych, dla której należy określić czy w takich układach łatwiej otrzymać stabilnego nematyka dwuosiowego.

Analiza tego zagadnienia wymaga określenia rozkładu kształtów anizotropowych cząsteczek. Wprowadzenie do oryginalnej teorii polidispersyjności wykonane jest poprzez gaussowski rozkład prawdopodobieństwa narzucony na parametry molekularne modelu, które opisują kształt cząsteczek. Wybór rozkładu Gaussa jest zgodny z zasadą maksimum entropii informacyjnej przy założeniu, że posiada się informację tylko o wartościach średnich i wszystkich momentach drugiego rzędu – a takie wielkości mogą zostać uzyskane eksperymentalnie [13–15]. Niezerowe wartości drugich momentów gaussowskiej funkcji gęstości prawdopodobieństwa wpływają na zmianę topologii monodispersyjnego diagramu fazowego. Obserwuje się, że polidispersyjność zmienia nie tylko zakres stabilnej fazy dwuosiowej, ale także modyfikuje jakościowe zachowanie

się układu. Najbardziej ogólny wynik stwierdza, że przejście fazowe od fazy nieuporządkowanej do faz nematycznych występuje przy wyższych temperaturach gdy dopuszczone są fluktuacje kształtów molekuł. Zmiany prowadzące do pojawienia się nowych klas diagramów fazowych obejmują między innymi rozszczepienie, pierwotnie poczwórnego, punktu Landaua na dwa punkty potrójne połączone linią bezpośredniego przejścia fazowego od struktury izotropowej do nematyka dwuosiowego. Rezultaty badania tego modelu prowadzą do wniosku, że w zależności od własności układu polidispersyjnego stabilny zakres dwuosiowego nematyka może być powiększony lub zmniejszony w porównaniu z początkową sytuacją. Promowanie dużego obszaru stabilności fazy dwuosiowej w układzie ma miejsce gdy, występują zmiany kształtu cząsteczek dla dwóch spośród trzech molekularnych osi głównych, lub gdy fluktuują wszystkie osie główne miceli przy równoczesnym występowaniu silnych korelacji pomiędzy nimi.

W kolejnym rozdziale pracy przeanalizowano wpływ równoczesnego występowania kwadrupolowych i oktopolowych oddziaływań na stabilizację nematycznych faz o niestandardowych symetriach. Analiza może mieć zastosowanie w szczególności dla układów typu *bent-core*. Pełny opis układów składających się z cząsteczek w kształcie bumerangu wymaga uwzględnienia oddziaływań pomiędzy momentami dipolowymi (sterycznymi i elektrycznymi) [3], co dodatkowo prowadziłoby do powstawania struktur polarnych. Zawężając badania pomijam efekty od oddziaływań dipoli i koncentruję się przede wszystkim na sprawdzeniu wzajemnej interakcji jednoosiowego, dwuosiowego, oraz tetraedrycznego przyczynku do mikroskopowych oddziaływań molekularnych. Ponieważ badania dotyczą struktur wykazujących jedynie porządek orientacyjny, to do opisu takich układów wykorzystuje się uogólniony model dyspersyjnych oddziaływań punktowych Lebwohla – Lashera. Konstrukcja mikroskopowego modelu zawiera wprowadzenie rotacyjnie i inwersyjnie niezmienniczego potencjału oddziaływania pomiędzy parą molekuł, które oprócz jednoosiowego i dwuosiowego wkładu łącznie zawartych w kwadrupolowym tensorze, posiada także dodatek od tetraedrycznego tensora trzeciego rzędu. Dla tak zdefiniowanego modelu należy sprawdzić warunki wyznaczone przez parametry modelu, przy których stabilizują się różne fazy ciekłokrystaliczne ze szczególnym uwzględnieniem struktury chiralnej.

Badanie tego modelu pozwoliło zidentyfikować cztery klasy diagramów fazowych występujących przy różnych wartościach stałych sprężenia w oddziaływaniu. Oprócz

typowych jednoosiowych i dwuosiowych nematyków, stabilizują się niestandardowe fazy ciekłokrystaliczne: tetraedryczna (T), nematyczno tetraedryczna (N_T), oraz chiralna nematyczno tetraedryczna (N_T^*). Wszystkie wymienione fazy pojawiły się jako efekt wzajemnej kombinacji oddziaływań kwadrupolowych z oktupolowymi i są przestrzennie jednorodnymi, anizotropowymi strukturami. Faza N_T występuje w formie wydłużonej lub spłaszczonej, oraz stabilizuje się gdy w układzie pojawia się równocześnie porządek jednoosiowy i tetraedryczny, natomiast stabilna faza chiralna N_T^* wyłania się wtedy, gdy kondensuje zarówno porządek dwuosiowy jak i tetraedryczny. Wśród wyznaczonych diagramów fazowych na szczególną uwagę zasługuje przypadek z punktem Landaua gdzie współistnieje sześć różnych faz. Uzyskane rezultaty prowadzą do ogólnej konkluzji, że dla niechiralnych układów typu *bent-core* występować może stabilizacja termotropowych struktur o uporządkowaniu nematycznym, wśród których są jednoosiowe i dwuosiowe nematyki, oraz trzy wyżej wymienione egzotyczne ciecze nematyczne. Najbardziej interesujące jest pojawienie się chiralnej struktury dla układów złożonych z achiralnych molekuł. Za występowanie tego spontanicznego złamania symetrii odpowiedzialna jest łączna obecność członów kwadrupolowych i oktupolowych w oddziaływaniu. Co więcej wnioski te dotyczą dowolnych układów dla których współistnieje nematyczny porządek jednoosiowy, dwuosiowy i tetraedryczny.

Spis treści

1	PODSTAWOWE WIADOMOŚCI O BADANYCH STRUKTURACH.....	9
1.1	TYPOWE FAZY NEMATYCZNE W CIEKŁYCH KRYSZTAŁACH	10
1.1.1	<i>Wielkości służące do opisu struktur.....</i>	<i>12</i>
1.1.2	<i>Charakterystyczne własności.....</i>	<i>16</i>
1.2	FAZY NEMATYCZNE W UKŁADACH LIOTROPOWYCH.....	17
1.2.1	<i>Elementarne struktury dla molekuł surfaktanta</i>	<i>17</i>
1.2.2	<i>Porządkowanie się miceli</i>	<i>19</i>
1.3	MEZOSKOPOWA STRUKTURA TETRAEDRYCZNA	21
1.4	NIESTANDARDOWY PORZĄDEK NEMATYCZNY	22
1.4.1	<i>Jednoosiowo odkształcona faza tetraedryczna</i>	<i>23</i>
1.4.2	<i>Chiralna struktura o globalnej symetrii D_2.....</i>	<i>24</i>
2	UOGÓLNIONY MODEL MULDERA – RUIJGROKA.....	25
2.1	DWUOSIOWA MOLEKUŁA A SYMETRIA $SU(3)$	25
2.2	OPIS KLASYCZNYCH NEMATYKÓW W TEORII.....	29
2.2.1	<i>Ścisłe rozwiązanie średniopolowe</i>	<i>30</i>
2.2.2	<i>Monodispersyjny diagram fazowy</i>	<i>32</i>
2.3	MODELOWANIE POLIDYSPERSYJNOŚCI.....	34
2.3.1	<i>Diagramy fazowe</i>	<i>36</i>
2.3.2	<i>Analiza otrzymanych wyników.....</i>	<i>40</i>
3	ROZSZERZONY MODEL LEBWOHLA – LASHERA	43
3.1	WPROWADZENIE ODDZIAŁYWAŃ OKTUPOLOWYCH	43
3.1.1	<i>Przypadki wcześniej przebadane</i>	<i>45</i>

3.1.2	<i>Symetria chiralna</i>	46
3.2	OPIS STRUKTUR NEMATYCZNYCH W MODELU	47
3.2.1	<i>Definicja parametrów porządku</i>	48
3.2.2	<i>Omówienie uzyskanych rezultatów</i>	51
3.2.3	<i>Uwzględnienie symetrii dualnej</i>	58
4	PODSUMOWANIE	63
	DODATEK SYMETRYZACJA TENSORÓW SFERYCZNYCH	67
	BIBLIOGRAFIA	71

1 Podstawowe wiadomości o badanych strukturach

Przedmiotem modelowania teoretycznego przeprowadzonego w dalszej części pracy są substancje nazywane nematycznymi ciekłymi kryształami, czyli związki chemiczne dla których występują pośrednie stany materii pomiędzy cieczą izotropową a fazą krystaliczną. Najbardziej charakterystyczną cechą tych struktur jest występowanie długozasięgowego porządku orientacyjnego pomiędzy molekułami z których są złożone, przy równoczesnym braku pozycyjnej korelacji dalekiego zasięgu dla środków mas tych cząsteczek. Oprócz nematyków pojawiają się także smektyczne fazy ciekłokrystaliczne, często nazywane także fazami kolumnowymi, dla których dodatkowo występuje jednowymiarowe lub dwuwymiarowe uporządkowanie translacyjne [13].

Przejścia fazowe prowadzące do stabilnych struktur ciekłokrystalicznych mogą występować pod wpływem zmian parametrów termodynamicznych układu: temperatura, ciśnienie, stężenia składników mieszaniny, ale także budowa chemiczna molekuł, oraz inne wielkości fizyczne i chemiczne substancji znacząco modyfikują zakres stabilności tych faz. Ze względu na sposób pojawiania się faz ciekłokrystalicznych rozróżnia się następujące rodzaje substancji: liotropowe i termotropowe. Układy termotropowe są związkami jednoskładnikowymi lub wieloskładnikowymi, dla których przejścia fazowe występują pod wpływem zmian temperatury lub ciśnienia. Związki liotropowe natomiast są mieszaninami na ogół wieloskładnikowymi, gdzie przejścia fazowe występują także pod wpływem zmian stężenia i składu składników. Druga grupa substancji wykazuje zaskakująco duży polimorfizm różnych faz ciekłokrystalicznych [15, 16]. Opis przejść fazowych w zakresie makroskopowym wymaga wyznaczenia równowagi dla takich układów złożonych, przy ustalonych warunkach termodynamicznych. Z tego powodu badania wykonane przy pomocy metod statycznych są efektywnym źródłem dającym podglądowy obraz zachowania się takich substancji.

Powyższe zwięźle przedstawione klasyfikacje ciekłych kryształów odzwierciedlają aktualną systematykę tych niezwykłych struktur. Natomiast początkowe odkrycia takich stanów materii identyfikowały tylko występowanie niespotykanej cieczy wykazującej dwójłomność optyczną. Jako rok odkrycia ciekłych kryształów przyjmuje się rok 1888; wtedy to, botanik Friedrich Reinitzer uzyskał związek – benzoesan cholesterolu – który posiadał przejście fazowe w obrębie fazy ciekłej [17]. Jego współpraca z fizykiem Otto

Lehmannem pozwoliła ustalić, że ta niezwykle zachowująca się substancja posiada pośredni stan skupienia materii uporządkowanej cieczy. Biorąc pod uwagę obserwowane własności nowej struktury, Lehmann nazwał tego typu fazy *fließende Kristalle*, czyli płynącymi kryształami. Nazwa ta w zmodyfikowanej formie, czyli ciekłe kryształy lub mezofazy, jest obecnie powszechnie używana także dla całej gałęzi nauki zajmującej się takimi substancjami. Jednakże pierwsze obserwacje zjawiska występowania dwójłomnej cieczy miało miejsce ponad trzydzieści lat wcześniej przy badaniu stearyny i mieliny przez Heintza, Virchowa, oraz Mettenheimera [18].

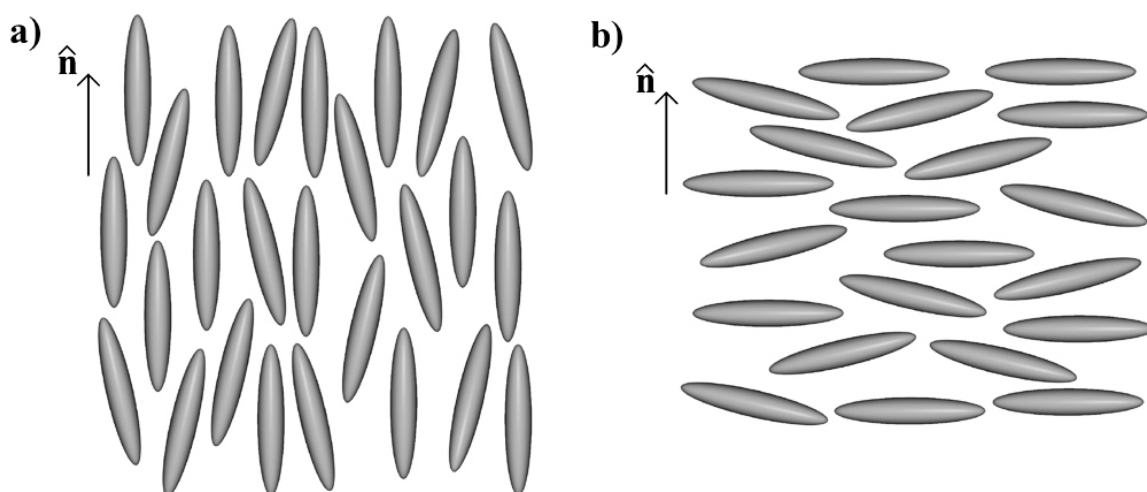
Ciekłe kryształy są obecne w wielu zastosowaniach technologicznych obejmujących między innymi przedmioty codziennego użytku od monitorów komputerowych po dodatki do farb zmieniających kolor pod wpływem temperatury. Dlatego badania dotyczące struktur ciekłokrystalicznych są istotnym elementem nie tylko w badaniach podstawowych [13, 15, 16, 19, 20], ale także poszukiwaniu nowych i rozwijaniu istniejących zastosowań przemysłowych. Związki posiadające mezofazy wykorzystuje się, między innymi, przy budowie wyświetlaczy LCD [21], przy produkcji urządzeń optoelektronicznych [22, 23], czy też w procesie wytwarzania Kevlaru, czyli włókna o bardzo wysokiej odporności mechanicznej na rozciąganie. Ponadto substancje ciekłokrystaliczne są obecne w układach biologicznych np. jako element budujący błonę komórkową [24], gdzie stanowią zabezpieczenie przed zniszczeniem błony gdy wzrasta temperatura w układzie.

1.1 Typowe fazy nematyczne w ciekłych kryształach

Niezależnie od tego czy rozważa się układ liotropowy czy termotropowy, wielkości służące do scharakteryzowania podstawowych struktur nematycznych są takie same. Czynnikiem rozróżniającym kolejne stany mezoskopowe jest globalna symetria jaką układ posiada w tych uporządkowanych orientacyjnie fazach. Oznacza to, że molekuly dla tych struktur mają tendencję do ustawiania się wzdłuż symetrycznie wyróżnionych kierunków w przestrzeni, nazywanych dyrektorami. Wyznacza się je poprzez uśrednioną orientację wszystkich molekuł w układzie. Natomiast w praktyce dyrektory są ustalone za pomocą czynników zewnętrznych takich jak pola magnetyczne lub elektryczne.

Obecnie za konwencjonalne nematyki uznaje się fazy jednoosiowe (N_U) i dwuosiowe (N_B) wykazujące odpowiednio symetrię cylindryczną ($D_{\infty h}$) i prostopadłościenną (D_{2h}).

Jednakże pierwotna identyfikacja i opis zawierała tylko jednoosiowe nematiczne ciekłe kryształy [13, 19, 20, 25] schematycznie przedstawione na rysunku (1.1). Ta początkowa klasyfikacja nematicków uwzględniała tylko taką symetrię fazy występującą w dwóch wersjach dla związków: a) zbudowanych z molekuł o wydłużonym kształcie – struktura prętopodobna (N_{U+}), oraz b) złożonych z spłaszczonych cząsteczek prowadzących do stabilizacji fazy dyskopodobnej (N_{U-}). W fazach tych występuje uporządkowanie osi głównych molekuł wokół tylko jednego direktora: $\hat{n}$.

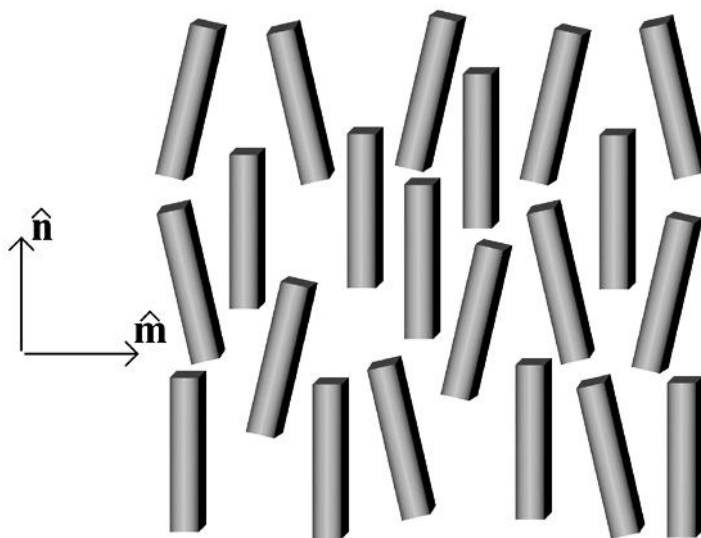


Rysunek 1.1: Szkic uporządkowania molekuł dla jednoosiowych struktur ciekłokrystalicznych: a) nematicznej prętopodobnej (N_{U+}), oraz b) nematicznej dyskopodobnej (N_{U-}).

Dalsze badania zagadnień poświęconych porządkowi nematicznemu doprowadziły do odkrycia nowej struktury – dwuosiowej cieczy nematicznej, która była naturalnym dopełnieniem faz jednoosiowych. Na istnienie takiego stanu mezoskopowego po raz pierwszy wskazał Freiser w 1970 roku [26, 27], gdy przedstawił wyniki przeprowadzonej analizy uogólnionego, na molekuły asymetryczne, modelu Maiera – Saupe [28]. Pokazał istnienie termotropowego nematyka dwuosiowego, dla którego molekuły w układzie porządkują się względem dwóch wzajemnie prostopadłych direktorów $\hat{n}$ i $\hat{m}$, a faza jest anizotropowa wzdłuż tych kierunków i trzeciego prostopadłego do nich. Szkic takiej fazy złożonej z dwuosiowych molekuł znajduje się na rysunku (1.2). Ponadto badając takie cząsteczki, Freiser przedstawił przewidywania dla układów ciekłokrystalicznych, odnośnie sekwencji przejść fazowych występującej przy malejącej temperaturze według schematu: faza izotropowa $\rightarrow$ nematyk jednoosiowy $\rightarrow$ nematyk dwuosiowy.

Doświadczalnie nematiczna faza dwuosiowa została odkryta przez Yu i Saupe [29], niemal dziesięć lat po przewidywaniach teoretycznych Freisera i zaobserwowano ją tylko

dla układów liotropowych. Ponieważ zachowanie się takich związków chemicznych jest inne niż w modelowych układach termotropowych, to różnice w sekwencji przejść fazowych są znaczące. W szczególności największe rozbieżności występują dla małych temperatur, gdyż w typowych modelach teoretycznych nie występuje powracająca faza izotropowa. Następnie przez kilkanaście lat próbowano uzyskać termotropowe związki dla których występowałyby dwuosiowe nematyki, ale znowu udawało się to tylko dla liotropowych układów [30, 31]. Przykład ten stanowi ilustrację, że badania teoretyczne i doświadczalne pokrywając różny zakres materii otaczającego świata, niekoniecznie przebiegają w tym samym kierunku. Natomiast wyniki doświadczalne sprzed pięciu lat dostarczyły dwa rodzaje substancji dla których wykryto termotropowego nematyka dwuosiowego, są to układy złożone z molekuł w kształcie banana [32, 33] i tetrapodu [34]. Pojawienie się nematyka dla układów typu *bent-core* [32, 33] stanowiło zaskoczenie, gdyż związki te charakteryzują się tym, że preferowane jest występowanie mezofaz smektycznych [4].



Rysunek 1.2: Szkic prezentujący uporządkowanie molekuł w fazie nematycznej dwuosiowej (N_B).

1.1.1 Wielkości służące do opisu struktur

Efektywnym sposobem przeprowadzenia analizy przejść fazowych pomiędzy stanami o różnych symetriach, jest wykonanie jej przy pomocy odpowiednio zidentyfikowanych parametrów porządku. Zmienne te są zdefiniowane w taki sposób aby były równe zero dla nieuporządkowanych faz wyżej symetrycznych, oraz nabywały niezerowe wartości

po przejściu do struktur uporządkowanych. Taka konstrukcja parametrów porządku pozwala bardzo przejrzysto identyfikować przejścia fazowe dla dowolnych układów złożonych. Ponadto inne wielkości stosowane do ilościowego badania przejść fazowych (np. energia swobodna) wyrażone są poprzez wprowadzone parametry porządku. Takie podejście do opisu stanów materii jest stosowane przy badaniu wszelakich układów ciekłokrystalicznych.

Parametr porządku dla standardowych nematyków

Orientacyjne własności konwencjonalnych faz nematycznych scharakteryzowane są łącznie za pomocą wiodącego parametru porządku $\mathbf{Q}$, którym jest tensor drugiego rzędu, 3 na 3, symetryczny i bezśladowy [13, 35, 36]. Wielkość ta może być zdefiniowana za pomocą anizotropowych składowych makroskopowych funkcji odpowiedzi takich jak: podatność magnetyczna χ , przenikalność dielektryczna ϵ itp. które mogą być uzyskane doświadczalnie, lub za pomocą parametrów mikroskopowych opisujących układ np. anizotropii kształtu molekuł. Najbardziej ogólna forma takiego parametru porządku posiada pięć niezależnych składowych i przyjmuje postać [37, 38]:

$$Q_{\alpha\beta} = S \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) + P \left(m_{\alpha} m_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) = \quad (1.1)$$

$$= \frac{(2S - P)}{\sqrt{6}} \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \right] - \frac{P}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (l_{\alpha} l_{\beta} - m_{\alpha} m_{\beta}) \right], \quad (1.2)$$

gdzie $\{\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{m}} \times \hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{m}}, \hat{\mathbf{n}}\}$ tworzą bazę ortonormalnych wektorów własnych $\mathbf{Q}$ do wartości własnych: $\left\{ -\frac{1}{3}S - \frac{1}{3}P, -\frac{1}{3}S + \frac{2}{3}P, \frac{2}{3}S - \frac{1}{3}P \right\}$, oraz współczynniki S i P są

nieujemne. Przedstawienie $\mathbf{Q}$ w formie równości (1.2) jest bardziej stosowne dla podania interpretacji poszczególnych składników sumy. Wielkości w nawiasach kwadratowych tworzą nieredukowalną reprezentację tensorów dla grupy punktowej D_{2h} (wiadomości zawierające detale symetryzacji znajdują się w dodatku na końcu pracy). Pierwszy wyraz opisuje przyczynek tylko jednoosiowy, natomiast drugi nawias odpowiada części czysto dwuosiowej.

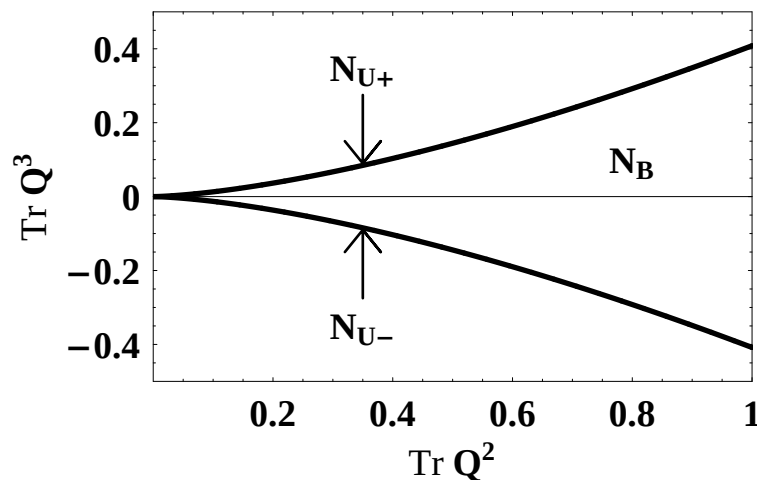
Klasyfikację możliwych faz wykonuje się poprzez analizę wartości własnych $\mathbf{Q}$ (1.1). Faza izotropowa występuje, gdy $\mathbf{Q} \equiv \mathbf{0}$ czyli wszystkie wartości własne $\mathbf{Q}$ znikają, co odpowiada sytuacji gdy: $S = P = 0$. Dla faz wykazujących uporządkowanie takie jak dla

nematyka jednoosiowego, dwie z pośród trzech wartości własnych $\mathbf{Q}$ są sobie równe, co odpowiada jednemu z następujących przypadków: $S \neq 0, P = 0$ lub $S = 0, P \neq 0$ lub $S = P$. Dla tych możliwości można napisać łączny warunek, jaki musi spełniać parametr porządku niezależnie od wyboru układu współrzędnych: $w^2 = 1$, gdzie:

$$w = \sqrt{6} \frac{\text{Tr } \mathbf{Q}^3}{(\text{Tr } \mathbf{Q}^2)^{3/2}}. \quad (1.3)$$

Zmienna w dla faz jednoosiowych może przyjmować wartości ± 1 , co odpowiada dwóm różnym wersjom tej struktury przedstawionej na rysunku (1.1). Dla $w = 1$ występuje faza prętopodobna (N_{U+}), natomiast dla $w = -1$ występuje faza dyskopodobna (N_{U-}). Najbardziej ogólny przypadek parametru porządku $\mathbf{Q}$ posiada trzy różne wartości własne i taka sytuacja opisuje stan nematyczny dwuosiowy (N_B). Wtedy wprowadzony powyżej parametr w (1.3) spełnia warunek [2, 35, 36]: $w^2 < 1$. Zatem tak zdefiniowany parametr w może służyć do identyfikacji, w jakiej fazie znajduje się układ. Struktura dla której występuje maksymalna dwuosiowość ma miejsce gdy: $2S = P$, czyli $w = 0$.

Dla dowolnej z występujących mezofaz zmienna w spełnia warunek: $w^2 \leq 1$, co po zastosowaniu równania (1.3) wprowadza wzajemne ograniczenia pomiędzy wartościami $\text{Tr } \mathbf{Q}^3$ i $\text{Tr } \mathbf{Q}^2$. Nierówność ta jako zależność funkcyjna jest zilustrowana na rysunku (1.3). Pogrubione linie obrazują fazy jednoosiowe, wszystko co zawiera się pomiędzy tymi liniami odpowiada stanom dwuosiowym, natomiast faza izotropowa jest punktem o współrzędnych (0,0). Co więcej linia dla której $\text{Tr } \mathbf{Q}^3 = 0$ jest obrazem struktur nematycznych o maksymalnej dwuosiowości.



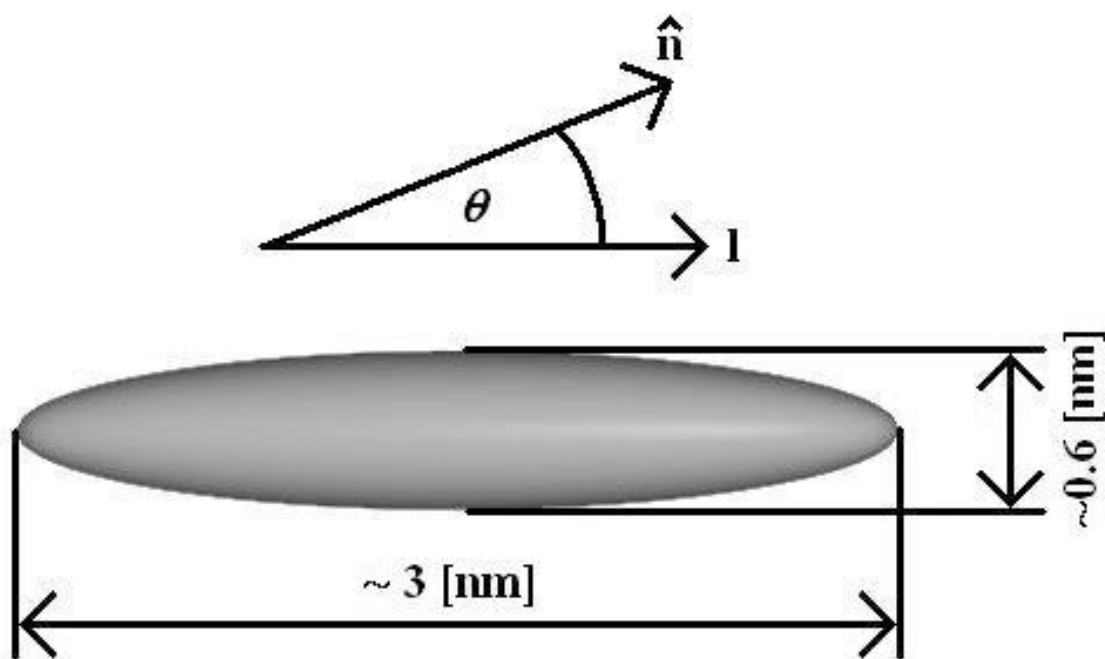
Rysunek 1.3: Zakres występowania faz nematycznych w przestrzeni śladów.

Definicja direktora

Definicja wyróżnionego kierunku w przestrzeni, czyli direktora, jest oparta na wprowadzonym równaniem (1.1) parametrze porządku Q . Direktorem jest wektor własny Q do największej na moduł niezdegenerowanej wartości własnej. Rozważając nematyka jednoosiowego złożonego z molekuł symetrycznych osiowo parametr porządku jest postaci [13, 25]:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\theta) - 1 \rangle \sqrt{\frac{3}{2}} \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (1.4)$$

gdzie θ jest kątem pomiędzy direktorem – $\hat{n}$, a cylindryczną osią symetrii molekuly, oraz $\langle 3 \cos^2(\theta) - 1 \rangle$ oznacza średnią wartość takich przyczynków pochodzących od wszystkich molekuł w układzie i przyjmuje wartości od zera do dwóch. Maksymalną wartość osiąga gdy w układzie występuje idealny porządek czyli wszystkie molekuly są dokładnie zorientowane wzdłuż direktora, natomiast zeruje się w fazie izotropowej.



Rysunek 1.4: Szkic molekuly o wydłużonym kształcie posiadającej cylindryczną oś symetrii.

Rozpatrując molekuly w kształcie cygara, kąt pomiędzy direktorem a osią długą cząsteczki obrazowo został przedstawiony na rysunku (1.4). Na rysunku tym naniesione są także charakterystyczne skale długości dla molekuł związków wykazujących istnienie stabilnych faz nematycznych. Ważnym elementem budowy molekularnej jest anizotropia kształtu, czyli iloraz długości do szerokości cząsteczki, który dla takich związków

wynosi zazwyczaj od 4 do 6. Dla układów złożonych z molekuł spłaszczonych (dysków) iloraz ten jest odwrotnością powyższych wartości. Struktury ciekłokrystaliczne, które mogą się tworzyć dla substancji składających się z tego typu molekuł, pojawiają się na skalach od dziesiątek do tysięcy nanometrów, stąd też pochodzi kolejna nazwa ciekłych kryształów – fazy mezoskopowe.

1.1.2 Charakterystyczne własności

Typowe nematyki, podobnie jak wszystkie inne fazy ciekłokrystaliczne będące pośrednim stanem materii pomiędzy kryształem a cieczą izotropową, łączą w sobie charakterystyczne cechy skrajnych struktur. Dlatego też wykazują własności typowe dla całkowicie nieuporządkowanych cieczy takich jak: przyjmowanie kształtu naczynia w którym się znajdują, występowanie menisku itp., które są efektem braku ograniczeń dla translacyjnych stopni swobody molekuł. Posiadają równocześnie właściwości cechujące fazy krystaliczne np. anizotropię mierzalnych wielkości fizycznych (podatność magnetyczna χ , czy też dwójłomność optyczna związana z anizotropią przenikalności dielektrycznej ϵ itp. [19, 20]), które pojawiają się w wyniku występowania porządku długozasięgowego.

Wszystkie fazy nematyczne to trójwymiarowe ciecze, dla których pojawia się molekularny porządek orientacyjny dalekiego zasięgu.

Struktury jednoosiowe wykazują tendencję do szeregowania się molekuł wzdłuż jednego direktora, oznaczanego jako jednostkowy wektor $\hat{n}$. Co więcej kierunek ten określa oś symetrii układu o nieskończonej krotności, oraz zwroty $\hat{n}$ i $-\hat{n}$ są kompletnie równoważne, co łącznie oznacza że nematyki jednoosiowe są fazą opisywaną grupą symetrii $D_{\infty h}$. Ponadto własności te implikują, że w standardowym jednoosiowcu nie występuje porządek dipolowy.

Dla dwuosiowych nematyków występuje uporządkowanie orientacyjne wzdłuż dwóch prostopadłych direktorów $\hat{n}$ i $\hat{m}$, co prowadzi do wprowadzenia ortonormalnej bazy kierunków $\{\hat{m} \times \hat{n}, \hat{m}, \hat{n}\}$ symetrii fazy. Niezmienniczość własności fizycznych tej struktury przy dowolnej z transformacji: $\hat{n} \rightarrow -\hat{n}$, $\hat{m} \rightarrow -\hat{m}$, $\hat{m} \times \hat{n} \rightarrow -\hat{m} \times \hat{n}$, czyli gdy zwroty direktorów nie wpływają na stan układu, oznacza że faza ta jest opisywana symetrią grupy punktowej D_{2h} . Dlatego dla konwencjonalnych nematyków nie występuje porządek polarny dalekiego zasięgu.

1.2 Fazy nematyczne w układach liotropowych

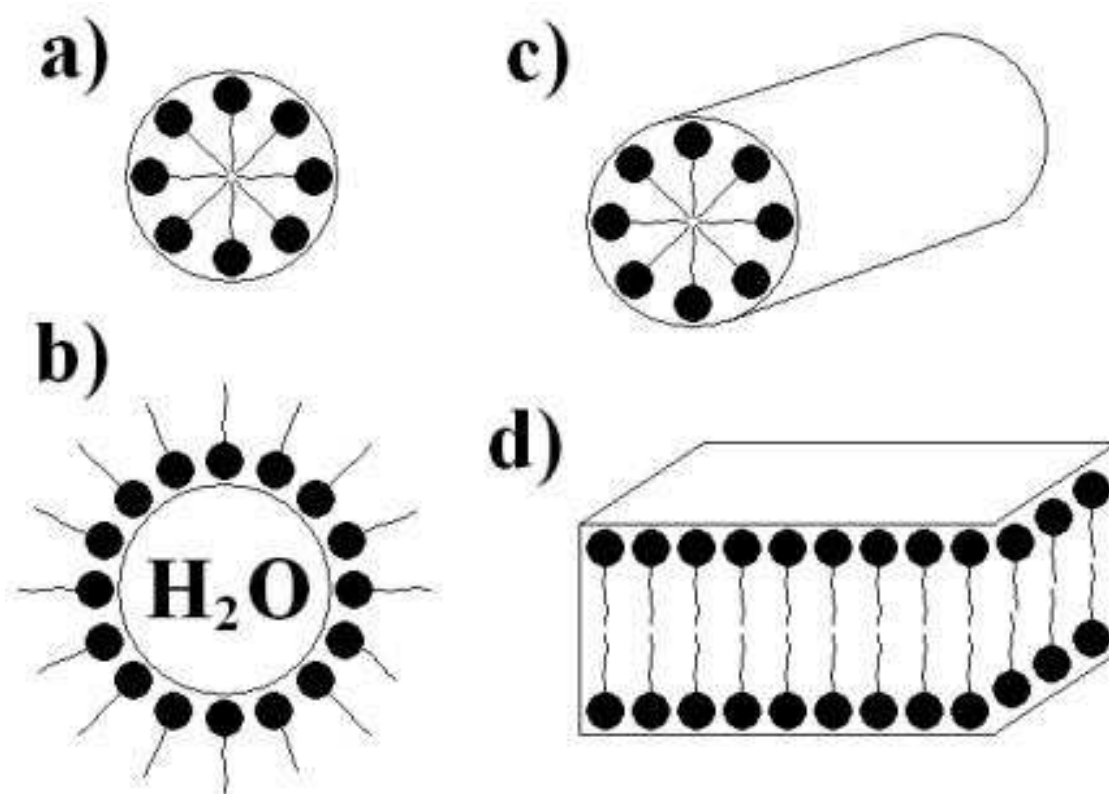
Mieszaniny wieloskładnikowe są pierwszymi substancjami chemicznymi, dla których zidentyfikowano doświadczalnie istnienie stabilnego nematyka dwuosiowego [29]. Jako układ liotropowy w najprostszej realizacji stosuje się mieszaniny molekuł w kształcie cygara z wodą [13]. Innymi związkami przejawiającymi obecność faz nematycznych, które mogą być liotropowymi lub termotropowymi układami, są polimery [13, 30]. Bardzo interesującymi substancjami są układy w których występują molekuły surfaktanta. Nazwa tych związków pochodzi od angielskiego tłumaczenia wyrażenia: czynnik powierzchniowo czynny – **surface active agent**.

Molekuły surfaktanta są to zazwyczaj cząsteczki o wydłużonym kształcie które posiadają grupę polarną, oraz łańcuch np. $[\text{CO}_2^- \text{Na}^+] - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}$. Ponieważ dla tych molekuł występują efekty hydrofilowy i hydrofobowy, to nazwa się je także związkami amfifilowymi. W mieszaninach wody i molekuł surfaktanta dochodzi do grupowania się cząsteczek w różne struktury podstawowe, które następnie prowadzą do stabilizacji wielorakich faz materii [15]. Występowanie poszczególnych struktur zależy w głównej mierze od stężenia składników mieszaniny, a także od parametrów termodynamicznych układu. Pojawiające się fazy mogą różnić się charakterystycznymi skalami długości na których występują, oraz globalną symetrią prowadzącą do anizotropii w układzie. W tego typu układach możliwe jest uzyskanie faz kubicznych o globalnej symetrii O_h [13, 15, 39, 40].

1.2.1 Elementarne struktury dla molekuł surfaktanta

Niemal we wszystkich układach liotropowych jako jeden ze składników występuje woda lub inna ciecz posiadająca stały moment dipolowy [13]. Jeżeli kolejnym składnikiem takiej mieszaniny są molekuły surfaktanta, to w wyniku oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy momentem dipolowym wody a grupą polarną cząsteczki (główką hydrofilową) wystąpi wzajemne przyciąganie się tych elementów, przy równoczesnej separacji ogonów – hydrofobowych łańcuchów – molekuł amfifilowych od cząsteczek wody. Taka mikroseparacja występująca w układzie jest najlepiej widoczna

na poglądowym rysunku (1.5 b). Tworzenie się podstawowych struktur dla mieszanin wody i molekuł amfifilowych opiera się na występowaniu efektów hydrofilowych i hydrofobowych. Warto podkreślić, że nie tylko grupa polarna może być powodem powstającego zjawiska hydrofilowego, ale także kształt molekuły surfaktanta może mieć istotny wpływ na wystąpienie tego efektu [15].

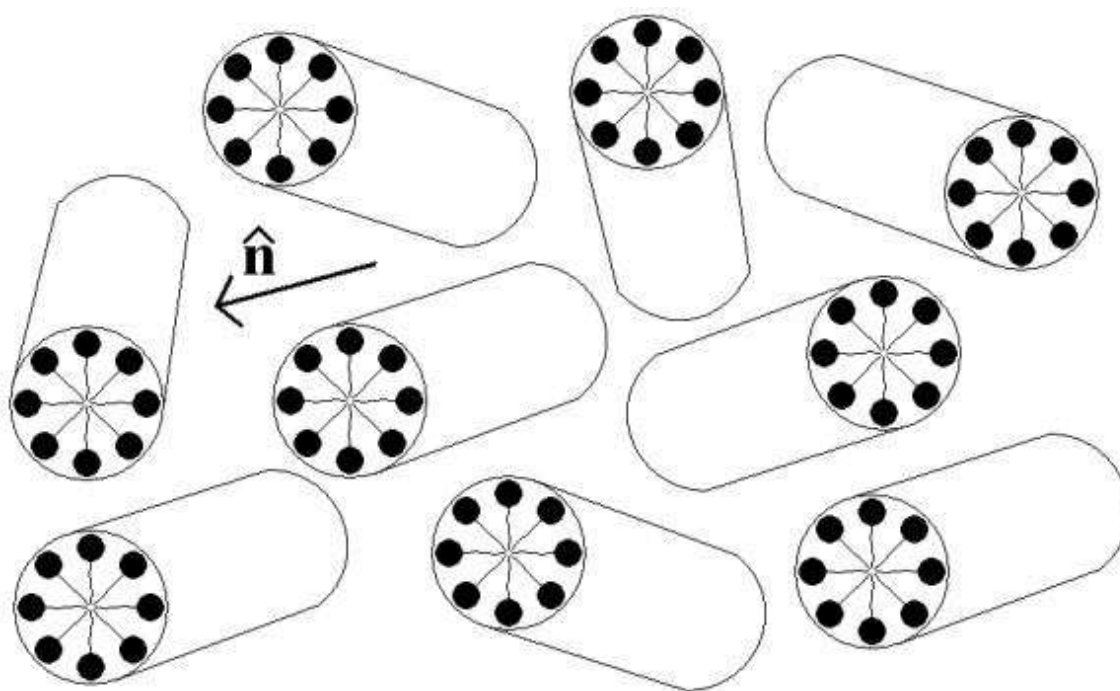


Rysunek 1.5: Schematyczna prezentacja podstawowych struktur występujących w mieszaninach wody i molekuł surfaktanta: a) micela sferyczna w strukturze prostej; b) micela sferyczna w strukturze odwróconej; c) micela cylindryczna; d) micela warstwowa.

Przy odpowiednich warunkach termodynamicznych wieloskładnikowe mieszaniny zawierające wodę i molekuły amfifilowe tworzą elementarne struktury, zwane micelami, które mają rozmiary rzędu dziesiątek nanometrów. Micele przyjmują różne kształty, ale najczęściej spotykane symetrie to: sferyczna, cylindryczna, lub warstwowa [15], których szkic przedstawiony jest na rysunku (1.5). Ponadto mogą także występować micle dwuosiowe w formie dwuosiowej elipsoidy trójosiowej. Kształt miceli podlega silnym fluktuacjom szczególnie przy zmianach temperatury. Następnie mieszaniny posiadające takie agregaty formują za ich pomocą różne fazy mezoskopowe, charakteryzujące się występowaniem uporządkowania dalekiego zasięgu pomiędzy micelami [15].

1.2.2 Porządkowanie się miceli

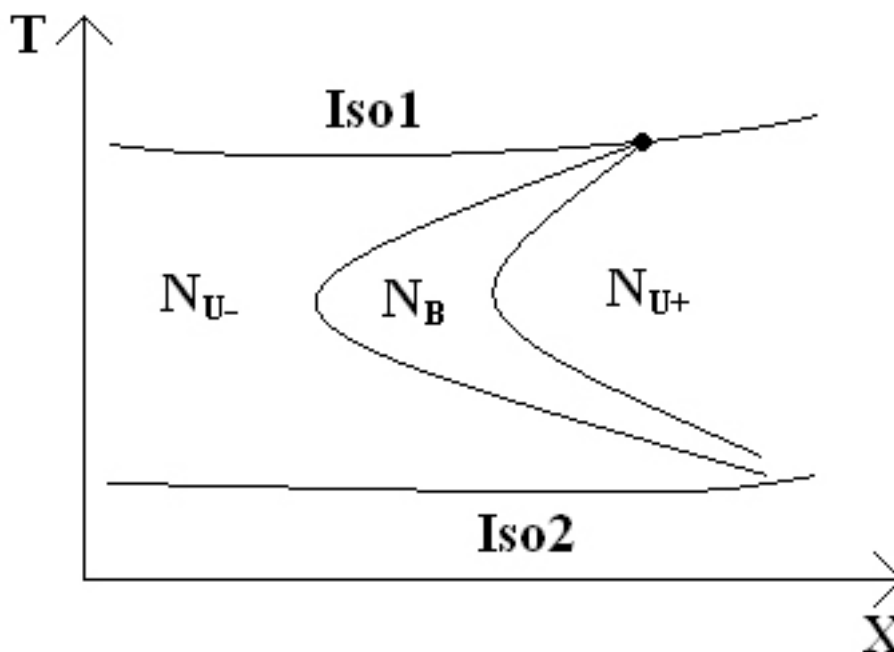
Poprzednio omówione micelle, czyli podstawowe struktury występujące w układach liotropowych, są elementami tworzących się faz ciekłokrystalicznych. Głównie micelle o anizotropowych kształtach sprzyjają powstawaniu stabilnych mezofaz, przy czym dla różnych warunków termodynamicznych mogą to być struktury nematyczne, smektyczne, kubatyczne i inne wyżej symetryczne [13, 15]. Ponieważ dalsza część pracy poświęcona jest badaniu struktur nematycznych, to graficznie ilustruję na rysunku (1.6) tylko taką fazę w wersji jednoosiowej, przy czym zamiast miceli cylindrycznych mogą występować ich warstwowe odpowiedniki. Jednakże micelle warstwowe zazwyczaj prowadzą do faz uporządkowanych translacyjnie tzw. struktur lamelarnych [15], które powstają poprzez równoległe ustawienie kilku warstw z rysunku (1.5 d).



Rysunek 1.6: Szkic jednoosiowej struktury nematycznej prętopodobnej dla miceli cylindrycznych.

Micelle grupujące się w struktury nematyczne umożliwiają stabilizację wszystkich typowych faz. Diagram fazowy dla układów liotropowych posiadających nematyczną fazę dwuosiową jest nakreślony na rysunku (1.7). Jest to typowy obraz możliwych przejść fazowych dla różnych mieszanin, w szczególności występujący dla układu

złożonego z laurynianu potasu, alkoholu decylowego i D_2O [29], wtedy X jest stężeniem ciężkiej wody w preparacie. Występowanie dwóch faz izotropowych dla wysokich temperatur (Iso1), oraz w zakresie niskotemperaturowym (Iso2), jest związane z efektem zmiany kształtu miceli przy zmianie temperatury [15].



Rysunek 1.7: Kształt uniwersalnego diagramu fazowego dla układów liotropowych, gdzie X jest stężeniem jednego ze składników, T to temperatura mieszaniny.

Występowanie powracającej fazy izotropowej przy malejącej temperaturze stanowi główną różnicę w porównaniu z wynikami analizy modeli teoretycznych [41–43], gdzie nie pojawia się takie przejście fazowe typu *reentrant*. Dla sytuacji gdy obecna jest tylko faza jednoosiowa prętopodobna (N_{U+}), przewidywania teoretyczne identyfikują przejście fazowe typu *reentrant* dla liotropowych ciekłych kryształów [44]. Tego typu zachowanie modelowane jest za pomocą narzucenia zależności temperaturowej na kształt i rozmiar miceli. Jednakże od strony doświadczalnej dyskusyjnym jest, czy jest to decydujący czynnik powodujący występowanie przejścia typu *reentrant*, gdyż obserwuje się zarówno silną [45, 46] jak i słabą [47–49] zależność temperaturową kształtu i rozmiaru miceli. Kolejne próby opisu teoretycznego zachowania się miceli uwzględniają wpływ ich kształtu, rozmiaru, polidispersyjności na zdolność do samoorganizacji w takich układach [50–53]. Drugi rozdział niniejszej pracy zawiera model opisujący nematyki z dwuosiowymi molekułami, gdzie wprowadzono opis polidispersyjności w układzie.

1.3 Mezoskopowa struktura tetraedryczna

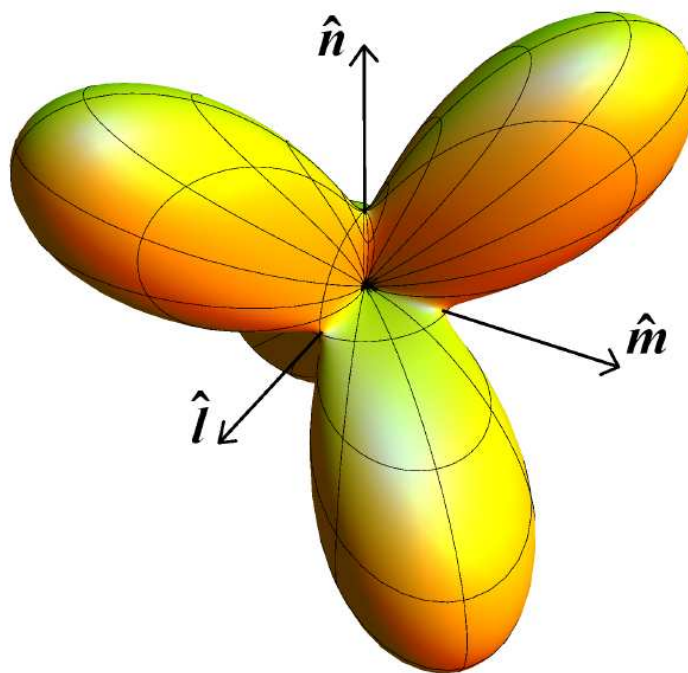
Oprócz standardowych nematyków opisywanych kwadrupolowym parametrem porządku $\mathbf{Q}$ (1.1), może występować uporządkowanie orientacyjne molekuł w układach ciekłokrystalicznych o innej globalnej symetrii fazy. Ostatnie badania nad związkami złożonymi z molekuł w kształcie banana [3–12] stwierdzają, że poprawny opis układów typu *bent-core* wymaga uwzględnienia tetraedrycznie symetrycznego (T_d) porządku. Teoretyczne badania nad tetraedrycznym porządkiem orientacyjnym zostały po raz pierwszy przeprowadzone przez Fela [54, 55], który zwrócił uwagę na fakt, że analiza takich struktur jest realizowana w najniższym rzędzie za pomocą tensora oktopolowego. Ponadto obiekt ten przedstawiony w różnorodnych reprezentacjach stanowi podstawowy element modelowania tetraedrycznej symetrii [3, 7, 8, 56–61]. Co więcej, ostatnio wykonano bardzo dokładne pomiary [1], w których zaobserwowano fazę zachowującą się jak uporządkowana orientacyjnie ciecz tetraedryczna.

Wiodący parametr porządku, $\mathbf{T}$, którym jest trójwymiarowy tensor trzeciego rzędu, symetryczny i bezśladowy dla każdej pary indeksów [3, 54], służy do opisu własności tetraedrycznie symetrycznych kształtów. Uzyskanie tej wielkości z doświadczenia za pomocą anizotropowych funkcji odpowiedzi może być wykonane poprzez pomiary nieliniowych efektów optycznych, gdyż jest to składowa tensora polaryzowalności trzeciego rzędu. Matematycznie forma tetraedrycznego tensora trzeciego rzędu wygląda następująco:

$$T_{\alpha\beta\gamma} = A \left[\frac{1}{\sqrt{6}} (n_\alpha m_\beta l_\gamma + n_\gamma m_\alpha l_\beta + n_\beta m_\gamma l_\alpha + n_\alpha m_\gamma l_\beta + n_\gamma m_\beta l_\alpha + n_\beta m_\alpha l_\gamma) \right], \quad (1.5)$$

gdzie $\{\hat{\mathbf{l}}, \hat{\mathbf{m}}, \hat{\mathbf{n}}\}$ tworzą ortonormalną bazę wektorów, których kierunki wyznaczają dwukrotne osie symetrii tetraedru, zaś parametr A jest nieujemny. Wielkość w nawiasie kwadratowym odpowiada nieredukowalnemu tensorowi grupy punktowej T_d (szczegóły symetryzacji są podane w dodatku na końcu pracy). Gdy współczynnik A jest niezerowy, to wtedy występuje stabilna mezofaza tetraedryczna, dla której średni rozkład molekuł występujących w układzie przyjmuje kształt zgodny z symetrią tetraedru jak na rysunku (1.8). Dla takiej struktury cząsteczki, lub ich agregaty, wykazują tendencję do ustawiania się wzdłuż czterech wyróżnionych kierunków (osie trójrotne tetraedru):

$$\hat{\mathbf{e}}_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\pm \hat{\mathbf{l}} \mp \hat{\mathbf{m}} + \hat{\mathbf{n}}); \quad \hat{\mathbf{e}}_{3,4} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\pm \hat{\mathbf{l}} \pm \hat{\mathbf{m}} - \hat{\mathbf{n}}). \quad (1.6)$$



Rysunek 1.8: Symetria czworościanu foremnego dla tetrapodu, którego odnóża pokrywają się z osiami trójkrotnymi, a zaznaczone wektory wyznaczają dwukrotne osie symetrii.

Ciecz wykazująca orientacyjne uporządkowanie tetraedryczne posiada globalną symetrię grupy punktowej czworościanu foremnego – T_d , która określa 24 transformacje dla których własności fizyczne struktury się nie zmieniają. Dla przykładu wykorzystanie symetrii obrotowej wokół kierunku $\hat{e}_4$ o kąt 120 i 240 stopni prowadzi do kolejnych permutacji osi dwukrotnych: $\{\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}\} \rightarrow \{\hat{m}, \hat{n}, \hat{l}\} \rightarrow \{\hat{n}, \hat{l}, \hat{m}\}$. W odróżnieniu od typowych faz nematycznych stany o zwrotach $\hat{n}$ i $-\hat{n}$ nie są już równoważne. Natomiast w dalszym ciągu nie jest to struktura polarna, gdyż występują trzy dwukrotne osie symetrii prowadzące do równoważnych stanów fizycznych, które odpowiadają równoczesnej zmianie znaku dwóch spośród trzech wektorów bazowych $\{\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}\}$, co uniemożliwia powstanie porządku dipolowego w układzie.

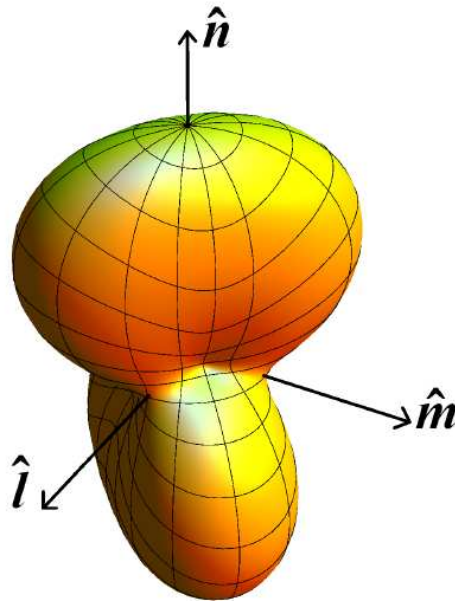
1.4 Niestandardowy porządek nematyczny

Orientowanie się molekuł w układzie może prowadzić do anizotropowych struktur opisywanych przez inne grupy symetrii. Zawężając zakres dopuszczalnych symetrii, dalsza część tego rozdziału i pracy ogranicza się do opisu i badania faz powstających

przy współistnieniu konwencjonalnego i tetraedrycznego porządku nematicznego. Dla takich struktur występują dwa wiodące parametry porządku: kwadrupolowy (1.1) i oktopolowy (1.5). W zależności od tego jaka kombinacja współczynników S , P i A ma niezerową wartość, występują kolejne egzotyczne fazy nematiczne.

1.4.1 Jednoosiowo odkształcona faza tetraedryczna

Tego typu struktura występuje, gdy równocześnie parametr A (1.5) ma niezerową wartość, oraz pojawia się czysto jednoosiowy przyczynek kwadrupolowy (1.1). Wtedy realizuje się jeden z możliwych przypadków: $S \neq 0$, $P = 0$ lub $S = 0$, $P \neq 0$ lub $S = P$, który odpowiada występowaniu symetrii cylindrycznej wokół wektorów $\{\hat{n}, \hat{m}, \hat{l}\}$. Bez straty ogólności, niech kierunkiem łamiącym symetrię jednoosiową będzie $\hat{n}$, wtedy średni rozkład cząsteczek w układzie jest opisywany symetrią D_{2d} , jak na rysunku (1.9). Taką fazę nazywa się ciekłym kryształem nematiczno tetraedrycznym i oznacza jako N_T .



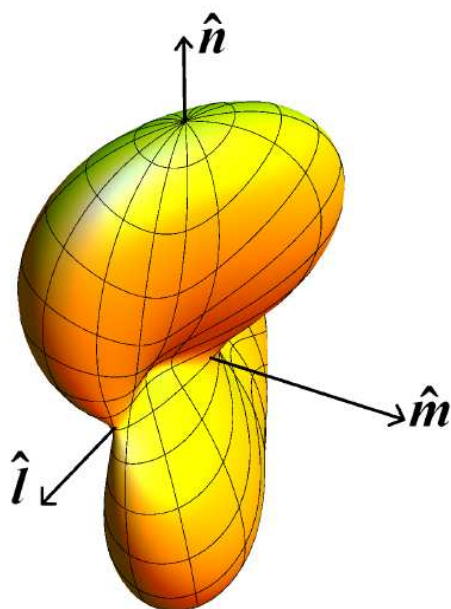
Rysunek 1.9: Schematycznie przedstawiona symetria fazy N_T .

Dla fazy N_T cząsteczki, lub ich związki kompleksowe, porządkują się wokół wektorów bazowych $\{\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}\}$ wyznaczających dwukrotne osie symetrii struktury. Dodatkowo występują transformacje niezmiennicze charakterystyczne dla grupy punktowej D_{2d} : wykonanie jednego z przyporządkowań $\hat{l} \leftrightarrow \hat{m}$, lub $\hat{l} \leftrightarrow -\hat{m}$, a także

$\{\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}\} \rightarrow \{\hat{m}, -\hat{l}, -\hat{n}\}$, ewentualnie $\{\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}\} \rightarrow \{-\hat{m}, \hat{l}, -\hat{n}\}$ prowadzi do równoważnych stanów fizycznych fazy N_T .

1.4.2 Chiralna struktura o globalnej symetrii D_2

Struktura powstająca jako kombinacja uporządkowania nematycznego dwuosowego i tetraedycznego opisywana jest poprzez równoczesne występowanie pełnego kwadrupolowego parametru porządku (1.1) dla $w^2 < 1$ (1.3), wraz z jego oktupolowym odpowiednikiem (1.5). Faza taka posiada globalną symetrię grupy punktowej D_2 , dla której elementy przekształceń zachowujących symetrię, to tylko trzy osie dwukrotnie standardowo określone przez wektory $\{\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}\}$. Nie występuje żadna transformacja niezmiennicza zawierająca odbicia, dlatego strukturę tą nazywa się chiralną nematyczno tetraedyczną fazą ciekłokrystaliczną i oznacza symbolem N_T^* . Szkic przedstawiający średnią orientację molekuł, lub ich zespołów, w tej fazie, układających się wzdłuż wektorów bazowych, znajduje się na rysunku (1.10). Najprostsza realizacja takiej fazy składa się z cząsteczkowych agregatów D_2 -symetrycznych, których osie główne mają tendencję do porządkowania się równolegle względem wektorów $\{\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}\}$.



Rysunek 1.10: Poglądowo przedstawiona symetria fazy N_T^* .

2 Uogólniony model Muldera – Ruijgroka

Wprowadzenie opisu polidispersyjności w układach ciekłokrystalicznych wykonane jest dla teorii nematyków z dwuosiowymi molekułami zaproponowanej przez Muldera i Ruijgroka [2]. Podstawowym elementem tego modelu niesymetrycznych osiowo molekuł jest przedstawienie związku pomiędzy symetrią $SU(3)$ a dwuosiowym obiektem. Główną zaletą tej molekularnej teorii jest wykorzystanie własności grupy $SU(3)$ do uzyskania ścisłego rozwiązania na funkcję rozdziału w przybliżeniu średniego pola. Najważniejsze wyniki uzyskane przez Muldera i Ruijgroka stwierdzają nie tylko występowanie fazy dwuosiowej, ale także potwierdzają sekwencję przejść fazowych dla nematyków pokazanych przez Freisera.

Na początek przytaczam sposób w jaki model traktuje molekuly dwuosiowe, oraz ich wzajemne oddziaływanie w układach termodynamicznych. Dla podstawowego modelu wyznaczam monodispersyjny diagram fazowy w nowej parametryzacji kształtu molekuł. Następnie rozważany jest wpływ zmiennej anizotropii kształtu cząsteczek na stabilność dwuosiowego nematyka. Wtedy diagramy fazowe zostały wyznaczone przy założeniu, że parametry molekularne modelu są zmiennymi dynamicznymi, które w równowadze są przybliżone przez zadany rozkład funkcji gęstości prawdopodobieństwa kształtów cząsteczek, co dodatkowo prowadziło do liczenia kolejnej średniej względem takiego rozkładu [62–66]. W zależności od wartości momentów rozkładu zaobserwowano różne topologie diagramów fazowych.

2.1 Dwuosiowa molekula a symetria $SU(3)$

Punktem startowym w pracy Muldera i Ruijgroka jest klasyczna cząstka punktowa ograniczona potencjałem harmonicznym, opisana Hamiltonianem postaci:

$$H = \frac{1}{2} (\mathbf{p}^2 + \mathbf{x}^2), \quad (2.1)$$

gdzie $m = k = 1$, oraz składowe położenia i pędu spełniają typowe reguły komutacji dla nawiasów Poissona:

$$\{x_\alpha, p_\beta\} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \{x_\alpha, x_\beta\} = 0, \quad \{p_\alpha, p_\beta\} = 0. \quad (2.2)$$

Składowe momentu pędu $\mathbf{L}$, oraz dynamicznego momentu kwadrupolowego $\mathbf{Q}$ zdefiniowane są w standardowy sposób:

$$L_\alpha = \sum_{\beta, \gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta p_\gamma, \quad (2.3)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (p_\alpha p_\beta + x_\alpha x_\beta) - \frac{1}{6} (\mathbf{p}^2 + \mathbf{x}^2) \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.4)$$

Zmienne dynamiczne L_α i $Q_{\alpha\beta}$, zadane powyżej, opisują stan cząstki, która posiada kręt i moment kwadrupolowy przy braku wyższych mulitpoli. Dodatkowe własności L_α oraz $Q_{\alpha\beta}$ wynikające z ich definicji:

- $\mathbf{Q}$ jest rzeczywistą, symetryczną, bezśladową macierzą 3 na 3;
- wektor krętu jest wektorem własnym $\mathbf{Q}$ do wartości własnej $-\frac{1}{3}E$, gdzie E oznacza całkowitą energię jak we wzorze (2.1);
- pozostałe dwa wektory własne $\mathbf{Q}$ leżą w płaszczyźnie prostopadłej do $\mathbf{L}$, oraz są równoległe do największej i najmniejszej osi eliptycznej orbity cząstki;
- kwadraty największej i najmniejszej osi dane są poprzez zależność [2]:

$$D_\pm^2 = \frac{2}{3}E + 2\lambda_\pm, \quad (2.5)$$

gdzie $\lambda_\pm$ to dwie pozostałe wartości własne $Q_{\alpha\beta}$;

- nawiasy Poissona wyznaczone dla wielkości z (2.3) i (2.4) mają taką samą formę jak dla oscylatora harmonicznego:

$$\{L_\alpha, L_\beta\} = \sum_{\gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} L_\gamma, \quad (2.6)$$

$$\{L_\alpha, Q_{\beta\gamma}\} = \sum_{\mu=1}^3 (\varepsilon_{\alpha\beta\mu} Q_{\mu\gamma} + \varepsilon_{\alpha\gamma\mu} Q_{\mu\beta}), \quad (2.7)$$

$$\{Q_{\alpha\beta}, Q_{\mu\nu}\} = \frac{1}{4} \sum_{\lambda=1}^3 (\delta_{\alpha\mu} \varepsilon_{\beta\nu\lambda} + \delta_{\alpha\nu} \varepsilon_{\beta\mu\lambda} + \delta_{\beta\mu} \varepsilon_{\alpha\nu\lambda} + \delta_{\beta\nu} \varepsilon_{\alpha\mu\lambda}) L_\lambda. \quad (2.8)$$

Wykorzystując relacje (2.6–2.8) można pokazać, że zbiór $\{L_\alpha, Q_{\alpha\beta}\}$ ośmiu zmiennych dynamicznych tworzy generatory grupy SU(3). W tym celu należy zdefiniować za pomocą $\mathbf{L}$ i $\mathbf{Q}$ nowe zmienne dynamiczne, które będą macierzami 3 na 3, hermitowskimi i bezśladowymi. Dokonuje się tego za pomocą zmiennych $\mathbf{S}$ danych zależnością:

$$S_{\alpha\beta} = Q_{\alpha\beta} - \frac{i}{2} \sum_{\gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} L_\gamma. \quad (2.9)$$

Rozkładając macierz $\mathbf{S}$ w bazie macierzy Gell–Manna λ_a :

$$\mathbf{S} = \sum_{a=1}^8 S^a \lambda_a, \quad (2.10)$$

otrzymuje się nowe zmienne dynamiczne S^a , dla których nawiasy Poissona wynoszą:

$$\{S^a, S^b\} = \sum_{c=1}^8 f_{abc} S^c, \quad (2.11)$$

gdzie f_{abc} są stałymi strukturalnymi algebry $SU(3)$, które występują przy wyznaczaniu komutatora macierzy Gell–Manna.

W analogii z algebrą spinu, gdzie całkowita długość spinu, która jest operatorem Casimira dla grupy $SU(2)$, jest wielkością zachowywaną charakterystyczną dla danej cząstki, wykorzystuje się dwa niezmienniki Casimira dla grupy $SU(3)$ jako wielkości charakteryzujące cząstkę z momentem kwadrupolowym. Operatory Casimira dla grupy $SU(3)$ wyrażają się za pomocą następujących równań [2]:

$$I_2 = \sum_{a=1}^8 S^a S^a = \frac{1}{4} (\mathbf{L}^2 + 2 \text{Tr} \mathbf{Q}^2), \quad (2.12)$$

$$I_3 = \sum_{a,b,c=1}^8 d_{abc} S^a S^b S^c = \frac{1}{2} \text{Tr} \mathbf{Q}^3 - \frac{3}{8} \mathbf{L}^T \mathbf{Q} \mathbf{L}, \quad (2.13)$$

gdzie d_{abc} to stałe kompletnie symetryczne w a , b i c , które są współczynnikami przy obliczaniu antykomutatora macierzy Gell–Manna. Dodatkowo pomiędzy operatorami Casimira I_2 i I_3 zachodzi relacja:

$$3I_3^2 \leq I_2^3, \quad (2.14)$$

która jest niemal kopią warunku $w^2 \leq 1$ z zależności (1.3) dla nematyków. Za pomocą transformacji z grupy $SU(2)$ można wyzerować dwie składowe spinu, sprowadzając spin do układu spoczynkowego. Wykorzystując po raz drugi analogię, dla grupy $SU(3)$ można wyzerować trzy składowe krętu, co odpowiada układowi spoczynkowemu kwadrupola, gdyż wtedy człony zawierające $\mathbf{L}$ we wzorach (2.12) i (2.13) znikają i niezmienniki Casimira można przepisać w języku wartości własnych $\{\mu_i\}_{i=1,2,3}$ macierzy $\tilde{\mathbf{Q}} = \mathbf{U} \mathbf{Q} \mathbf{U}^+$, gdzie $\mathbf{U} \in SU(3) : \tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{U} \mathbf{L} \equiv 0$, w postaci:

$$I_2(\boldsymbol{\mu}) = \frac{1}{2} (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2), \quad (2.15)$$

$$I_3(\boldsymbol{\mu}) = \frac{1}{2} (\mu_1^3 + \mu_2^3 + \mu_3^3). \quad (2.16)$$

Fizyczna interpretacja wartości $\{\mu_i\}_{i=1,2,3}$, a więc także i operatorów Casimira, opiera się na porównaniu momentu kwadrupolowego w układzie spoczywającym z tensorem bezwładności dla cząsteczki o pewnym rozkładzie masy $\rho(\mathbf{x})$:

$$2\tilde{Q}_{\alpha\beta} = \int (x_\alpha x_\beta - \frac{1}{3} x^2 \delta_{\alpha\beta}) \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.17)$$

$$I_{\alpha\beta} = \int (x^2 \delta_{\alpha\beta} - x_\alpha x_\beta) \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (2.18)$$

Gdy rozkład $\rho(\mathbf{x})$ jest zadany przez sześć równych mas punktowo rozmieszczonych na odległościach $\pm a_1, \pm a_2, \pm a_3$ od środka układu własnego, oraz $a_1 \leq a_2 \leq a_3$, to porównanie ze sobą wzorów (2.17) i (2.18) daje w wyniku [2] relację pomiędzy osiami głównymi molekuly, a wartościami $\{\mu_i\}_{i=1,2,3}$:

$$a_i^2 = \frac{1}{3} (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) + \mu_i. \quad (2.19)$$

W taki oto sposób parametry $\{\mu_i\}_{i=1,2,3}$ nabierają fizycznego znaczenia, czyli różne ich wartości odpowiadają różnym formom kształtów molekuł. W ogólnym przypadku trzy osie główne są różne, co odpowiada sytuacji gdy cząsteczka jest dwuosiowa. Wyjątkowy przypadek maksymalnej dwuosiowości ma miejsce, gdy: $\mu_1 + \mu_3 = 0$ i $\mu_2 = 0$, wtedy $I_3 = 0$, oraz równanie (2.19) odpowiada zależności (2.5), a więc odtwarza się sytuację dla oscylatora. Dwa kolejne przypadki występują, gdy: $\mu_1 = \mu_2 \neq \mu_3$ lub $\mu_1 \neq \mu_2 = \mu_3$, co prowadzi do sytuacji gdy dwie osie główne są równe i odpowiada molekułom symetrycznym osiowo prętopodobnym i dyskopodobnym kolejno. Przypadek cząsteczki sferycznej narzuca równość pomiędzy wszystkimi osiami głównymi, jednakże tensor momentu kwadrupolowego jest bezśladowy co powoduje, że: $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 0$, czyli $I_2 = I_3 = 0$. Łącznie do opisu kształtu molekuly można wykorzystać nierówność (2.14) do wprowadzenia molekularnego parametru w , który jest wyrażony za pomocą operatorów Casimira w następujący sposób:

$$w = \sqrt{3} \frac{I_3}{(I_2)^{\frac{3}{2}}}. \quad (2.20)$$

Wtedy $w^2 = 1$ dla molekuł o kształcie symetrycznym osiowo, oraz $w^2 < 1$ dla molekuł dwuosiowych. Graniczne wartości $w = 1$ lub $w = -1$, odpowiadają kolejno cząsteczkom w kształcie pręta lub dysku. Natomiast $w = 0$ dla przypadku maksymalnie dwuosiowej

molekuły, której stosunki kwadratów osi głównych wynoszą $a_1^2 : a_2^2 : a_3^2 = 1 : 2 : 3$. Zmienna ta jest używana do opisu kształtu cząsteczki w dalszej części rozdziału.

2.2 Opis klasycznych nematyków w teorii

Posiadając do dyspozycji model opisu molekuł dwuosiowych można skonstruować oddziaływanie pomiędzy nimi i badać własności termodynamiczne takich układów. Podejście Muldera i Ruijgroka zakłada oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami jako uogólnione oddziaływania Heisenberga dla grupy SU(3). Rozważając układ złożony z N identycznych molekuł, Hamiltonian jest postaci:

$$H = -J \sum_{i,j=1}^N \sum_{a=1}^8 S_i^a S_j^a = -\frac{J}{2} \sum_{i,j=1}^N \text{Tr}(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N H_{ij}, \quad (2.21)$$

gdzie J jest dodatnią stałą określającą siłę oddziaływania, natomiast wielkości S_i^a i $\mathbf{S}_i$ opisujące i -tą molekułę powiązane są poprzez zależność (2.10). Powyższy Hamiltonian jest ogólnym przypadkiem oddziaływania najniższego rzędu pomiędzy wszystkimi cząsteczkami w układzie, które jest jawnie SU(3) niezmiennicze. Dlatego całkowity potencjał oddziaływania (2.21) jest wielkością zachowywaną, czyli dla każdej pary molekuł nie zależy od ich stanów rotacyjnych. Oznacza to że, oddziaływanie molekuł realizowane jest poprzez momenty kwadrupolowe, czyli wykorzystując relację (2.9): $H_{ij} = -J \text{Tr}(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) = -J \text{Tr}(\mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_j)$. Suma statystyczna dla tak zdefiniowanego modelu ma postać:

$$Z = \int \exp(-\beta H) \prod_{k=1}^N d\vec{\mathbf{S}}_k \delta\left(\sum_{a=1}^8 S_k^a S_k^a - I_2(\boldsymbol{\mu})\right) \delta\left(\sum_{a,b,c=1}^8 d_{abc} S_k^a S_k^b S_k^c - I_3(\boldsymbol{\mu})\right), \quad (2.22)$$

gdzie $\beta = \frac{1}{k_B T}$, oraz k_B to stała Boltzmanna, T to temperatura w układzie, natomiast

$\vec{\mathbf{S}}_i = (S_i^1, S_i^2, \dots, S_i^8)$ definiuje wektor ośmiu zmiennych dynamicznych opisujących i -tą molekułę, po których następuje ograniczone całkowanie. Uwzględnienie delt Diraca we wzorze (2.22) wyraża fakt, że układ jest złożony z identycznych cząsteczek, których kształty scharakteryzowane są poprzez niezmienniki Casimira wyrażone poprzez zależności (2.15) i (2.16). Oznacza to, że tak wyznaczona funkcja rozdziału jest funkcją parametrów molekularnych modelu.

2.2.1 Ścisłe rozwiązanie średniopolowe

Przybliżenie średniego pola dla modelu Muldera i Ruijgroka pozwala na analityczne obliczenie funkcji rozdziału. Zaniedbując wpływ długozasięgowych korelacji w układzie, dla zmiennych S_i^a stosuje się następujące przybliżenie:

$$S_i^a S_j^a \approx \bar{S}^a S_j^a + S_i^a \bar{S}^a - \bar{S}^a \bar{S}^a, \quad (2.23)$$

gdzie termodynamiczne średnie $\bar{S}^a$ wyznaczone są w sposób samouzgodniony poprzez równanie (2.27). Wykonanie przybliżenia średniego pola dla modelu (2.21) prowadzi do Hamiltonianu postaci:

$$H_{MF} = H_0 + \bar{H} = JN^2 \sum_{a=1}^8 \bar{S}^a \bar{S}^a - 2JN \sum_{a=1}^8 \bar{S}^a \sum_{j=1}^N S_j^a. \quad (2.24)$$

Standardowo funkcja rozdziału Z dana poprzez równanie (2.22) w przybliżeniu średniego pola faktoryzuje się na N takich samych jednocząstkowych części zawierających zmienne dynamiczne tylko w $\bar{H}$, co przedstawia się jako:

$$Z = \exp(-\beta H_0) Q^N, \quad (2.25)$$

$$Q = \int d\bar{\mathbf{S}} \exp\left(\frac{2}{t} \sum_{a=1}^8 \bar{S}^a S^a\right) \delta\left(\sum_{a=1}^8 S^a S^a - I_2(\boldsymbol{\mu})\right) \delta\left(\sum_{a,b,c=1}^8 d_{abc} S^a S^b S^c - I_3(\boldsymbol{\mu})\right), \quad (2.26)$$

gdzie wartości średnie $\bar{S}^a$ spełniają równanie samouzgodności w postaci:

$$\bar{S}^a = \frac{t}{2} \frac{d}{d\bar{S}^a} \ln Q. \quad (2.27)$$

Wzory (2.26) i (2.27) zawierają bezwymiarową temperaturę w układzie oznaczoną jako t , która jest zdefiniowana jako:

$$t = \frac{1}{\beta J N}. \quad (2.28)$$

Funkcję rozdziału dla pojedynczej molekuly, rów. (2.26), można wyliczyć w sposób ścisły. Ponieważ konstrukcja średniopolowego Hamiltonianu zapewnia niezmienniczość ze względu na dowolną transformację z grupy $SU(3)$, to można zamienić ograniczone całkowanie w Q na całkowanie po rozmiarowości wyznaczonej przez wszystkie stopnie swobody tej grupy [2]:

$$Q = \int d\mu(\mathbf{U}) \exp[\text{Tr}(\mathbf{M}_1 \mathbf{U} \mathbf{M}_2 \mathbf{U}^+)], \quad (2.29)$$

gdzie $\mathbf{U} \in SU(3)$, oraz $d\mu(\mathbf{U})$ jest miarą niezmienniczą grupy $SU(3)$. Ponadto definicje macierzy $\mathbf{M}_1$ i $\mathbf{M}_2$ dane są następującymi równościami:

$$\mathbf{M}_1 = \frac{1}{t} \sum_{a=1}^8 \bar{S}^a \lambda_a = \frac{1}{t} \bar{\mathbf{S}}, \quad (2.30)$$

$$\mathbf{M}_2 = \sum_{a=1}^8 S^a \lambda_a = \mathbf{S}. \quad (2.31)$$

Wtedy całka (2.29) została analitycznie wyznaczona przez Itzyksona i Zuberą [67, 68], oraz jej końcowy wynik można zwięźle zapisać jako:

$$Q = \frac{2D}{\Delta_{\gamma} \Delta_{\mu}}, \quad (2.32)$$

gdzie wielkości D , Δ_{γ} i Δ_{μ} wyrażone są za pomocą wartości własnych $\{\gamma\} = \{\gamma_i\}_{i=1,2,3}$ macierzy $\mathbf{M}_1$, oraz $\{\mu\} = \{\mu_i\}_{i=1,2,3}$ macierzy $\mathbf{M}_2$. Jawne formuły funkcyjne na D , Δ_{γ} , oraz Δ_{μ} są postaci:

$$D = \det \begin{pmatrix} e^{\gamma_1 \mu_1} & e^{\gamma_2 \mu_1} & e^{\gamma_3 \mu_1} \\ e^{\gamma_1 \mu_2} & e^{\gamma_2 \mu_2} & e^{\gamma_3 \mu_2} \\ e^{\gamma_1 \mu_3} & e^{\gamma_2 \mu_3} & e^{\gamma_3 \mu_3} \end{pmatrix}, \quad (2.33)$$

$$\Delta_x = (x_1 - x_2)(x_2 - x_3)(x_3 - x_1), \quad (2.34)$$

Zmienne $\{\gamma\}$, będące wartościami własnymi macierzy $\mathbf{M}_1$ wyznaczonej poprzez średnie termodynamiczne (2.27), określają rodzaje występujących faz nematycznych przy ustalonych molekularnych parametrach $\{\mu\}$. Niezmienniki Casimira dla $\mathbf{M}_1$ dane są w standardowy sposób poprzez zależności (2.15) i (2.16), oraz oznaczone są jako: $\bar{I}_2 = I_2(\gamma)$ oraz $\bar{I}_3 = I_3(\gamma)$. Wykorzystując wcześniejszą dyskusję dla opisu kształtu molekuly, można przeprowadzić analogiczne rozumowanie prowadzące do interpretacji różnych faz mogących występować w układzie. Rozróżnia się następujące przypadki: a) faza izotropowa: $\bar{I}_2 = \bar{I}_3 = 0$; b) jednoosiowy nematyk występuje gdy: $\sqrt{3}(\bar{I}_3)^2 = (\bar{I}_2)^3$; c) dwuosiowa faza nematyczna pojawia się dla: $\sqrt{3}(\bar{I}_3)^2 < (\bar{I}_2)^3$. Dodatkowo znak $\bar{I}_3$ określa czy układ jest w fazie prętopodobnej $\bar{I}_3 > 0$, czy też dyskopodobnej $\bar{I}_3 < 0$. Gdy niezmiennik ten ma zerową wartość, to w układzie pojawia się nematyk o maksymalnej dwuosiowości. Zwarty opis fazy w jakiej znajduje się układ, realizowany jest poprzez wykorzystanie zależności (2.20) i wprowadzenie zmiennej $\bar{w}$ wyrażonej przy pomocy operatorów Casimira dla zmiennych określonych w sposób samouzgodniony:

$$\bar{w} = \sqrt{3} \frac{\bar{I}_3}{(\bar{I}_2)^{\frac{3}{2}}} \equiv w(\gamma). \quad (2.35)$$

Tak zdefiniowany parametr $\bar{w}$ jest nieokreślony w fazie izotropowej, spełnia warunek $\bar{w}^2 = 1$ dla faz jednoosiowych, oraz nierówność $\bar{w}^2 < 1$ dla dwuosiowego nematyka. Przy czym $\bar{w} = 1$ dla fazy prętopodobnej, $\bar{w} = -1$ dla nematyka dyskopodobnego, oraz zmienna ta zeruje się dla nematyka o maksymalnej dwuosiowości. Zatem, zakres faz nematycznych występujących w modelu, określony w przestrzeni niezmienników, ma taki sam kształt jak przedstawiony na rysunku (1.3). Ponadto można wprowadzić inną parametryzację operatorów Casimira:

$$\bar{I}^2 = I^2, \quad \bar{I}^3 = \frac{l^3 \bar{w}}{\sqrt{3}}, \quad (2.36)$$

gdzie $l \geq 0$. Taka postać operatorów Casimira jest wygodniejsza do przeprowadzenia minimalizacji energii swobodnej, dlatego też w dalszej części pracy korzystam z tej reprezentacji.

2.2.2 Monodispersyjny diagram fazowy

W zależności od kształtu molekuł, oraz temperatury, obszary stabilnych faz dla modelu Muldera i Ruijgroka zobrazowane są za pomocą jednego wykresu. Aby uzyskać ten diagram fazowy należy wykonać minimalizację energii swobodnej ze względu na zmienne l i $\bar{w}$, które są równoważne parametrom $\{\gamma\}$. Energia swoboda w przybliżeniu średniego pola dana jest wzorem:

$$F = -\beta^{-1} \ln Z = JN^2 \sum_{a=1}^8 \bar{S}^a \bar{S}^a - tJN^2 \ln Q = JN^2 \bar{I}_2 - tJN^2 \ln Q. \quad (2.37)$$

Jednakże wyznaczanie globalnych minimów przeprowadzone zostało dla bezwymiarowej energii swobodnej postaci:

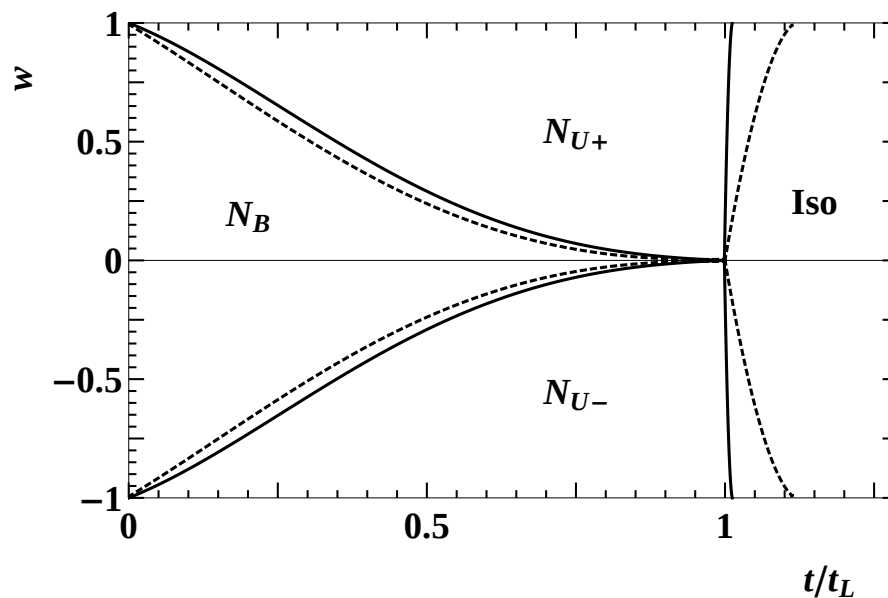
$$f = \frac{F}{JN^2 I_2}. \quad (2.38)$$

Diagram fazowy uzyskany został poprzez numeryczną minimalizację energii (2.38), oraz przedstawiony jest na płaszczyźnie $\{t/t_L, w\}$, gdzie w i t dane są wzorami (2.20) i (2.28), natomiast t_L to temperatura przejścia fazowego od fazy izotropowej do nematyka dla $w = 0$. W tym przypadku, wartość temperatury t_L może być wyznaczona analitycznie: po rozwinięciu f wokół małych wartości l , zerowanie się współczynnika przy $\bar{I}_2$ określa tą temperaturę: $t_L = \frac{1}{8} I_2$ [13, 35–38]. Niech drugi parametr kształtu wynosi: $I_2 = \frac{1}{4}$, wtedy nie traci się ogólności uzyskanych wyników, gdyż diagramy fazowe o dowolnej wartości

tej zmiennej można otrzymać przez równoczesne przeskalowanie dodatnią stałą (ξ) temperatury wraz z wszystkimi parametrami molekularnymi $\{\mu\}$, co oznacza zmianę I_2 na $I_2 = \frac{1}{4}\xi^2$, a jednocząstkowa funkcja rozdziału (2.32) będzie miała taką samą postać funkcyjną, gdyż zachodzi:

$$Q(\{\xi\mu\}, \xi t, \dots) = Q(\{\mu\}, t, \dots). \quad (2.39)$$

Wybór $I_2 = \frac{1}{4}$ oznacza, że dla wartości $w = 0$, średnia arytmetyczna kwadratów osi głównych molekuly wynosi jeden, a dokładniej: $a_1^2 = \frac{1}{2}$, $a_2^2 = 1$, $a_3^2 = \frac{3}{2}$. Ponieważ funkcja rozdziału Q jest niezmiennicza także przy zamianie $\{\gamma, \mu\}$ na $\{-\gamma, -\mu\}$, to diagram fazowy jest symetryczny względem linii $w = 0$.



Rysunek 2.1: Diagram fazowy dla podstawowego modelu Muldera i Ruijgroka – linia ciągła, natomiast linia przerywana to diagram dla modelu dyspersyjnego [69–72].

Przy tak określonych parametrach modelu otrzymałem standardowy diagram fazowy dla teorii teorii nematyków z dwuosiowymi molekułami. Diagram ten znajduje się na rysunku (2.1) i oprócz występowania typowych nematyków, zawiera także kolejność przejść fazowych pomiędzy termotropowymi fazami uporządkowanymi, która jest charakterystyczna dla układów ciekłokrystalicznych posiadających stabilne fazy jednoosiowe i dwuosiowe [26, 27]. Punkt o współrzędnych $\{1, 0\}$, gdzie współlistnieją wszystkie fazy i występuje bezpośrednie przejście od fazy izotropowej do dwuosiowej, nazywa się punktem Landaua. Ponadto ten monodispersyjny diagram jest jakościowo

taki sam jak dla innych teorii fenomenologicznych [13, 35–38] i molekularnych [69–73]. Na rysunku (2.1) przerywaną linią zaznaczone są linie przejść fazowych dla modelu dyspersyjnego oddziałujących kwadrupoli [71], którego uogólnienie jest przedmiotem badania kolejnego rozdziału i tam znajduje się więcej szczegółów. Aczkolwiek przeprowadzenie porównania wymaga określenia parametru molekularnego dla tego opisu, który w tym przypadku wynosi:

$$w = \frac{1 - 6\lambda^2}{(1 + 2\lambda^2)^{\frac{3}{2}}} . \quad (2.40)$$

gdzie parametr λ to współczynnik określający wkład od dwuosiowej polaryzowalności dielektrycznej molekuly [37, 73]. Występuje bardzo dobra zgodność pomiędzy tymi dwoma podejściami do opisu układów ciekłokrystalicznych, dla przejść pomiędzy fazami nematycznymi względne rozbieżności nie przekraczają 2%. Każdy z tych modeli jest przydatny do rozwijania badań różnych aspektów dla ciekłych kryształów. Teorię Muldera i Ruijgroka stosuje się tam gdzie można wykorzystać analityczną postać funkcji rozdziału w przybliżeniu średniego pola, podczas gdy model dyspersyjny umożliwia łatwe manipulowanie potencjałem oddziaływania pomiędzy molekułami np. poprzez dodanie pojedynczych przyczynków o ustalonej symetrii.

2.3 Modelowanie polidyspersyjności

Wykorzystanie teorii Muldera i Ruijgroka do opisu układów ze zmienną anizotropią kształtu cząsteczek zakłada, że zmienne molekularne modelu są zmiennymi które ustalają się zgodnie z warunkami równowagowymi. Funkcja rozdziału wyznaczona jest dla każdej dopuszczalnej konfiguracji tych losowych zmiennych dynamicznych, a następnie występuje jej średniowanie po wszystkich niezależnych parametrach molekularnych. Wykonanie takiego zabiegu wymaga określenia funkcji gęstości prawdopodobieństwa dla wartości własnych macierzy $\mathbf{M}_2$, wtedy dla funkcji rozdziału danej poprzez (2.22) można formalnie zapisać:

$$\langle Z \rangle = \int d\mu^1 d\mu^2 \dots d\mu^N (Z) P(\mu^1, \mu^2, \dots, \mu^N) . \quad (2.41)$$

Taka technika średniowania została między innymi wykorzystana do badania układów statystycznych z losowymi domieszkami (*annealed systems*) [64–66], wtedy zakłada się, że rozkład domieszki dochodzi do stanu równowagi. W analizowanym rozszerzeniu

modelu nematyków oznacza to, że samouzgodniony rozkład kształtu miceli określony jest przez rozkład równowagowy.

Wykonanie przybliżenia średniego pola dla modelu z polidispersyjnością określoną przez funkcję gęstości prawdopodobieństwa P we wzorze (2.41), sprowadza się do zastosowania przybliżenia:

$$P(\mu^1, \mu^2, \dots, \mu^N) \approx \prod_{i=1}^N P(\mu^i) = (P(\mu))^N. \quad (2.42)$$

Ostatnia równość stwierdza, że układ złożony jest z molekuł opisywanych w identyczny sposób. Wykorzystanie przybliżenia (2.42) do (2.41) powoduje faktoryzację uogólnionej funkcji rozdziału:

$$\langle Z \rangle = \exp(-\beta H_0) \langle Q \rangle^N, \quad (2.43)$$

gdzie średnia z jednocząstkowej funkcji rozdziału danej zależnością (2.32), liczona jest zgodnie z:

$$\langle Q \rangle = \int d\mu(Q) P(\mu). \quad (2.44)$$

Teraz trzeba określić zestaw losowych parametrów molekularnych – ponieważ macierz $\mathbf{M}_2$ jest bezśladowa, to tylko dwie wartości własne spośród zbioru $\{\mu\}$ są niezależne. Dodatkowo wszystkie te wartości są traktowane w taki sam sposób, gdyż Q nie zmienia się przy dowolnej permutacji pomiędzy nimi, co odpowiada niezmienniczości opisu przy permutacji osi głównych molekuly. Zatem bez straty ogólności w dalszej części rozdziału używane są dwie pierwsze zmienne, czyli:

$$P(\mu) = P(\mu_1, \mu_2). \quad (2.45)$$

Dalsza analiza modelu z polidispersyjnością zakłada, że $P(\mu)$ jest gaussowskim rozkładem prawdopodobieństwa. Wybór taki jest zgodny z zasadą maksimum entropii informacyjnej, gdy posiada się informację tylko o dwóch pierwszych momentach rozkładu kształtu miceli, które to mogą być wyznaczone doświadczalnie. Przy ustalonych wartościach tych momentów poprzez wielkości: $m_\alpha = \langle \mu_\alpha \rangle$, $\sigma_\alpha^2 = \langle (\mu_\alpha - m_\alpha)^2 \rangle$, gdzie α przebiega wartości 1 i 2, oraz $\tilde{\rho} \sigma_1 \sigma_2 = \langle (\mu_1 - m_1)(\mu_2 - m_2) \rangle$, rozkład Gaussa wyraża się poprzez:

$$P(\mu_1, \mu_2) = \frac{\sqrt{a}}{2\pi\sigma_1\sigma_2} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (\mu_\alpha - m_\alpha) C_{\alpha\beta} (\mu_\beta - m_\beta)\right], \quad (2.46)$$

gdzie $a = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 + 4\rho^2})$, oraz $\rho = a\tilde{\rho}$ jest nieujemną zmienną rzeczywistą, natomiast $-1 \leq \tilde{\rho} \leq 1$ to współczynnik korelacji, a wtedy macierz $\mathbf{C}$ ma postać:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \frac{a}{\sigma_1^2} & -\frac{\rho}{\sigma_1\sigma_2} \\ -\frac{\rho}{\sigma_1\sigma_2} & \frac{a}{\sigma_2^2} \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

Przy takiej definicji rozkładu kształtu cząsteczek, wykorzystując funkcję liniową dla wszystkich parametrów molekularnych, można wyznaczyć rozkład prawdopodobieństwa dla trzeciej zmiennej. W wyniku otrzymuje się standardowy rozkład Gaussa:

$$P(\mu_3) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_3} \exp\left[-\frac{(\mu_3 - m_3)^2}{2\sigma_3^2}\right], \quad (2.48)$$

gdzie wartość średnia i wariancja dla tej zmiennej molekularnej wyrażają się poprzez zależności: $\langle\mu_3\rangle = m_3 = -m_1 - m_2$, $\langle(\mu_3 - m_3)^2\rangle = \sigma_3^2 = \sigma_1^2 + 2\tilde{\rho}\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2^2$, czyli σ_3 jest z zakresu: $|\sigma_1 - \sigma_2| \leq \sigma_3 \leq \sigma_1 + \sigma_2$. Co więcej, tak rozbudowany opis układów ciekłokrystalicznych odtwarza oryginalny model (2.32), gdy rozkład $P(\boldsymbol{\mu})$ to iloczyn delt Diraca, co można zrealizować biorąc graniczny przypadek równoczesnego zerowania się σ_1 i σ_2 dla (2.46).

2.3.1 Diagramy fazowe

Zachowanie się układu polidispersyjnego w zależności od temperatury i momentów rozkładu (2.46), zebrane w formie diagramów fazowych, wyznaczone jest za pomocą globalnych minimów energii swobodnej:

$$F_{\diamond} = -\beta^{-1} \ln\langle Z \rangle = JN^2 \bar{I}_2 - tJN^2 \ln\langle Q \rangle. \quad (2.49)$$

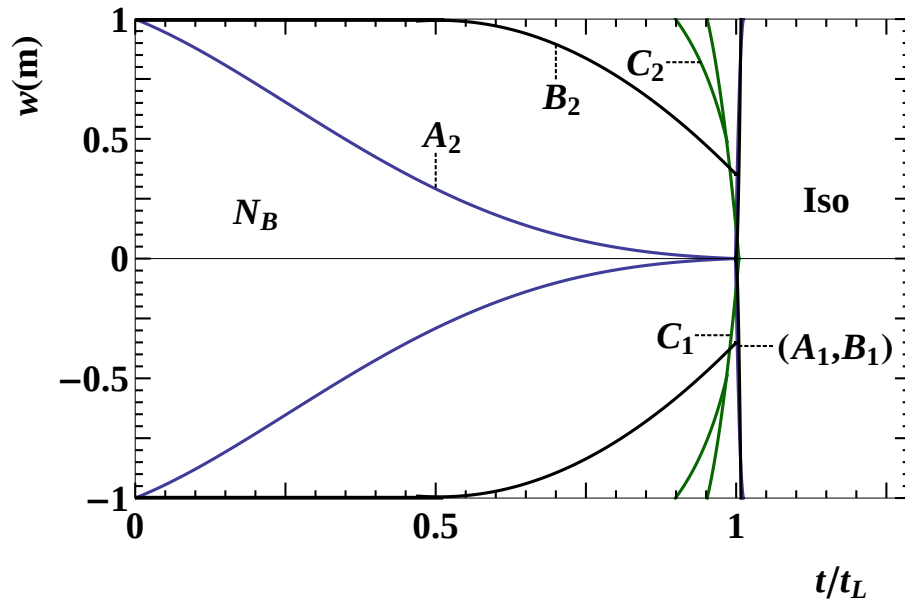
Podobnie jak dla wyjściowego modelu wykonanie numerycznej minimalizacji względem zmiennych $\{\boldsymbol{\gamma}\}$, jest przeprowadzone dla bezwymiarowej energii swobodnej:

$$f_{\diamond} = \frac{F_{\diamond}}{JN^2 \langle I_2 \rangle}. \quad (2.50)$$

Wprowadzając zmienne jak dla przypadku monodispersyjnego, diagramy fazowe wykreślone są na płaszczyźnie $\{t/t_L, w(\mathbf{m})\}$, gdzie $w(\mathbf{m})$ charakteryzuje średni kształt molekuł (2.20), oraz t to bezwymiarowa temperatura w układzie (2.28), a także t_L to temperatura przejścia fazowego od fazy izotropowej do nematyka dla $w(\mathbf{m}) = 0$. Wartość temperatury t_L jest większa od granicznej wielkości $\frac{1}{8}\langle I_2 \rangle$ z rozwinięcia $f_{\diamond}$ wokół małych $\{\boldsymbol{\gamma}\}$. Analogicznie drugi parametr kształtu (2.15) wynosi $I_2(\mathbf{m}) = \frac{1}{4}$, czyli dla

$w(\mathbf{m}) = 0$ suma kwadratów średnich osi głównych molekuly wynosi trzy. Oprócz tych zmiennych są jeszcze momenty drugiego rzędu rozkładu (2.46), które są także stałe dla każdego z uzyskanych diagramów fazowych. Dopiero łączne traktowanie wszystkich dostępnych zmiennych powoduje, że diagramy otrzymane przy takich warunkach są ogólnymi wynikami. Sprawdzenie przy jakich transformacjach jednocząstkowa funkcja rozdziału (2.44) jest niezmiennicza pozwoli określić zakres uniwersalności otrzymanych rezultatów. Zamiana $\{\gamma, \mu, \mathbf{m}\}$ na $\{-\gamma, -\mu, -\mathbf{m}\}$ pozostawia w tej samej formie funkcję podcałkową dla (2.44), więc diagramy fazowe są symetryczne względem linii $w(\mathbf{m}) = 0$. Prowadzące do zmiany: $I_2(\mathbf{m}) = \frac{1}{4} \xi^2$, przeskalowanie przez dodatnią stałą ξ parametrów molekularnych, nie powoduje zmian diagramów fazowych, gdyż równocześnie zmieniają się wszystkie momenty rozkładu i temperatura pozostawiając $\langle Q \rangle$ bez zmian:

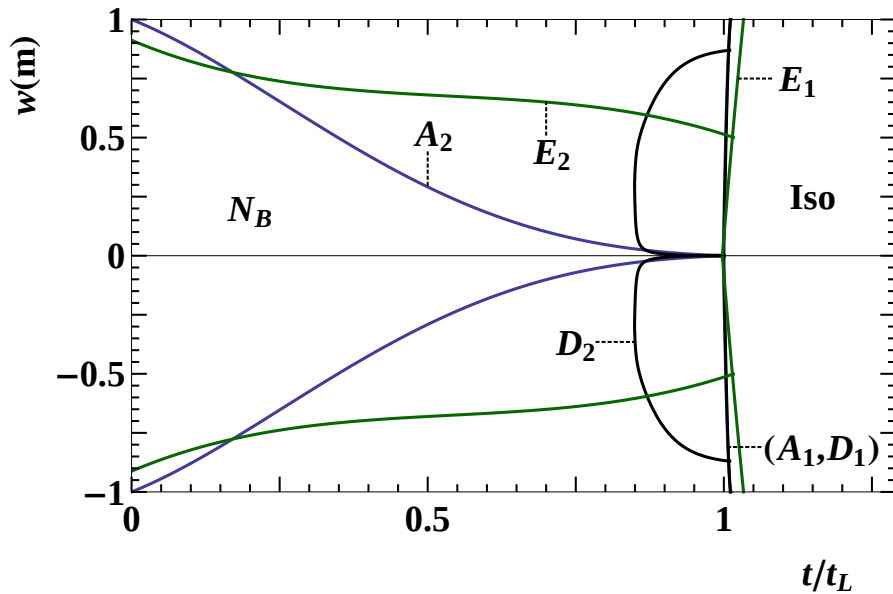
$$\langle Q \rangle(\{\xi \mathbf{m}\}, \{\xi \boldsymbol{\sigma}\}, \rho, \xi t, \dots) = \langle Q \rangle(\{\mathbf{m}\}, \{\boldsymbol{\sigma}\}, \rho, t, \dots). \quad (2.51)$$



Rysunek 2.2: Diagramy fazowe dla $\sigma_2 = 0$. Diagramy oznaczone na niebiesko (A), czarno (B), oraz zielono (C) odpowiadają kolejnym wartościom $\sigma_1 = 0; 0,15; 0,3$; Dla tego i następnych dwóch rysunków: linie przejść fazowych od fazy izotropowej do nematyków oznaczone indeksem 1, natomiast linie przejść pomiędzy nematykami opisane są indeksem 2.

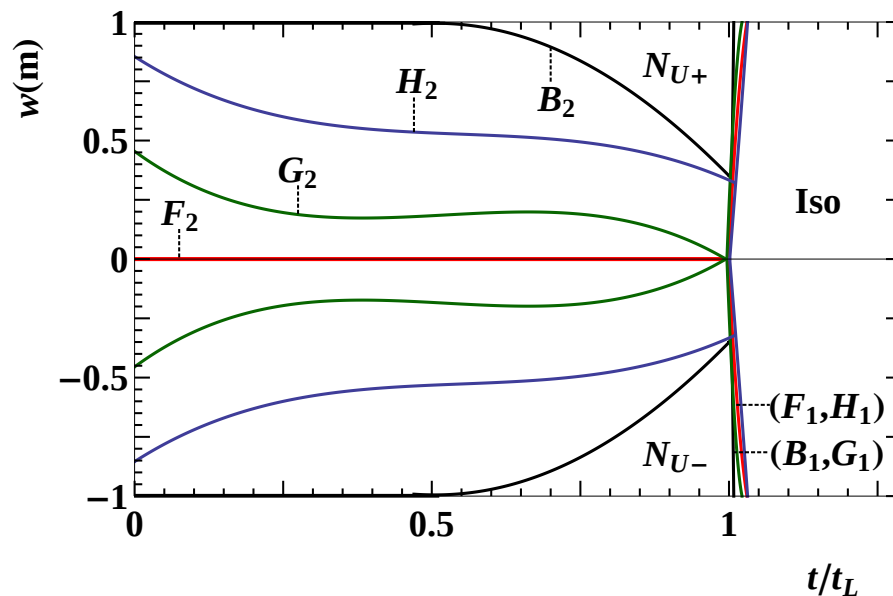
Różne wartości drugich momentów rozkładu kształtu molekuł, przy pozostałych parametrach modelu pozostających w zgodzie z omówionymi tutaj ograniczeniami, prowadzą do zmian zachowania się układu, co skutkuje modyfikacjami kształtu podstawowego diagramu fazowego – niebieskie linie na rysunku (2.2). Wszystkie klasy

otrzymanych diagramów fazowych przedstawione są na rysunkach (2.2), (2.3) i (2.4). Wyniki zebrane na tych rysunkach wyznaczone są dla charakterystycznych zestawów parametrów modelu, które pokrywają wszystkie możliwe zachowania się układu. Jako pierwszy przypadek rozważana jest sytuacja, gdy jedna z wariancji rozkładu (2.46) znika. Przyjmując $\sigma_2 = 0$, polidispersyjność określona jest przez gaussowskie rozkłady dla μ_1 i μ_3 (2.48) o takich samych rozmyciach: $\sigma_1 = \sigma_3$, oraz deltą Diraca dla μ_2 . Diagramy fazowe dla zmiennej wartości σ_1 , rysunek (2.2), wykazują inną topologię niż przypadek monodispersyjny – diagram A na tym rysunku. Zauważyć można, że zakres stabilności dla dwuosowego nematyka jest znacząco powiększony, oraz występuje rozszczepienie punktu Landaua na dwa punkty potrójne, które połączone są linią przejścia fazowego od cieczy izotropowej (Iso) do nematyka dwuosowego. Ogólnie dla wszystkich uzyskanych wyników można stwierdzić, że wpływ polidispersyjności jest widoczny dopiero wtedy, gdy wartości dyspersji σ_1 są porównywalne z wartościami μ_1 (od 10% do 40 % modułu tej zmiennej), a dla mniejszych σ_1 wszystkie efekty są bardzo subtelnymi deformacjami monodispersyjnego diagramu. Natomiast gdy dyspersja jest tego samego rzędu co parametry molekularne, lub większa od nich, czyli gdy fluktuacje kształtów molekuł są takie same, a nawet większe, jak średnie rozmiary cząsteczek, to dla takiego przypadku polidispersyjności następuje stopniowa eliminacja faz jednoosiowych, co jest widoczne na rysunku (2.2).



Rysunek 2.3: Diagramy fazowe dla $\sigma_2 = \sigma_1$. Dla diagramu A: $\sigma_1 = 0$, natomiast dla diagramów D i E $\sigma_1 = 0,15$; oraz diagramy D i E odpowiadają kolejnym wartościom $\tilde{\rho} = 0,99; -0,99$.

Kolejnym przypadkiem jest potraktowanie dwóch zmiennych rozkładu Gaussa (2.46) w taki sam sposób kładąc $\sigma_1 = \sigma_2$. Taka polidispersyjność prowadzi do kolejnych diagramów fazowych pokazanych na rysunkach (2.3) i (2.4). W szczególności diagram D z rysunku (2.3) ujawnia kolejną modyfikację zachowania się układu. Przypadek ten oprócz poszerzonego zakresu stabilności dwuosiowego nematyka i linii bezpośrednich przejść fazowych do niego od fazy izotropowej, posiada dwa punkty potrójne i punkt Landaua, natomiast obszary faz jednoosiowych są wysepkami pomiędzy liniami D_1 i D_2 . Kolejna możliwość zmiany monodispersyjnego diagramu, zilustrowana liniami przejść fazowych F na rysunku (2.4), to redukcja fazy dwuosiowej do linii F_2 , co oznacza zanik stabilnego obszaru dwuosiowej fazy. Eliminację tą można prześledzić na rysunku (2.4) poprzez porównanie diagramów F , G , H oraz B , powstałych dla stałej wartości σ_1 przy zmiennej σ_2 . Większe wartości σ_2 dla pozostałych parametrów modelu niezmiennych pozostawiają topologię diagramu F bez zmian, co jest odzwierciedleniem faktu, że gdy nieskorelowane fluktuacje wszystkich osi głównych są rzędu rozmiarów molekularnych, to zachowanie układu jest takie samo. Co więcej, kolejny ogólny wynik dla dowolnej polidispersyjności stwierdza, że temperatury przejść od fazy izotropowej mają zawsze wartość większą niż dla modelu początkowego, co jest przedstawione, jako zależność t_L w funkcji parametrów rozkładu, na rysunkach (2.5) i (2.6).



Rysunek 2.4: Diagramy fazowe dla $\sigma_1 = 0,15$ i $\rho = 0$. Diagramy F , G , H , B wyznaczone są kolejno dla wartości $\sigma_2 = 0,15; 0,1; 0,05; 0$. Linie przejść od fazy izotropowej występują od lewej do prawej w następującym porządku: B_1 , G_1 , F_1 , H_1 .

2.3.2 Analiza otrzymanych wyników

Rezultaty zebrane w formie diagramów fazowych mogą być częściowo zrozumiane jakościowo, gdy przeanalizujemy rozwinięcie jednocząstkowej funkcji rozdziału (2.44) wokół $\{\gamma\} = 0$, czyli przy przejściu od fazy izotropowej. Takie wysokotemperaturowe rozwinięcie do szóstego rzędu w $\{\gamma\}$ wynosi:

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle \approx & 1 + \frac{1}{4} \langle I_2 \rangle \bar{I}_2 + \frac{1}{10} \langle I_3 \rangle \bar{I}_3 + \frac{1}{40} \langle I_2^2 \rangle (\bar{I}_2)^2 + \frac{1}{70} \langle I_2 I_3 \rangle \bar{I}_2 \bar{I}_3 \\ & + \left(\frac{17}{12096} \langle I_2^3 \rangle - \frac{1}{5040} \langle I_3^2 \rangle \right) (\bar{I}_2)^3 + \left(\frac{1}{420} \langle I_3^2 \rangle - \frac{1}{5040} \langle I_2^3 \rangle \right) (\bar{I}_3)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (2.52)$$

gdzie wielkości średnie wyrażone poprzez parametry modelu polidispersyjnego, łącznie zapisane są w formie skróconej przy pomocy zmiennych:

$$I_{p,q} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 m_{\alpha}^p \sigma_{\alpha}^q, \quad (2.53)$$

dane są następującymi równościami:

$$\langle I_2 \rangle = I_{2,0} + I_{0,2} = I_2(\mathbf{m}) + I_{0,2}, \quad (2.54)$$

$$\langle I_3 \rangle = I_{3,0} + 3I_{1,2} = I_3(\mathbf{m}) + 3I_{1,2}, \quad (2.55)$$

$$\langle I_2^2 \rangle = I_{2,0}^2 + 6I_{2,2} + 3I_{0,4}, \quad (2.56)$$

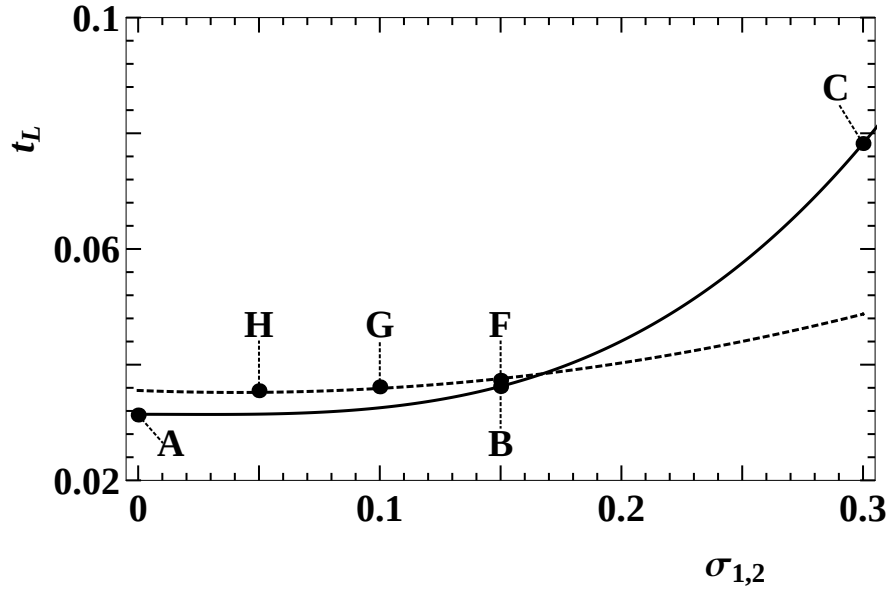
$$\langle I_2 I_3 \rangle = I_{2,0} I_{3,0} + 6I_{2,0} I_{1,2} + 4I_{3,0} I_{0,2} + 9I_{1,4}, \quad (2.57)$$

$$\langle I_2^3 \rangle = I_{2,0} (I_{2,0}^2 + 27I_{0,4}) + 18I_{2,2} (I_{2,0} + 3I_{0,2}) + 3I_{0,2} (9I_{0,4} - 4I_{0,2}^2 - 12I_{0,2} I_{2,0} - I_{2,0}^2), \quad (2.58)$$

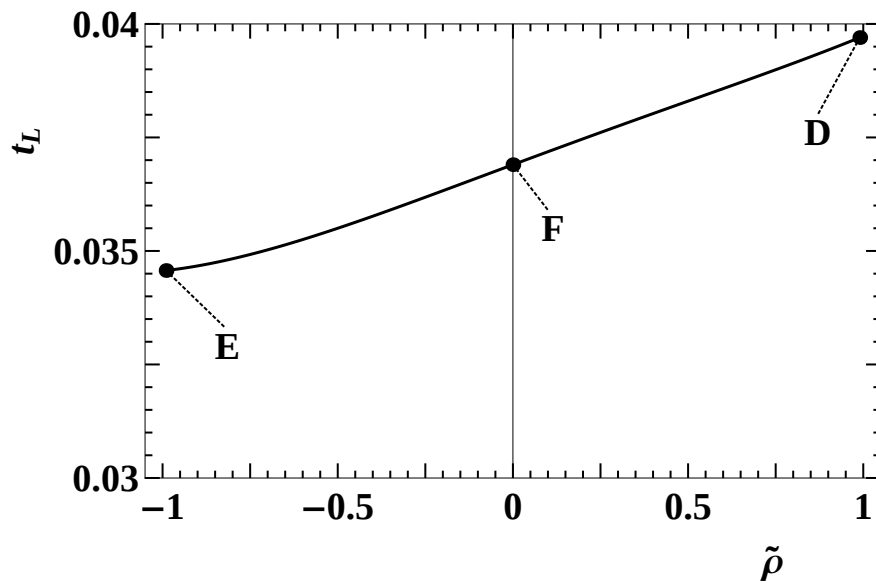
$$\begin{aligned} \langle I_3^2 \rangle = & I_{3,0}^2 + \frac{45}{2} I_{0,6} - \frac{9}{2} I_{2,0} (I_{2,2} + 4I_{0,4}) + 15I_{1,2} (I_{3,0} + 3I_{1,2}) \\ & + \frac{9}{2} I_{0,2} (I_{2,0}^2 + 4I_{0,2}^2 + 2I_{2,2} + 2I_{0,2} I_{2,0} - 9I_{0,4}). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Dla rozwinięcia (2.52) spośród sześciu średnich (2.54–2.59) wyraz $\langle I_3 \rangle$ może być skojarzony z opisem efektywnej anizotropii kształtu cząsteczek dla izotropowej fazy odniesienia. Ponieważ czynnik $I_{1,2}$, występujący w średniej (2.55), może zmieniać znak niezależnie od $I_{3,0}$, to wtedy efektywna anizotropia modyfikuje się, co ma wpływ na stabilność dwusiovej fazy. Opisuąc dokładniej, gdy $I_{3,0}$ i $I_{1,2}$ mają przeciwny znak, oraz $|I_{1,2}| < |I_{3,0}|$, to współczynnik $\langle I_3 \rangle$ jest zmniejszony poprzez fluktuacje kształtu, gdy równocześnie $\langle I_2 I_3 \rangle$ będzie zredukowany (co się realizuje), to zakres stabilności fazy nematycznej jest powiększony w porównaniu z modelem bez fluktuacji. Oznacza to, że warunkiem wystarczającym do rozszerzania się zakresu stabilności dwusiowego

nematyka poprzez fluktuacje kształtu miceli jest równoczesne przestrzeganie dwóch nierówności: $|\langle I_3 \rangle| < |I_{3,0}|$, oraz $|\langle I_2 I_3 \rangle| < I_{2,0} |I_{3,0}|$. Co więcej, fluktuacje wokół izotropowego kształtu molekuł, $m = 0$, przyczyniają się do stabilizacji maksymalnie dwuosiowego nematyka, czyli $\langle I_3 \rangle = 0 = \langle I_2 I_3 \rangle$, bez innych faz pośrednich.



Rysunek 2.5: Temperatura przejścia fazowego od cieczy izotropowej do nematyka dla $w(m) = 0$, czyli t_L , jako funkcja σ_1 lub σ_2 . Dla linii ciągłej $\sigma_{1,2} = \sigma_1$ oraz $\sigma_2 = 0$, natomiast dla linii przerywanej $\sigma_{1,2} = \sigma_2$ oraz $\sigma_1 = 0,15$. Punkty A, B, C, F, G, H odpowiadają wartościom t_L dla tak oznaczonych diagramów fazowych.



Rysunek 2.6: t_L jako funkcja korelacji dla $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,15$. Punkty D, E, F to t_L dla tych diagramów.

Wartość średnia $\langle I_2 \rangle$ dana jawnie poprzez momenty rozkładu kształtów (2.54), pozwala stwierdzić, że jest nie mniejsza od $I_2(\mathbf{m})$, gdyż $I_{0,2} \geq 0$. Wykorzystując rozwinięcie (2.52) dla energii swobodnej (2.50) w granicy małych $\{\gamma\}$ bifurkacja od fazy izotropowej zachodzi dla temperatury $t_b = \frac{1}{8}\langle I_2 \rangle$. Wiedząc, że $\langle I_2 \rangle$ ma większą wartość gdy występują fluktuacje kształtów w układzie, to temperatury bifurkacji są większe od ich monodispersyjnych odpowiedników. Ponieważ temperatury przejść fazowych mają takie samo jakościowe zachowanie jak t_b , to ich wartości także będą większe dla modelu z polidispersyjnością. Efekt ten dla temperatury t_L jest widoczny na rysunkach (2.5) i (2.6).

Uzyskane wyniki dla modelu ze zmienną anizotropią kształtu molekuł prowadzą do zmian zachowania się w układzie w zależności od parametrów rozkładu kształtu cząsteczek. Diagramy fazowe dla takiego opisu nematycznych ciekłych kryształów charakteryzują się innymi kształtami, których dostępne klasy przedstawione zostały na rysunkach (2.2–2.4). Obserwuje się zarówno poszerzenie, jak i redukcję obszaru stabilności dwuosowego nematyka. W pierwszym wypadku dodatkowo pojawiają się punkty potrójne, a także linia bezpośredniego przejścia od cieczy izotropowej do fazy dwuosowej. Taka sytuacja ma miejsce, gdy występuje silna korelacja, $|\tilde{\rho}| \rightarrow 1$, między fluktuującymi osiami głównymi, lub gdy fluktuacjom podlegają tylko dwie molekularne osie główne. Pomimo różnych topologii diagramów fazowych dla tego modelu nie występuje powracająca faza izotropowa, która jest obecna eksperymentalnie dla układów liotropowych. Zatem pozostaje kwestia, czy można modelować polidispersyjność w taki sposób aby otrzymać topologie diagramów fazowych z występującymi przejściami typu *reentrant*. Jednym ze sposobów jest narzucenie zależności temperaturowej na parametry modelu, jednakże jak wspomniałem w pierwszym rozdziale nawet doświadczalnie nie udało się ustalić, czy temperaturowa zależność kształtu cząsteczek jest najważniejszym elementem prowadzącym do tego zachowania się układu.

3 Rozszerzony model Lebwohla – Lashera

Uwzględnienie w oddziaływaniach mikroskopowych przyczynków jednoosiowych, dwuosiowych i tetraedrycznych jest ujęte w opisie ciekłych kryształów zaproponowanym przez Lebwohla i Lashera [74]. Podejście takie służy do opisu struktur, które tworzą się wyłącznie w wyniku porządkowania orientacyjnego molekuł, dlatego też ich pozycyjne stopnie swobody są zamrożone w tym modelu. Początkowo teoria ta stanowiła przykład potencjału oddziaływania prowadzącego do stabilizacji fazy jednoosiowej, jednak jej uogólnienia dostarczyły także przewidywań odnośnie występowania nematycznej fazy dwuosiowej [69–72]. Wyniki zawarte w tych pracach potwierdzają główne własności dla takiej struktury [26, 27], oraz są punktem odniesienia dla modeli badających układy ciekłokrystaliczne z uwolnionymi translacyjnymi stopniami swobody [73]. Zwiększenie zakresu stosowalności oryginalnego modelu zostało zrealizowane poprzez uwzględnienie dwuosiowego przyczynku w oddziaływaniu.

Podstawowym celem badań zawartych w tym rozdziale jest określenie konsekwencji z występowania dodatkowego oddziaływania oktupolowego, gdy tłem są standardowe fazy nematyczne. Tego typu zachowanie jest charakterystyczne dla układów typu *bent-core* [3–12]. Na początku zdefiniowane jest pełne oddziaływanie dla modelu, a następnie omówione są szczególne sytuacje, które były wcześniej przebadane. Kolejnym punktem jest identyfikacja struktur mogących się stabilizować dla badanego układu identycznych molekuł, wraz z określeniem parametrów opisujących przejścia fazowe pomiędzy nimi. W zależności od wartości stałych sprzężenia w modelu wyznaczone zostały kolejne diagramy fazowe. Całość analizy jest domknięta dyskusją otrzymanych rezultatów uwzględniających dodatkowe przypadki symetrii w układzie.

3.1 Wprowadzenie oddziaływań oktupolowych

Konstrukcja modelu opiera się na określeniu możliwe najprostszego, przyciągającego Hamiltonianu oddziaływania pomiędzy parą molekuł, lub ich agregatów, który musi być globalnie niezmienniczy względem grupy $O(3)$. Uogólniony potencjał tego typu zawiera przyczynki od oddziałujących kwadrupoli, na które składają się dwa tensory drugiego rzędu opisujące symetrie standardowych nematyków, i od oktupoli, czyli tetraedrycznych

tensorów trzeciego rzędu. Dla tak określonych warunków, potencjał pary cząsteczek zależy od ich orientacyjnych stopni swobody i ma postać:

$$H_{ij} = -\varepsilon \left\{ \left(\mathbf{Q}_U(i) + \sqrt{2}\lambda \mathbf{Q}_B(i) \right) \cdot \left(\mathbf{Q}_U(j) + \sqrt{2}\lambda \mathbf{Q}_B(j) \right) + \tau \mathbf{T}(i) \cdot \mathbf{T}(j) \right\}, \quad (3.1)$$

gdzie iloczyn tensorowy, oznaczony kropką, oznacza zwężenie po wszystkich indeksach kartezjańskich, oraz tensory dla molekuly k wyrażają się za pomocą nieredukowalnych tensorów symetrycznych $\hat{\mathbf{T}}_m^{(L),n}$ poprzez zależności (dokładniejsze informacje odnośnie tych tensorów znajdują się w dodatku):

$$\mathbf{Q}_U(k) \equiv \hat{\mathbf{T}}_0^{(2),2}(\boldsymbol{\Omega}_k) = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\hat{\mathbf{c}}_k \otimes \hat{\mathbf{c}}_k - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right), \quad (3.2)$$

$$\mathbf{Q}_B(k) \equiv \hat{\mathbf{T}}_2^{(2),2}(\boldsymbol{\Omega}_k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{\mathbf{a}}_k \otimes \hat{\mathbf{a}}_k - \hat{\mathbf{b}}_k \otimes \hat{\mathbf{b}}_k \right), \quad (3.3)$$

$$\mathbf{T}(k) \equiv \hat{\mathbf{T}}_2^{(3),3}(\boldsymbol{\Omega}_k) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}) \in \pi(\hat{\mathbf{a}}_k, \hat{\mathbf{b}}_k, \hat{\mathbf{c}}_k)} \hat{\mathbf{x}} \otimes \hat{\mathbf{y}} \otimes \hat{\mathbf{z}}. \quad (3.4)$$

Wielkość $\boldsymbol{\Omega}_k$ występująca w równościach (3.2–3.4), to trójka wersorów $\{\hat{\mathbf{a}}_k, \hat{\mathbf{b}}_k, \hat{\mathbf{c}}_k\}$ stowarzyszona z k -tą cząsteczką, określająca orientacyjne stopnie swobody dla tej molekuly. Równoważnie można wyrazić te zmienne za pomocą dowolnej reprezentacji obrotów, np. kątów Eulera [75–77], dla transformacji od ustalonego układu odniesienia do układu molekularnego $\{\hat{\mathbf{a}}_k, \hat{\mathbf{b}}_k, \hat{\mathbf{c}}_k\}$. Suma we wzorze (3.4) przebiega wszystkie możliwe permutacje tych wersorów. Zakładając, że cząsteczki są rozmieszczone na trójwymiarowej prostej sieci kubicznej, oraz gdy oddziaływanie ma miejsce tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami, czyli liczba koordynacyjna $d=6$, to całkowity Hamiltonian oddziaływania wynosi:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} H_{ij}. \quad (3.5)$$

Postać potencjału dla pary cząsteczek (3.1), to naturalna formuła wspólnego opisu interakcji kwadrupoli ($L=2$) i oktopoli ($L=3$), która nie zawiera iloczynów więcej niż dwóch tensorów $\hat{\mathbf{T}}_m^{(L),n}$, czyli nie zawiera sprzężeń wyższego rzędu pomiędzy obiektami o różnej wartości L , a także nie sprzęga ich ze sobą w inny sposób np. poprzez kierunki sieci. Parametry ε , λ , τ , to nieujemne stałe sprzężenia modelu, których zmiany wartości prowadzą do różnych zachowań układu. Poszczególne części oddziaływania (3.1) mają następującą interpretację: pełny tensor kwadrupolowy: $\hat{\mathbf{T}}_0^{(2),2} + \sqrt{2}\lambda \hat{\mathbf{T}}_2^{(2),2}$, jest proporcjonalny do anizotropowej części macierzy polaryzowalności dielektrycznej molekuly, przy czym $\hat{\mathbf{T}}_0^{(2),2}$ jest jednoosiową, a $\hat{\mathbf{T}}_2^{(2),2}$ dwuosiową składową tej macierzy;

natomiast oktopolowy tensor $\hat{\mathbf{T}}_2^{(3),3}$ jest tetraedrycznie symetrycznym elementem tensora polaryzowalności trzeciego rzędu.

3.1.1 Przypadki wcześniej przebadane

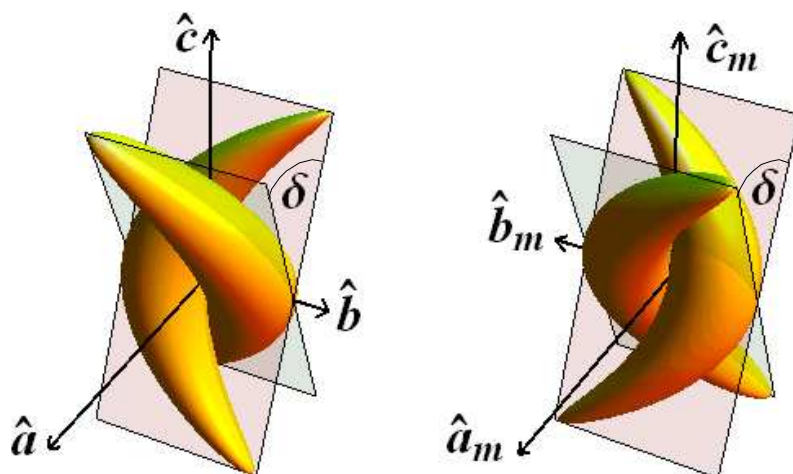
Szczególne sytuacje potencjału (3.1), występujące gdy zerują się niektóre parametry modelu, były już analizowane. Oryginalne oddziaływanie Lebwohla – Lashera [74], które jest tożsame z potencjałem Maiera – Saupe [28], występuje gdy: $\lambda = 0 = \tau$. Taki przypadek opisuje występowanie przejścia fazowego pierwszego rodzaju od cieczy izotropowej do nematyka jednoosiowego.

Druga wersja będąca przedmiotem obszernych badań jest określona gdy tylko część tetraedryczna znika: $\tau = 0$, natomiast $\lambda \neq 0$. Model ten został zasugerowany między innymi przez Luckhursta [69], a następnie gruntownie przebadany [70–72]. W wyniku uzyskano uniwersale zachowanie układu, dla którego w dodatku do poprzednio zidentyfikowanych faz [74] zaobserwowano stabilnego nematyka dwuosiowego. Diagram fazowy zawiera przejście drugiego rodzaju od jednoosiowego do dwuosiowego nematyka, a także punkt dualny: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{6}}$ [71], który oddziela struktury dla molekuł wydłużonych: $\lambda < \frac{1}{\sqrt{6}}$, od faz dla cząsteczek spłaszczonych: $\lambda > \frac{1}{\sqrt{6}}$. Wartości graniczne $\lambda = 0$ i $\lambda = \sqrt{\frac{3}{2}}$ odpowiadają symetrycznym osiowo molekułom, wszystkie pośrednie wartości opisują cząsteczki dwuosiowe, natomiast maksymalna dwuosiowość występuje w punkcie dualnym. Podlegając różnym modyfikacjom model ten był wykorzystywany do dalszych badań nad stabilnością nematyka dwuosiowego. Jednym z interesujących wyników jest analiza przeprowadzona przez Batesa i Luckhursta dla molekuł w kształcie litery V złożonych z dwóch ramion oddziałujących parami za pomocą kwadrupoli. W ten sposób ustalili związek pomiędzy parametrami ε , oraz λ , a kątem rozwarcia pomiędzy ramionami molekuły typu *bent-core* [78].

Ostatnim przypadkiem jest model czysto tetraedrycznego oddziaływania, co ma miejsce, gdy w potencjale (3.1) obecny jest tylko człon proporcjonalny do $\varepsilon\tau$. Tego typu oddziaływanie zostało wprowadzone przez Fela [54], natomiast badania w przybliżeniu średniego pola i symulacje komputerowe wykonał Romano [59]. Model ten wykazuje obecność przejścia od fazy izotropowej do tetraedrycznej, które jest drugiego rodzaju dla przybliżenia średniopoleowego, oraz pierwszego rodzaju w symulacjach.

3.1.2 Symetria chiralna

Najbardziej ogólny przypadek występuje, gdy wszystkie stałe sprzężenia (3.1) są niezerowe, czyli gdy równocześnie występują kwadrupolowe i oktupolowe przyczynki w oddziaływaniu. Taka kombinacja prowadzi do nowych zachowań układu, spośród których bardzo ciekawym jest występowanie spontanicznego łamania symetrii chiralnej, czego przejawem są własności stanu podstawowego potencjału (3.1). Wtedy średnie konfiguracje molekularne dwóch cząsteczek typu *bent-core* w strukturze chiralnej należą do jednego z dwóch możliwych stanów o przeciwnej chiralności, które obrazowo zostały naszkicowane na rysunku (3.1).



Rysunek 3.1: Poglądowo przedstawione konfiguracje stanów podstawowych o przeciwnej chiralności dla pary molekuł w kształcie bumerangu. Konfiguracje te stanowią swoje odbicia zwierciadlane, a wersory z indeksem m są obrazem bazy wyjściowej. Gdy: $0 < \delta < \pi/2$, to nie istnieje obrót właściwy przeprowadzający jedną z konfiguracji w drugą.

Struktura chiralna o symetrii D_2 oznaczona symbolem N_T^* , będąca stanem podstawowym całkowitego potencjału oddziaływania (3.5), realizuje się jako równoległe ustawienie względem siebie jednego z dwóch stanów na rysunku (3.1). Ponieważ H jest globalnie niezmienniczy względem grupy $O(3)$, to konfiguracje o przeciwnej chiralności występują w przestrzeni konfiguracyjnej układu z równym prawdopodobieństwem, czyli stany te stanowią źródło domen homochiralnych obserwowanych w fazie nematycznej dla

układów typu *bent-core* [11, 12]. Przypadek $\delta = \frac{\pi}{2}$, czyli $\lambda = 0$, odpowiada achiralnej konfiguracji molekularnej, gdyż istnieje obrót właściwy (wokół osi $\hat{\mathbf{b}}$ lub $\hat{\mathbf{b}}_m$ o kąt $\pm \frac{\pi}{2}$) transformujący pomiędzy odbitymi lustrzanie stanami z rysunku (3.1). Sytuacja taka prowadzi do wytworzenia niechiralnych struktur T i N_T , o symetrii pełnej grupy tetraedru i D_{2d} odpowiednio. Aby chiralne konfiguracje, odzwierciedlające symetrię $O(3)$ układu, były równoważne, to stopnie swobody k -tej molekuly są określone przez jej rotacje Ω_k , oraz inwersję p_k , która dana jest zależnością:

$$p_k = \hat{\mathbf{a}}_k \cdot (\hat{\mathbf{b}}_k \times \hat{\mathbf{c}}_k) = \pm 1, \quad (3.6)$$

co w konsekwencji pozwala określić niezmienniczą miarę dla układu N identycznych cząsteczek:

$$\text{Tr}_{(1\dots N)} = \prod_{k=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{p_k=\pm 1} \int d\Omega_k \right). \quad (3.7)$$

3.2 Opis struktur nematycznych w modelu

Zachowanie się układu dla Hamiltonianu (3.5) opisywane jest za pomocą rozkładu kanonicznego, który w równowadze termodynamicznej wyznaczony jest w standardowy sposób i energia swobodna wynosi:

$$F = -\beta^{-1} \ln Z, \quad Z = \text{Tr}_{(1\dots N)} \{ \exp(-\beta H) \}, \quad (3.8)$$

oraz N – cząstkowa funkcja gęstości prawdopodobieństwa dana jest równością:

$$P(p_1, \Omega_1, p_2, \Omega_2, \dots, p_N, \Omega_N) = Z^{-1} \exp(-\beta H), \quad (3.9)$$

gdzie $\beta^{-1} = k_B T$, k_B to stała Boltzmana, natomiast T to temperatura w układzie. Dla tak zdefiniowanego modelu z minimalizacji średniopółowej energii swobodnej wyznaczone są diagramy fazowe. Wyniki te częściowo porównano z symulacjami komputerowymi dla układów opisywanych przez (3.8) na sieci kubicznej 16 na 16 na 16, z periodycznymi warunkami brzegowymi [60].

Przybliżenie średniego pola otrzymuje się zakładając, że N – cząstkowa funkcja gęstości prawdopodobieństwa wyraża się poprzez iloczyn jednocząstkowych funkcji prawdopodobieństwa:

$$P(p_1, \Omega_1, p_2, \Omega_2, \dots, p_N, \Omega_N) \approx \prod_{i=1}^N P(p_i, \Omega_i). \quad (3.10)$$

Formułę (3.10) należy podstawić do nierównowagowej zależności na energię swobodną dla układu: $F_{non} = U - TS$, gdzie wykorzystano definicję entropii Shannona:

$$F_{non} = \text{Tr}_{(1...N)} \{P(p_1, \Omega_1, \dots, p_N, \Omega_N) (H + \beta^{-1} \ln P(p_1, \Omega_1, \dots, p_N, \Omega_N))\}, \quad (3.11)$$

co prowadzi do otrzymania nierównowagowej średniopolowej energii swobodnej:

$$F_{non}^{MF} = \frac{1}{2} Nd \text{Tr}_{(1,2)} \{P(p_1, \Omega_1) H_{12} P(p_2, \Omega_2)\} + N\beta^{-1} \text{Tr}_{(1)} \{P(p_1, \Omega_1) \ln P(p_1, \Omega_1)\}. \quad (3.12)$$

Następnie postępując w standardowy sposób należy zminimalizować (3.12) ze względu na unormowane jednocząstkowe rozkłady prawdopodobieństwa. Tą metodą wariacyjną otrzymuje się równowagową jednocząstkową funkcję rozkładu prawdopodobieństwa, określoną poprzez:

$$P_{eq}(p_1, \Omega_1) = Z_{MF}^{-1} \exp(-\beta dH_{eff}(p_1, \Omega_1)), \quad (3.13)$$

$$Z_{MF} = \text{Tr}_{(1)} \{\exp(-\beta dH_{eff}(p_1, \Omega_1))\}, \quad (3.14)$$

$$H_{eff}(p_1, \Omega_1) = \text{Tr}_{(2)} \{H_{12} P_{eq}(p_2, \Omega_2)\}. \quad (3.15)$$

Wtedy równowagowa energia swobodna w przybliżeniu średniego pola wynosi:

$$F^{MF} = -\frac{1}{2} Nd \text{Tr}_{(1)} \{P_{eq}(p_1, \Omega_1) H_{eff}(p_1, \Omega_1)\} - N\beta^{-1} \ln Z_{MF}. \quad (3.16)$$

3.2.1 Definicja parametrów porządku

Wyznaczenie diagramów fazowych wymaga przeprowadzenia minimalizacji energii swobodnej (3.16) przy równoczesnym spełnieniu warunków (3.13–3.15). Czynnikiem umożliwiającym tą operację jest zidentyfikowanie wiodących parametrów porządku dla wszystkich symetrii stabilnych faz mogących wystąpić w układzie. Pierwszym krokiem jest zdefiniowanie zsymetryzowanych funkcji rzeczywistych:

$$\Delta_{mn}^{(L)}(\Omega) = \hat{\mathbf{T}}_m^{(L),L}(\Omega_{lab}) \cdot \hat{\mathbf{T}}_n^{(L),L}(\Omega_b), \quad (3.17)$$

które są kombinacją liniową macierzy Wignera $\mathcal{D}_{mn}^L$ [72, 79, 80], oraz Ω_{lab} opisuje układ odniesienia fazy określony przez kierunki złamania symetrii w układzie, natomiast Ω_b to układ molekularny. Innymi słowy funkcje te opisują przyczynek do fazy o symetrii tensora $\hat{\mathbf{T}}_m^{(L),L}(\Omega_{lab})$ od cząsteczek o symetrii określonej przez $\hat{\mathbf{T}}_n^{(L),L}(\Omega_b)$. Następnie wykonuje się rozwinięcie jednocząstkowej funkcji rozkładu $P(p, \Omega)$ w szereg:

$$P(p, \Omega) = \sum_{l,m,n,s} \frac{2L+1}{8\pi^2} \overline{p_s \Delta_{mn}^{(L)}} p_s \Delta_{mn}^{(L)}(\Omega), \quad (3.18)$$

gdzie $p_s = (1, p)$, oraz współczynniki tego rozwinięcia, będące wartościami średnimi, to parametry porządku, które wyznaczone są poprzez:

$$\overline{X} = \frac{1}{2} \sum_{p=\pm 1} \int X(p, \Omega) P(p, \Omega) d\Omega \equiv \text{Tr}\{XP\}. \quad (3.19)$$

Warunek ortogonalności na grupie $O(3)$ dla funkcji $\Delta_{mn}^{(L)}(\Omega)$ przyjmuje postać:

$$\frac{1}{2} \sum_{p=\pm 1} \int p_s \Delta_{mn}^{(L)}(\Omega) p_{s'} \Delta_{m'n'}^{(L')}(\Omega) d\Omega = \frac{8\pi^2}{2L+1} \delta_{LL'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \delta_{ss'}. \quad (3.20)$$

Podstawowe parametry porządku opisujące daną symetrię fazy, to takie które jako pierwsze nietrywialne występują dla danej struktury, czyli są określone dla najmniejszej wartości L . Występują także uzupełniające parametry porządku, które mają niezerową wartość po przejściu fazowym tylko dlatego, że główne parametry porządku są już obecne. Rozważając układ przy ustalonych warunkach termodynamicznych, wtórne parametry porządku można zazwyczaj wyrazić jako funkcje podstawowych zmiennych.

Prezentacja możliwych przejść fazowych dla oddziaływania (3.5) naszkicowana jest na rysunku (3.2), gdzie oprócz zebranej terminologii dla każdej ze struktur, naniesione są główne parametry porządku, które osiągają niezerową wartość dla poszczególnych przejść fazowych. Przyjmując za wartość graniczną $L = 3$, która odpowiada wiodącemu tetraedrycznemu parametrowi porządku, wyszczególniam pozostałe parametry dla każdej ze struktur: a) dla fazy jednoosiowej $\overline{\Delta_{02}^{(2)}}$; b) dodatkowo występują $\overline{\Delta_{20}^{(2)}}$ i $\overline{p\Delta_{22}^{(3)}}$ dla fazy dwuosiowej; c) $\overline{p\Delta_{20}^{(2)}}$, $\overline{p\Delta_{22}^{(2)}}$, oraz wszystkie parametry fazy N_U , dla jednoosiowo odkształconej fazy tetraedrycznej; d) dla struktury chiralnej N_T^* oprócz wszystkich wyżej wymienionych parametrów występują $\overline{p}$, $\overline{p\Delta_{02}^{(2)}}$ i $\overline{p\Delta_{00}^{(2)}}$. Podstawowe i dodatkowe parametry porządku podane tutaj, dane są poprzez równość:

$$\Delta_{mn}^{(L)} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{2+\delta_{m0}+\delta_{n0}} \left(\mathcal{D}_{mn}^L + (-1)^L \mathcal{D}_{m-n}^L + (-1)^L \mathcal{D}_{-mn}^L + \mathcal{D}_{-m-n}^L \right). \quad (3.21)$$

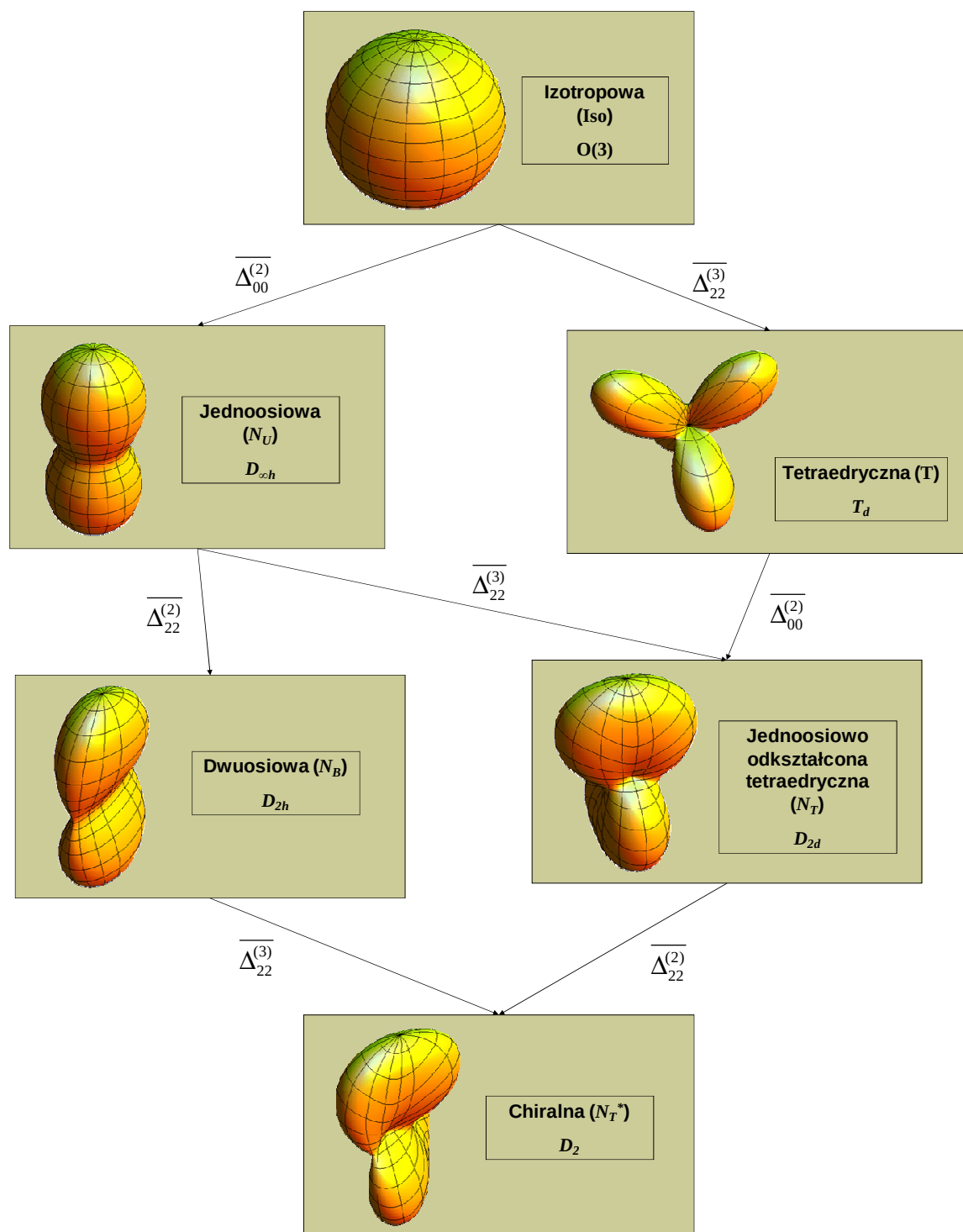
Wielkości do identyfikacji przejść fazowych w symulacjach

Wykorzystując zsymetryzowane tensory $\hat{\mathbf{T}}_m^{(L),n}$ określa się dwupunktowe funkcje korelacji, które są niezmiennicze względem grupy $O(3)$:

$$G_{mn}^{(L)}(|r_i - r_j|) = \overline{\hat{\mathbf{T}}_m^{(L),L}(\Omega_i) \cdot \hat{\mathbf{T}}_n^{(L),L}(\Omega_j)}, \quad (3.22)$$

gdzie linia nad wyrażeniem oznacza średniowanie po pełnym zespole mikrostanów, oraz

z asymptotycznego zachowania tych funkcji wyznacza się wielkości służące do detekcji przejść fazowych. Biorąc granicę względnych odległości pomiędzy cząsteczkami



Rysunek 3.2: Schematycznie przedstawione możliwe przejścia fazowe dla uogólnionego modelu Lebwohla–Lashera, wraz z wyszczególnieniem podstawowych parametrów porządku. Dla każdej z faz podana jest nazwa i skrócona notacja, a także jej grupa symetrii. Nakreślone zostały jeszcze kształty reprezentujące symetrie rozważanych faz.

dążących do nieskończoności, występuje rozprężenie średniej we wzorze (3.22), co można zapisać przy pomocy średnich z funkcji $\Delta_{mn}^{(L)}$:

$$G_{mn}^{(L)}(|r_i - r_j|) = \sum_{m'} \overline{\Delta_{m'm}^{(L)}(\Omega_i) \Delta_{m'n}^{(L)}(\Omega_j)} \quad (3.23)$$

$$\xrightarrow{|r_i - r_j| \rightarrow \infty} G_{mn}^{(L)} = \sum_{m'} \overline{\Delta_{m'm}^{(L)}(\Omega)} \overline{\Delta_{m'n}^{(L)}(\Omega)},$$

gdzie $m' = 0, 2$ dla $L = 2$, czyli dla wielkości opisujących jednoosiowy i dwuosiowy porządek, natomiast $m' = 2$ dla $L = 3$, a więc tetraedyczny parametr porządku dany jest bezpośrednio z funkcji korelacji. Przejścia fazowe w symulacjach były identyfikowane na podstawie obserwacji temperaturowej zależności asymptotycznych zmiennych (3.23), czyli w ogólności kombinacji parametrów porządku.

3.2.2 Omówienie uzyskanych rezultatów

Za pomocą zdefiniowanych obiektów (3.17–3.21), które służą do opisu faz materii występujących w modelu, można wyrazić wielkości we wzorach (3.13–3.16), co prowadzi do wyznaczenia jawnej postaci Hamiltonianu średniopolowego:

$$H_{eff} = -\varepsilon \left(\overline{\Delta_{00}^{(2)}} + \sqrt{2} \lambda \overline{\Delta_{02}^{(2)}} \right) \left(\Delta_{00}^{(2)}(\Omega) + \sqrt{2} \lambda \Delta_{02}^{(2)}(\Omega) \right) - \varepsilon \tau \overline{\Delta_{22}^{(3)}} \Delta_{22}^{(3)}(\Omega) \quad (3.24)$$

$$- \varepsilon \left(\overline{\Delta_{20}^{(2)}} + \sqrt{2} \lambda \overline{\Delta_{22}^{(2)}} \right) \left(\Delta_{20}^{(2)}(\Omega) + \sqrt{2} \lambda \Delta_{22}^{(2)}(\Omega) \right) \equiv \varepsilon V_{eff}.$$

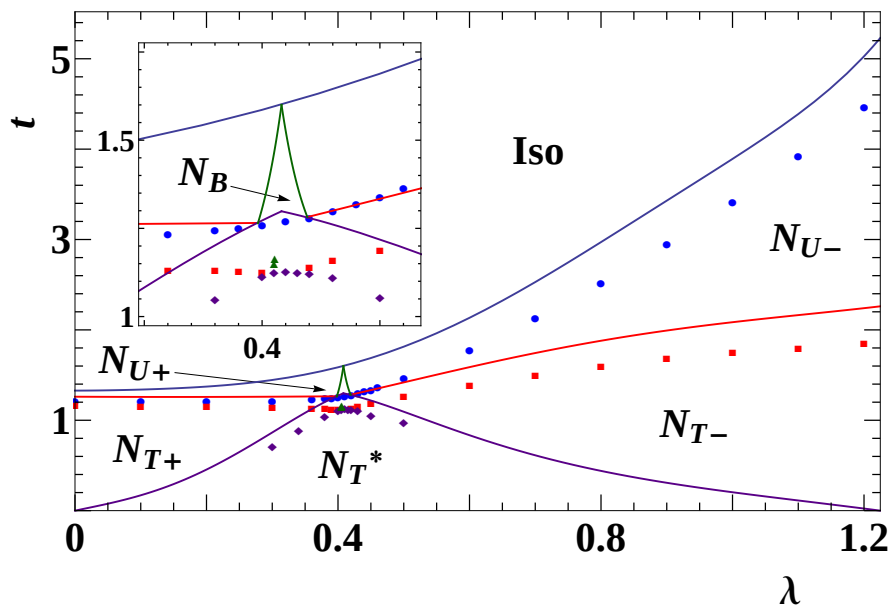
Dla tak określonego modelu jego zachowanie równowagowe jest wyznaczone poprzez minimalizację energii swobodnej ze względu na wszystkie podstawowe parametry porządku, w wyniku czego otrzymuje się układ pięciu równań nieliniowych:

$$\overline{\Delta_{mn}^{(L)}} = Z_{MF}^{-1} \text{Tr}_{(1)} \left\{ \Delta_{mn}^{(L)}(\Omega_1) \exp(-dt^{-1} V_{eff}(p_1, \Omega_1)) \right\}, \quad (3.25)$$

gdzie $t = (\beta\varepsilon)^{-1}$ jest bezwymiarową temperaturą w układzie, oraz L, m, n przebiegają wartości występujące w równaniu (3.24). Aby otrzymać diagramy fazowe należy obliczyć iteracyjnie średnie (3.25), co wykonuje się zakładając numeryczne wartości początkowe tych średnich, a następnie równocześnie wykonuje kolejne kroki samouzgodnionej procedury.

Tak uzyskane rezultaty obejmują wszystkie fazy zilustrowane na wykresie redukcji symetrii, rysunek (3.2), które mają różne obszary stabilności w zależności od parametrów modelu. Przeskalowanie temperatury wykorzystuje parametr siły oddziaływania (3.1), natomiast pozostałe dwie stałe sprzężenia są zmiennymi opisującymi zachowanie układu.

Diagramy fazowe zostały wyznaczone dla ustalonej wartości τ , natomiast ich prezentacja graficzna jest zrealizowana na płaszczyźnie $\{\lambda, t\}$. Dwie wyróżnione klasy diagramów występują, gdy w zakresie wysokotemperaturowym występują albo tylko standardowe fazy nematyczne, lub obszar ten jest całkowicie zdominowany przez fazę tetraedryczną. Numerycznie wyznaczone oszacowanie wartości τ dla tych granicznych przypadków wynosi odpowiednio: $\tau \leq 1,54$ i $\tau \geq 6,16$. Najpierw przedstawiam wyniki dla przypadku gdy $\tau = 1$, rysunek (3.3), który odpowiada sytuacji gdy tło stanowią typowe fazy nematyczne i obserwuje się jaki wpływ na zachowanie się takiego układu ma obecność członów oktopolowych w oddziaływaniu. Diagram ten został wyznaczony zarówno w przybliżeniu średniego pola, jaki i w symulacjach Monte Carlo.



Rysunek 3.3: Diagram fazowy dla $\tau = 1$. Linie to wyniki uzyskane w przybliżeniu średniego pola, natomiast punkty przedstawiają wyniki symulacji Monte Carlo na sieci kubicznej $16 \times 16 \times 16$. Kolorystyka zastosowana do oznaczenia poszczególnych przejść fazowych jest taka sama dla obydwu metod, a także jest powielona na kolejnych diagramach. Zatem kolejno: niebieski kolor oznacza przejścia od fazy izotropowej, na fioletowo oznaczone są przejścia do struktury chiralnej, na zielono zaznaczone są przejścia do fazy dwuosiowej, natomiast wyniki przedstawione na czerwono to przejścia fazowe do jednoosiowo odkształconej fazy tetraedrycznej.

Linie przejść fazowych z symulacji komputerowych leżą poniżej ich średniopolowych odpowiedników, oraz względna rozbieżność wyników zawiera się od 8% do około 20% w zależności od wartości λ . Jednakże obie metody przewidują takie

samo jakościowe zachowanie się układu, oraz część diagramu opisująca przejścia pomiędzy Iso – N_U – N_B , odtwarza wyniki dla modelu dyspersyjnego [71]. Wszystkie przejścia fazowe są drugiego rodzaju, oprócz przejścia Iso – N_U gdzie występuje skokowa zmiana parametru porządku wraz ze zmianą temperatury. Alternatywną metodą weryfikacji rzędu przejścia fazowego jest wykonanie rozwinięcia Landaua energii swobodnej (3.12) wokół fazy izotropowej, czyli wszystkich istotnych parametrów porządku równych zero, a następnie sprawdzenie wartości współczynników przy nieparzystych potęgach rozwinięcia [13, 14]. Całość tej analizy średniopolowej pozwala stwierdzić, że dla dowolnej wartości τ tylko przejścia pomiędzy strukturami: Iso – N_U , Iso – N_T , oraz T – N_T są pierwszego rodzaju, natomiast wszystkie pozostałe przejścia fazowe są przejściami ciągłymi.

Zmienność temperaturowa wszystkich parametrów porządku wchodzących do (3.24), dla kilku charakterystycznych wartości λ z diagramu (3.3), przedstawiona jest na rysunkach (3.4–3.8). Ukazuje ona typowe zachowanie się zmiennych opisujących dane przejścia fazowe różnego rzędu, oraz warto zwrócić uwagę iż dodatkowe parametry porządku mają istotny wpływ tylko w okolicy bifurkacji, ale nawet tam ich wartości są mniejsze od podstawowych parametrów porządku. Uzyskanie wszystkich wtórnych parametrów porządku dla faz N_T i N_T^* jest szczególnie interesujące, gdyż potencjalnie może dostarczyć lepszego zrozumienia natury tych egzotycznych struktur. Oszacowanie tych zmiennych wykonuje się poprzez wyliczenie ich średnich termodynamicznych rozwijając jednocząstkową funkcję rozkładu (3.13), co w najniższym nietrywialnym rzędzie prowadzi do następujących relacji:

$$\bar{p} \cong \frac{\sqrt{2}}{210t^4} \tau \lambda (2\lambda^2 - 3) \overline{\Delta_{22}^{(3)}} \left(\overline{\Delta_{20}^{(2)}} + \sqrt{2} \lambda \overline{\Delta_{22}^{(2)}} \right)^3, \quad (3.26)$$

$$\overline{p\Delta_{00}^{(2)}} \cong \frac{\sqrt{2}}{14t^2} \tau \lambda \overline{\Delta_{22}^{(3)}} \left(\overline{\Delta_{20}^{(2)}} + \sqrt{2} \lambda \overline{\Delta_{22}^{(2)}} \right), \quad (3.27)$$

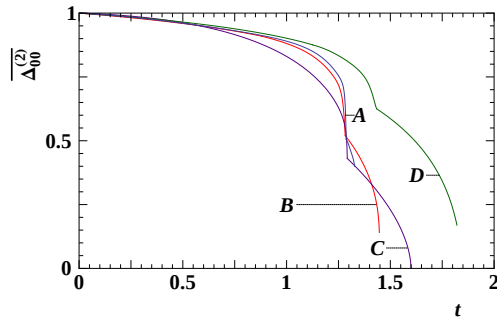
$$\overline{p\Delta_{02}^{(2)}} \cong \frac{-1}{14t^2} \tau \lambda \overline{\Delta_{22}^{(3)}} \left(\overline{\Delta_{20}^{(2)}} + \sqrt{2} \lambda \overline{\Delta_{22}^{(2)}} \right), \quad (3.28)$$

$$\overline{p\Delta_{20}^{(2)}} \cong \frac{-\sqrt{2}}{14t^2} \tau \lambda \overline{\Delta_{22}^{(3)}} \left(\overline{\Delta_{00}^{(2)}} + \sqrt{2} \lambda \overline{\Delta_{02}^{(2)}} \right), \quad (3.29)$$

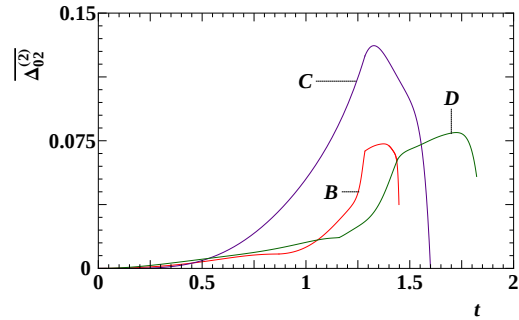
$$\overline{p\Delta_{22}^{(2)}} \cong \frac{1}{14t^2} \tau \lambda \overline{\Delta_{22}^{(3)}} \left(\overline{\Delta_{00}^{(2)}} + \sqrt{2} \lambda \overline{\Delta_{02}^{(2)}} \right). \quad (3.30)$$

Najbardziej ewidentne spostrzeżenie to, że niezerowa stała sprzężenia τ jest konieczna aby otrzymać powyższe wtórne parametry porządku. Ponadto uzupełniające parametry porządku, charakteryzujące fazy N_T i N_T^* , pojawiają się jako iloczynowe zależności pomiędzy kwadrupolowymi ($L = 2$) i oktopolowymi ($L = 3$) parametrami porządku.

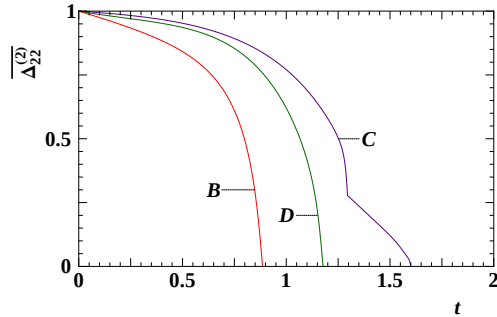
Dodatkowo, uzyskuje się uzasadnienie stwierdzenia, że stabilizacja fazy N_T wymaga występowania zarówno porządku jednoosiowego, jak i tetraedrycznego. Natomiast indukowana chiralność w układzie dla fazy N_T^* występuje, gdy równocześnie obecne jest dwuosiowe i tetraedryczne uporządkowanie, co widoczne jest dla wiodącego wkładu do parametru porządku parzystości (3.26). Co więcej, faza chiralna nie występuje dla wartości $\lambda = 0$ i $\lambda = \sqrt{\frac{3}{2}}$, które odpowiadają jednoosiowej granicy w modelu. Wyniki te potwierdzają poglądową redukcję symetrii z rysunku (3.2).



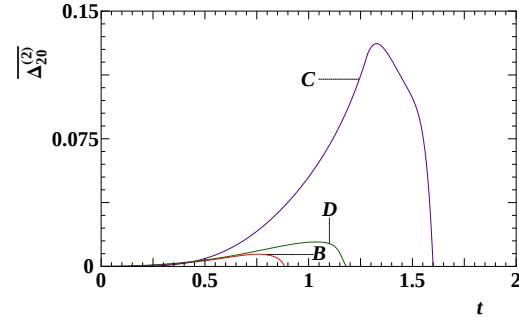
Rysunek 3.4: Podstawowe parametry porządku.



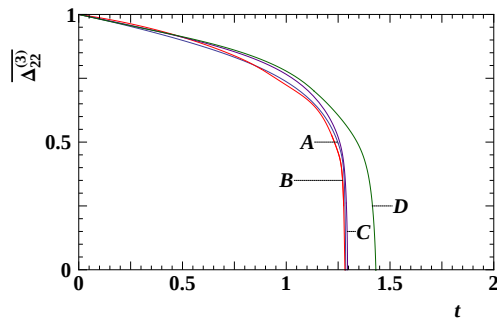
Rysunek 3.5: Dodatkowe parametry porządku.



Rysunek 3.6: Podstawowe parametry porządku.



Rysunek 3.7: Dodatkowe parametry porządku.



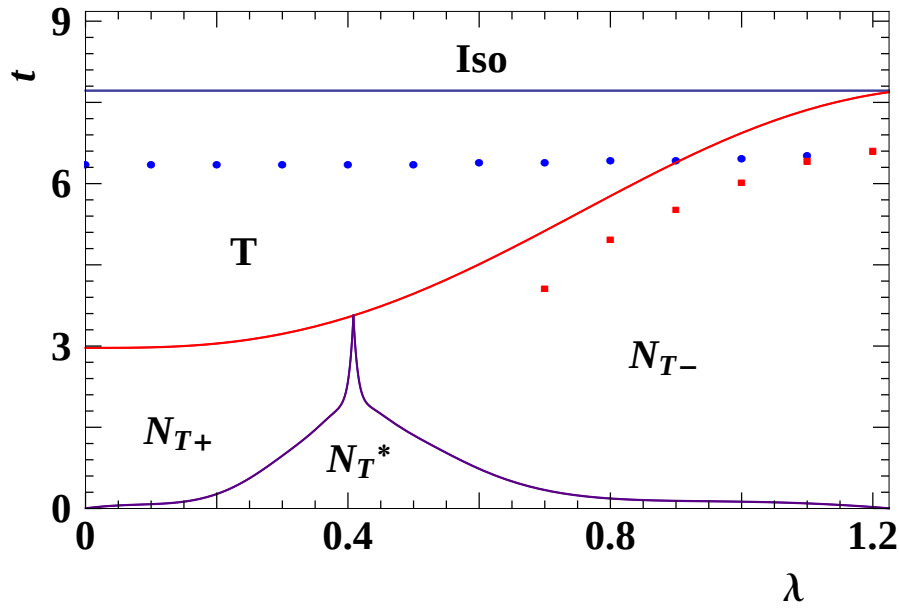
Rysunek 3.8: Podstawowe tetraedryczne parametry porządku.

Rysunki (3.4–3.8) przedstawiają parametry porządku dla $\tau = 1$. Wykresy oznaczone na niebiesko (A), czerwono (B), fioletowo (C), oraz zielono (D) odpowiadają kolejnym wartościom $\lambda = 0; 0,3; \frac{1}{\sqrt{6}}; 0,5$.

Rysunki (3.4) i (3.5) ilustrują zachowanie jednoosiowych parametrów porządku.

Rysunki (3.6) i (3.7) zawierają dwuosiowe parametry porządku.

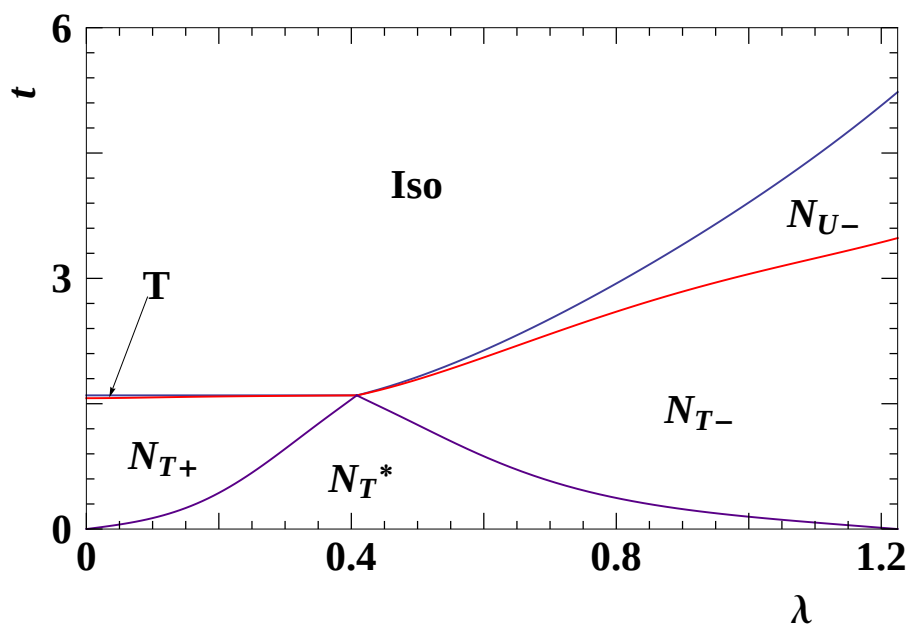
W zależności od wartości τ , można zidentyfikować różne klasy diagramów fazowych. Oprócz wcześniej wymienionych granicznych przypadków występują jeszcze wersje pośrednie. Jednak najpierw przytoczę kolejną skrajną sytuację, gdy diagram nie posiada standardowych struktur nematycznych, która znajduje się na rysunku (3.9). Dla tego przypadku zostały także przeprowadzone symulacje Monte Carlo sprawdzające wyniki średniopolewe. Podobnie jak dla diagramu (3.3) rezultaty oddają tendencję linii przejść fazowych, oraz dane symulacyjne przewidują mniejsze wartości temperatur tych przejść. Trzeci szczególny przypadek zachowania się układu, przedstawiony jest na rysunku (3.10) i odpowiada wartości $\tau = \frac{28}{15}$, wtedy w punkcie $\lambda = \frac{1}{\sqrt{6}}$, $t = \frac{8}{5}$, istnieje punkt Landaua gdzie współistnieje sześć różnych faz. Co więcej, ten punkt wyznacza jedyny zestaw parametrów modelu gdzie występuje bezpośrednie przejście fazowe od cieczy izotropowej do struktury chiralnej.



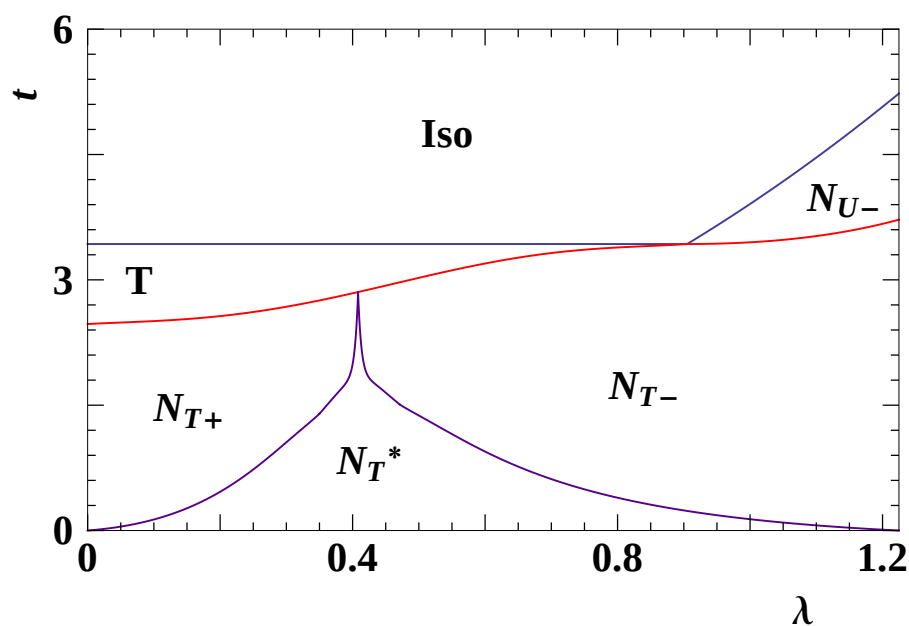
Rysunek 3.9: Diagram fazowy dla $\tau = 9$. Linie prezentują wyniki średniopolewe, natomiast punkty przedstawiają wyniki symulacji Monte Carlo na sieci kubicznej $16 \times 16 \times 16$. Wykorzystując standardowy algorytm Metropolis faza N_{T^*} jest nieosiągalna.

Diagramy fazowe dla pośrednich wartości τ prowadzą do kolejnych dwóch rodzajów zachowania się układu. Przypadek $\frac{28}{15} < \tau < 6,16$ zobrazony rysunkiem (3.11), odpowiada sytuacji gdy na jednym diagramie występuje równocześnie jednoosiowy nematyk prętopodobny i faza tetraedryczna, oraz dodatkowo występuje bezpośrednie

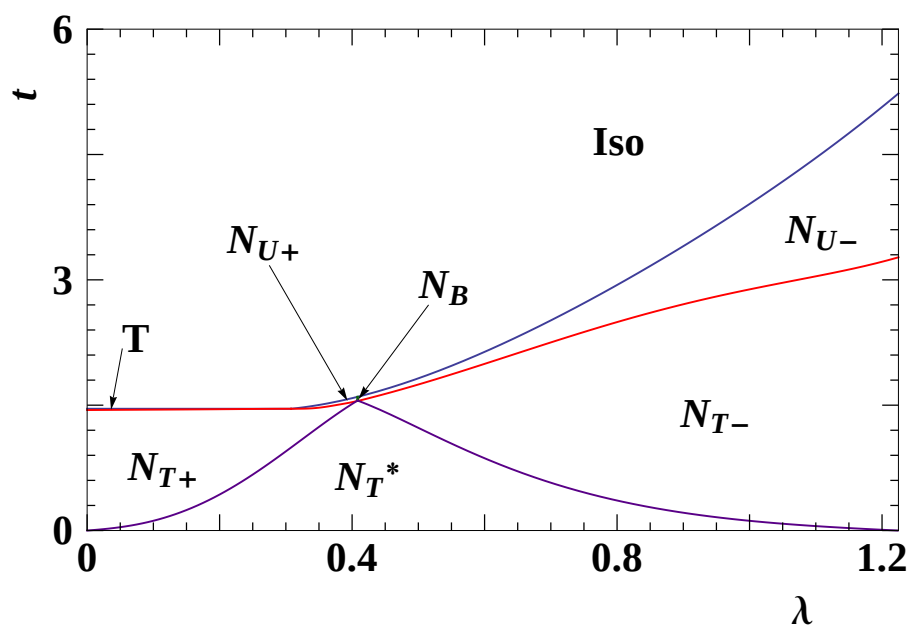
przejście od fazy izotropowej do N_T w wersji dyskopodobnej. Gdy oktapolowa stała sprężenia jest z zakresu: $1,54 < \tau < \frac{28}{15}$, rysunek (3.12), to wtedy na jednym diagramie fazowym zawarte są obszary stabilności wszystkich faz z rysunku (3.2). Zasięg fazy dwuosiowej jest bardzo mały i ogranicza się do najbliższego sąsiedztwa punktu o $\lambda = \frac{1}{\sqrt{6}}$, natomiast faza tetraedryczna występuje w niewielkim zakresie temperatur



Rysunek 3.10: Średniopolowy diagram fazowy dla $\tau = \frac{28}{15}$.



Rysunek 3.11: Średniopolowy diagram fazowy dla $\tau = 4$.



Rysunek 3.12: Średniopolowy diagram fazowy dla $\tau = 1,7$.

poniżej wartości $t = 1,457$. Diagram ten posiada także przejście od fazy izotropowej do N_T , ale do jej wariantu prętopodobnego.

Tak otrzymane wyniki obejmują wszystkie możliwe zachowania się układu, gdzie cząsteczki oddziałują ze sobą poprzez człony kwadrupolowe i oktopolowe. Niestandardowe fazy ciekłokrystaliczne – N_T i N_T^* – powstają jako efekt łącznego występowania oddziaływań tetraedrycznych oraz ich przyczynków jednoosiowych i dwuosiowych. W zakresie temperatur dążących do zera układ jest w fazie chiralnej, poza granicznymi przypadkami, gdy oddziaływanie kwadrupolowe zawiera przyczynek czysto jednoosiowy, co stanowi odzwierciedlenie własności stanu podstawowego potencjału układu. Ponadto rezultat ten jest ogólny dla dowolnego oddziaływania oktopolowego, które nie opisuje symetrii tetraedru, przy czym wtedy struktura chiralna posiada globalną symetrię C_2 lub C_1 [3, 81–83]. Model dla potencjału oddziaływania (3.1) stabilizuje fazę chiralną która jest przestrzennie jednorodna, jednakże uwzględnienie członów wyższego rzędu sprzęgających oddziaływania pomiędzy kwadrupolami a oktopolami może doprowadzić do wystąpienia przestrzennej modulacji dla struktur N_T i N_T^* . Wtedy model rozważany w tym rozdziale stanowi granicę długofalową dla możliwych modulowanych faz chiralnych. Ponieważ badana tutaj teoria zawęża się do analizy tylko orientacyjnego porządku, co oznacza, że otrzymane fazy mogą wystąpić w wersji smektycznej lub krystalicznej, ale przyjmując postać oddziaływania postaci (3.1), to wszystkie uzyskane

wnioski stosują się dla dowolnych układów gdzie równocześnie występuje porządek tetraedryczny i kwadrupolowy.

3.2.3 Uwzględnienie symetrii dualnej

Dalsza analiza uwzględnia odtworzenie relacji pomiędzy stanami prętopodobnymi a dyskopopodobnymi, która występuje dla modelu gdy $\tau = 0$. W przypadku tym zakłada się, że wykładnik eksponenty we wzorze (3.25), dla Hamiltonianu (3.24), jest niezmienniczy ze względu na permutację osi molekularnych, co jest spełnione tylko wtedy, gdy równocześnie parametry modelu zmieniają się zgodnie z transformacją [71,72]:

$$\{\lambda', t'\} = \left\{ \frac{\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - \lambda\right)}{(1 + \sqrt{6}\lambda)}, \frac{4t}{(1 + \sqrt{6}\lambda)^2} \right\}. \quad (3.31)$$

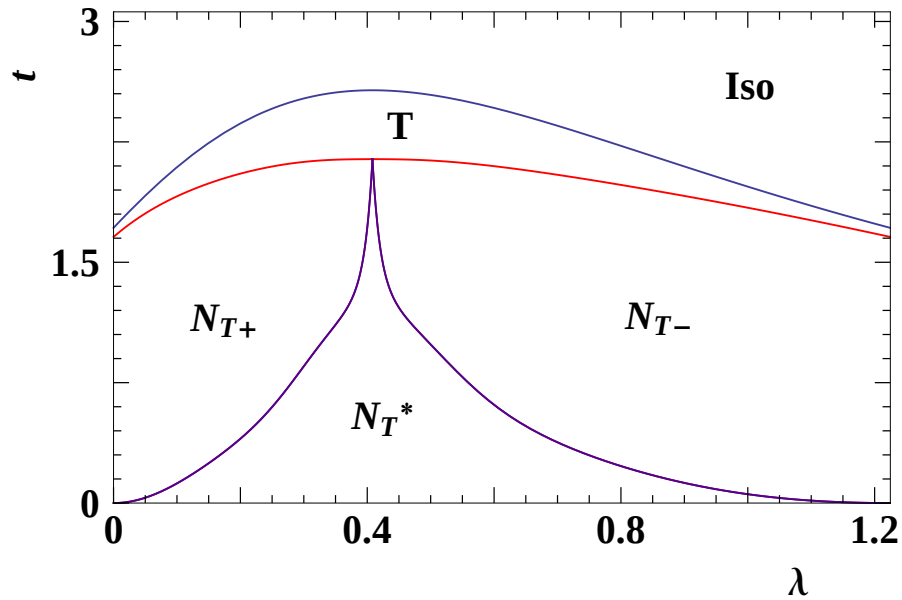
Ponieważ molekularna oś symetrii do największej na moduł wartości własnej części kwadrupolowej potencjału oddziaływania zmienia się dla różnych wartości λ , a dokładniej dla $0 \leq \lambda \leq \frac{1}{\sqrt{6}}$ jest to $\hat{\mathbf{c}}_k$ oraz $\hat{\mathbf{b}}_k$ gdy: $\frac{1}{\sqrt{6}} \leq \lambda \leq \sqrt{\frac{3}{2}}$, to termodynamiczne własności układu złożonego z molekuł wydłużonych (albo spłaszczonych) są odwzorowane na ich dyskopodobne (lub prętopodobne) odpowiedniki. Wartość $\lambda = \frac{1}{\sqrt{6}}$ odpowiada punktowi (samo)dualnemu, czyli jest punktem stałym przekształcenia (3.31). Ponieważ symetria części tetraedrycznej nie zależy od permutacji osi molekularnych, to dla pełnego modelu: $\tau \neq 0$, odzyskanie symetrii dualnej zachodzi, gdy τ będzie zmieniać się zgodnie z zależnością:

$$\tau' = \frac{4\tau}{(1 + \sqrt{6}\lambda)^2}. \quad (3.32)$$

Przekształcenie (3.32) oznacza, że symetria dualna dla układu opisywanego potencjałem oddziaływania z członem tetraedrycznym jest przywrócona, gdy τ jest funkcją λ . Dla uzyskania zgodnej z (3.32) zależności funkcyjnej, zakłada się, że istnieje niezależna od λ wielkość τ_d wyznaczona poprzez zrównanie: $\tau'\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right) = \tau\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right) \equiv \tau_d$, co więcej granice jednoosiowe są traktowane w sposób równoważny, czyli: $\tau(0) \equiv \frac{1}{2}\tau_d$ oraz $\tau\left(\sqrt{\frac{3}{2}}\right) \equiv 2\tau_d$, wtedy $\tau(\lambda)$ dana jest poprzez:

$$\tau(\lambda) = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{6}\lambda)\tau_d. \quad (3.33)$$

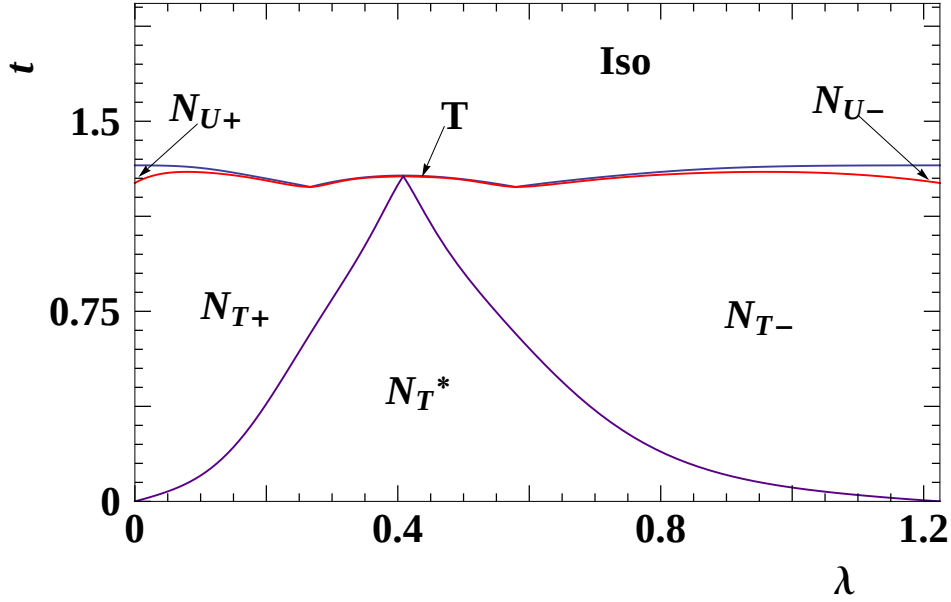
Diagramy fazowe dla przypadku, gdy w potencjale oddziaływania tetraedryczna stała sprzężenia jest postaci (3.33), zostały wyznaczone dla ustalonych wartości parametru τ_d , oraz przedstawione są na płaszczyźnie $\{\lambda, t\}$ dla zrenormalizowanej bezwymiarowej temperatury: $t = (\beta\varepsilon(1 + 2\lambda^2))^{-1}$. Takie przeskalowanie powoduje, że wartości temperatur w układzie są symetryczne względem punktu dualnego, co jest widoczne dla diagramów fazowych, uzyskanych w przybliżeniu średniego pola, przedstawionych na rysunkach (3.13–3.16). Analogicznie do poprzedniej analizy można określić klasy diagramów fazowych występujących dla różnych wartości τ_d . Przypadek bez stabilnych typowych struktur nematycznych, rysunek (3.13), występuje gdy $\tau_d \geq 3,08$.



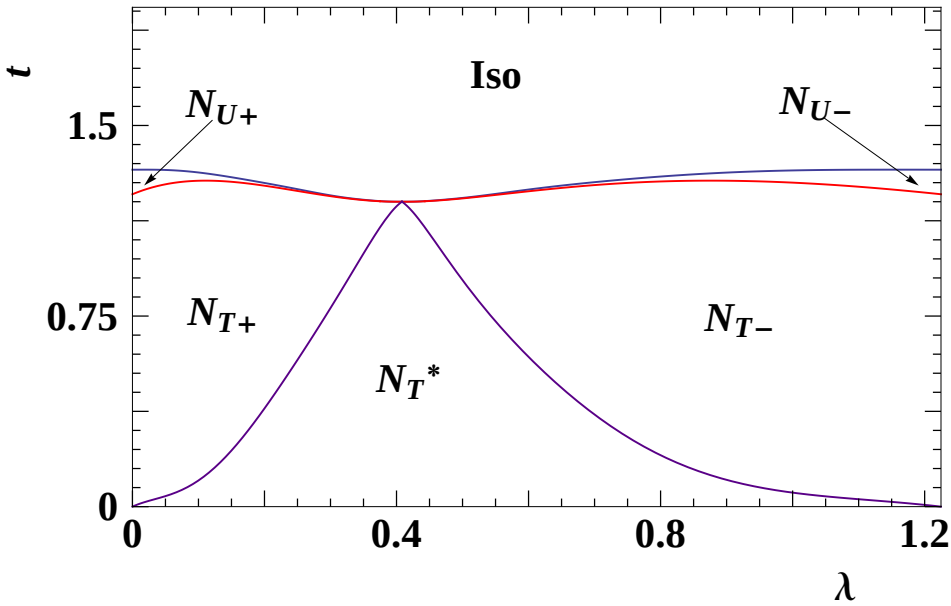
Rysunek 3.13: Średniopolowy diagram fazowy dla dualnego przypadku: $\tau_d = 4$.

Dla wartości dualnego parametru tetraedrycznego z zakresu $\frac{28}{15} < \tau_d < 3,08$ otrzymuje się pośrednie zachowanie, rysunek (3.14), gdy na jednym diagramie w niewielkim zakresie temperatur współistnieją fazy nematyczne jednoosiowe oraz faza tetraedryczna. Ponadto występują wtedy także bezpośrednie przejścia fazowe od fazy izotropowej do N_T . Kolejnym przypadkiem granicznym, przedstawionym na rysunku (3.15), jest $\tau_d = \frac{28}{15}$, gdzie w punkcie Landaua o współrzędnych: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{6}}$ i $t = \frac{8}{5}$, występuje bezpośrednie przejście fazowe od cieczy izotropowej do chiralnej fazy N_T^* . Dodatkowo w punkcie tym

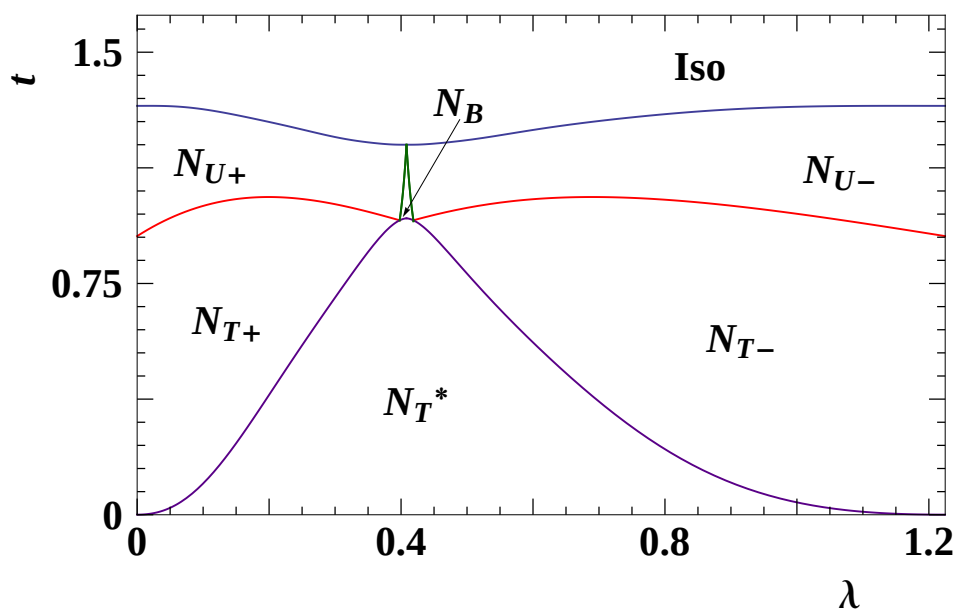
współistnieje sześć różnych faz. Ostatni typ diagramów, zilustrowany na rysunku (3.16), odpowiada sytuacji gdy $\tau_d < \frac{28}{15}$. Wtedy wysokotemperaturowy obszar zdominowany jest przez wszystkie standardowe struktury nematyczne, czyli nie stabilizuje się faza tetraedryczna.



Rysunek 3.14: Średniopolowy diagram fazowy dla dualnego przypadku: $\tau_d = 2$.



Rysunek 3.15: Średniopolowy diagram fazowy dla dualnego przypadku: $\tau_d = \frac{28}{15}$.



Rysunek 3.16: Średniopolowy diagram fazowy dla dualnego przypadku: $\tau_d = 1$.

4 Podsumowanie

Badania stabilności faz dla których molekuly w układzie porządkują się orientacyjnie w struktury opisywane różnymi globalnymi symetriami wykonane zostały dla dwóch różnych modeli sieciowych. Wszystkie obliczenia zostały przeprowadzone dla rozkładu kanonicznego mikrostanów analizowanych modelowych układów ciekłokrystalicznych. Najważniejsze wyniki zebrano w formie diagramów fazowych, gdzie zilustrowane są zachowania układów przy zmianach parametrów molekularnych i temperatury.

Najpierw rozważany jest wpływ fluktuacji kształtów cząsteczek na stabilność fazy nematycznej dwuosiowej dla uogólnionego modelu Muldera – Ruijgroka. Wykorzystując założenie, że molekularna anizotropia kształtu, będąca tensorem drugiego rzędu, jest zmienną losową dla której rozkład ustalony jest poprzez warunki równowagi w układzie, uzyskuje się opis teoretyczny odzwierciedlający typowe zachowanie dla mieszanin. Ponieważ doświadczalnie możliwe jest wyznaczenie średnich rozmiarów molekularnych, a także ich fluktuacji, oraz korelacji pomiędzy osiami głównymi, to wykorzystując tylko taką informację jako rozkład kształtów cząsteczek przyjmuje się gaussowską funkcję gęstości prawdopodobieństwa. Dla tak określonego modelu przeprowadzono obliczenia w przybliżeniu średniego pola, co pozwoliło na zidentyfikowanie klas diagramów fazowych nieobecnych dla pierwotnej teorii. W zależności od własności fluktuujących kształtów molekuł, czyli od zmiennych wartości drugich momentów rozkładu Gaussa, obserwuje się, że stabilność dwuosiowego nematyka może być zarówno poprawiona, lub też osłabiona. W pierwszym przypadku odnotowuje się również rozszczepienie punktu Landaua do dwóch punktów potrójnych połączonych ze sobą poprzez linię bezpośredniego przejścia fazowego od cieczy izotropowej do fazy dwuosiowej. Najważniejszym wynikiem jest wyznaczenie warunków przy których występuje rozszerzenie obszaru stabilności dla dwuosiowego nematyka. Sytuacje sprzyjające takiemu zachowaniu układu są określone poprzez ograniczenia na równoczesne fluktuacje molekularnych osi głównych. Zatem przypadek ten ma miejsce, gdy zmieniają się dwie spośród trzech osi molekularnych, lub gdy fluktuacja kształtu obejmuje wszystkie osie główne cząsteczki, ale wtedy równocześnie muszą być one ze sobą silnie skorelowane. Ponadto, tak modelowana polidispersyjność, niezależnie od tego czy promowane jest zwiększenie, czy też redukcja nematyka dwuosiowego, prowadzi do

podniesienia temperatur przejść od fazy izotropowej do struktur uporządkowanych w porównaniu z monodispersyjnym układem.

Kolejnym badanym zagadnieniem jest wpływ uwzględnienia różnych przyczynków do oddziaływania na stabilizację struktur uporządkowanych orientacyjnie opisywanych symetrami różnymi od konwencjonalnych nematyków. Modelowanie tego typu układów zrealizowano dla rozszerzonego potencjału Lebwohla – Lashera, gdzie oddziaływanie pomiędzy parą molekuł oprócz członów kwadrupolowych zawiera także przyczynęk oktopolowy. Wychodząc z założenia, że potencjał składa się z jednoosiowo, dwuosiowo, oraz dodatkowo tetraedrycznie symetrycznych elementów, to w ramach tego podejścia uzyskuje się efektywny opis układów molekuł w kształcie banana. Tak zdefiniowany model posłużył do wykonania obliczeń w przybliżeniu średniego pola, które pozwoliły wprowadzić rozróżnienie typów diagramów fazowych uzyskanych przy zmieniających się parametrach oddziaływania. Co więcej, wyniki dla dwóch skrajnych przypadków porównano z rezultatami symulacji Monte Carlo, które były przeprowadzone przy zastosowaniu algorytmu Metropolis. Zgodnie z oczekiwaniami linie przejść fazowych leżą poniżej ich średniopoloowych kopii, gdzie względne rozbieżności zależą od rodzaju przejścia oraz od parametrów modelu, natomiast występuje dobra zgodność analizując kształt i tendencje tych linii. Przedyskutowane wyniki modelu pozwalają stwierdzić, że niestandardowe fazy ciekłokrystaliczne N_T , występująca w postaci prętopodobnej N_{T+} i dyskopodobnej N_{T-} , oraz N_T^* stabilizują się jako efekt wzajemnego oddziaływania pomiędzy przyczynkami tetraedrycznymi jednoosiowymi i dwuosiowymi. Poza tymi fazami obecne są także wszystkie typowe struktury nematyczne: N_{U+} , N_{U-} i N_B , oraz faza tetraedryczna – T . Struktura chiralna kondensuje się, gdy cząsteczki układu wykazują uporządkowanie dwuosiowe i tetraedryczne, oraz faza ta pokrywa największy przedział temperaturowy dla molekuł maksymalnie dwuosiowych. Ponadto, wszystkie układy dla których efektywne oddziaływanie zawiera przyczynęk dwuosiowy i tetraedryczny, będą posiadały chiralną strukturę uporządkowanych orientacyjnie molekuł, lub ich agregatów, która jest przestrzennie jednorodna.

Podziękowania

Na początku chciałbym podziękować mojemu promotorowi prof. dr hab. Lechowi Londze, który był moim opiekunem w trakcie całych studiów doktoranckich, za cierpliwość podczas wykonywanej przeze mnie pracy, a także za wszelaką pomoc okazaną mi w czasie przygotowywania niniejszej rozprawy. Praca ta była częściowo finansowana z grantu MNiSW nr N202 169 31/3455.

Serdeczne wyrazy podziękowania chciałbym przekazać moim rodzicom za wsparcie jakie mi okazują w każdej chwili.

Podziękowania pragnę przekazać także dr. Tomaszowi Wydro za owocną współpracę, a w szczególności za przeprowadzenie symulacji komputerowych, których wyniki zawarte są w tej oto pracy.

Dodatek

Symetryzacja tensorów sferycznych

Opis własności fizycznych układów w fazach uporządkowanych orientacyjnie posiadających pewną globalną symetrię realizowany jest przy użyciu nieredukowalnych tensorów symetrycznych. Posiadają one reprezentację kartezjańską i sferyczną, których zalety są wykorzystywane do obliczeń w różnych aspektach badań naukowych [83]. Dalsze informacje w dodatku przedstawione są w notacji zgodnej z [75].

Diagonalne stany bazowe sferycznie symetryczne o wartości momentu pędu L , oraz trzeciej składowej krętu m , dla głównej liczby kwantowej n , oznaczane są jako $\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}$. Do przeprowadzenia obrotu sferycznej bazy o ustalonej wartości L stosuje się macierze Wignera $\mathcal{D}_{mn}^L$:

$$\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}(\Omega) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^L(\alpha, \beta, \gamma) \hat{\mathbf{e}}_{m'}^{(L),n}, \quad (\text{D.1})$$

gdzie dowolna parametryzacja obrotów, Ω , została utożsamiona z kątami Eulera (α, β, γ) dla argumentu macierzy Wignera, co jest najczęściej spotykaną reprezentacją rotacji właściwych, gdzie występuje złożenie trzech obrotów: najpierw wokół osi $\hat{\mathbf{z}}$ o kąt α , następnie wokół nowej osi $\hat{\mathbf{y}}$ o kąt β , na końcu wokół nowej osi $\hat{\mathbf{z}}$ o kąt γ . Ponieważ tensory $\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}$ stanowią bazę ortonormalną, to spełniają następujący warunek ze względu na zwężenie po indeksach kartezjańskich:

$$\left(\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}\right)^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_{m'}^{(L),n} \equiv \sum_{a_1, \dots, a_n} \left(\left(\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}\right)^*\right)_{a_1 \dots a_n} \left(\hat{\mathbf{e}}_{m'}^{(L),n}\right)_{a_1 \dots a_n} = \delta_{mm'} \delta_{LL'}. \quad (\text{D.2})$$

Łącząc dwie powyższe równości można równoważnie zapisać:

$$\mathcal{D}_{m'm}^L(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\hat{\mathbf{e}}_{m'}^{(L),n}\right)^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}(\Omega). \quad (\text{D.3})$$

Nieredukowalne tensory sferyczne mogą być zsymetryzowane po grupie G , która jest podgrupą pełnej grupy obrotów:

$${}^G \hat{\mathbf{T}}_m^{(L),n} = c_m^L \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} R(g) \hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}, \quad (\text{D.4})$$

gdzie $R(g)$ jest operacją symetrii elementu g (zazwyczaj wykorzystuje się macierzowe reprezentacje tych transformacji), $|G|$ jest rzędem grupy G , natomiast współczynniki c_m^L

wybiera się tak aby tensory te spełniały warunek ortonormalności ze względu na zwężenie po indeksach kartezjańskich (D.2). Suma występująca we wzorze (D.4) jest zapisem formalnym i gdy G jest podgrupą ciągłą $O(3)$, to wtedy oznacza całkowanie niezmiennicze.

Symetryczne tensory dla grupy symetrii dwuosowego nematyka

Grupa punktowa D_{2h} składa się z następujących elementów: inwersja punktowa – P , trzy wzajemnie prostopadłe osie dwukrotne, trzy płaszczyzny lustrzanych odbić zawierające po dwie osie dwukrotne, oraz odwzorowanie tożsamościowe. Wybierając układ symetrii w taki sposób, że osie $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ pokrywają się z osiami dwukrotnymi, oraz znając następujące zależności [75–77]:

$$\left(\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}\right)^* = (-1)^{m+L+n} \hat{\mathbf{e}}_{-m}^{(L),n}, \quad (\text{D.5})$$

$$P\left(\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}\right) = (-1)^n \hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}, \quad (\text{D.6})$$

$$\sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^L(0, \pi, 0) \hat{\mathbf{e}}_{m'}^{(L),n} = (-1)^{L-m} \hat{\mathbf{e}}_{-m}^{(L),n}, \quad (\text{D.7})$$

$$\sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^L(\pi, 0, 0) \hat{\mathbf{e}}_{m'}^{(L),n} = (-1)^m \hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}, \quad (\text{D.8})$$

można wyznaczyć nieredukowalne tensory dla tej grupy:

$$D_{2h} \hat{\mathbf{T}}_m^{(L),n} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{L+\delta_{m0}} \left(\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n} + \left(\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n}\right)^*\right), \quad (\text{D.9})$$

gdzie n i m muszą być parzyste, lub m może wynosić zero. Zatem w najniższym rzędzie pierwsze nietrywialne tensory występują dla $n = 2$, których jawna postać wynosi:

$$D_{2h} \hat{\mathbf{T}}_0^{(2),2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\hat{\mathbf{z}} \otimes \hat{\mathbf{z}} - \frac{1}{3} \mathbf{1}\right), \quad (\text{D.10})$$

$$D_{2h} \hat{\mathbf{T}}_2^{(2),2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{\mathbf{x}} \otimes \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} \otimes \hat{\mathbf{y}}\right). \quad (\text{D.11})$$

Ponadto tensory te tworzą bazę dla obiektów D_{2h} -symetrycznych i dowolny tensor opisywany tą grupą punktową można rozłożyć na:

$$D_{2h} \hat{\mathbf{T}}_m^{(L),L}(\boldsymbol{\Omega}) = \sum_{m'} \Delta_{m'm}^L(\boldsymbol{\Omega}) D_{2h} \hat{\mathbf{T}}_{m'}^{(L),L}. \quad (\text{D.12})$$

gdzie funkcje delta dane są zależnością (3.17).

Warto nadmienić że, gdy $(L + n)$ jest nieparzyste to dowolne nieredukowalne tensory sferyczne są faktycznie pseudotensorymi [83], czyli ich przekształcenie przy obrotach niewłaściwych zawiera wyznacznik transformacji.

Tą samą metodą można wyznaczyć symetryczne tensory $\hat{\mathbf{T}}_m^{(L),n}$ dla grup punktowych D_{2d} i D_2 . Jawna postać dla parzystych n pokrywa się ze wzorem (D.9), natomiast dla nieparzystych wartości wynosi:

$$\hat{\mathbf{T}}_m^{(L),n} = (-i)^L \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{1+\delta_{m0}} \left(\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n} - (\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n})^*\right), \quad (\text{D.13})$$

przy czym m i $\frac{m}{2} + n$ muszą być parzyste dla grupy D_{2d} , oraz jednym ograniczeniem dla symetrii D_2 jest parzyste m . W obydwu przypadkach wartości m zawierają zero.

Symetryzacja dla grupy punktowej tetraedru

Wyznaczenie nieredukowalnej reprezentacji tensorów T_d -symetrycznych musi uwzględnić wszystkie 24 operacje niezmiennicze symetrii tetraedru. Przyjmując kształt z rysunku (1.8), grupa punktowa składa się z następujących elementów: trzy wzajemnie prostopadłe osie dwukrotne (zaznaczone na tym rysunku), obroty o kąt 120 i 240 stopni wokół czterech kierunków tetraedrycznych wyznaczonych przez zależności (1.6), obroty niewłaściwe o kąt 90 i 270 stopni wokół wszystkich osi dwukrotnych, sześć płaszczyzn odbić lustrzanych takich że każda z nich zawiera dwie osie trójkrotne, oraz operację tożsamościową. Wykonanie sumy (D.4) dla tak określonych transformacji prowadzi do symetrycznych tensorów postaci:

$$T_d \hat{\mathbf{T}}_m^{(L),n} = N_m^L \left(\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n} + (-1)^n (\hat{\mathbf{e}}_m^{(L),n})^* + 4(-1)^n \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^L(0, \frac{\pi}{2}, 0) \hat{\mathbf{e}}_{m'}^{(L),n} \right), \quad (\text{D.14})$$

gdzie stała normalizacyjna wynosi:

$$N_m^L = (-i)^L \left(2 + 2\delta_{m0} + 16(-1)^L \mathcal{D}_{mm}^L(0, \frac{\pi}{2}, 0) + 16 \sum_{m'} \mathcal{D}_{mm'}^L(0, \frac{\pi}{2}, 0) \mathcal{D}_{m'm}^L(0, \frac{\pi}{2}, 0) \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{D.15})$$

oraz zachodzą następujące ograniczenia: $\frac{m}{2} + n$ i $\frac{m'}{2} + n$ muszą być parzyste, oraz m i m' przebiegają wartości parzyste z zerem, przy czym wszystkie te warunki muszą być spełnione jednocześnie. Pierwszy tensor posiadający symetrię tetraedru, który nie jest elementem jednostkowym, występuje dla $n = 3$. Sprawdzając ile wynoszą odpowiednie składowe macierzy Wignera [75–77], w najniższym rzędzie symetria ta jest opisywana poprzez następujący tensor trzeciego rzędu:

$$T_d \hat{\mathbf{T}}_2^{(3),3} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \left(\hat{\mathbf{e}}_2^{(3),3} - (\hat{\mathbf{e}}_2^{(3),3})^* \right). \quad (\text{D.16})$$

Obiekt ten jest taki sam jak we wzorze (D.13) dla tych samych wartości n , L i m . Wynik ten jest odzwierciedleniem faktu, że dla każdej podgrupy muszą występować wyżej symetryczne tensory grupy w której się zawierają [81–83]. Jawna postać tego tensora, gdy wektory $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, $\hat{\mathbf{z}}$ wyznaczają osie dwukrotne dana jest równością:

$${}^{T_d} \hat{\mathbf{T}}_2^{(3),3} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\hat{\mathbf{x}} \otimes \hat{\mathbf{y}} \otimes \hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{z}} \otimes \hat{\mathbf{x}} \otimes \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{y}} \otimes \hat{\mathbf{z}} \otimes \hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{x}} \otimes \hat{\mathbf{z}} \otimes \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} \otimes \hat{\mathbf{y}} \otimes \hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} \otimes \hat{\mathbf{x}} \otimes \hat{\mathbf{z}}) \quad (\text{D.17})$$

Bibliografia

- [1] D. Wiant, K. Neupane, S. Sharma, J. T. Gleeson, S. Sprunt, A. Jakli, N. Pradhan, and G. Iannacchione, *Physical Review E* **77**, 061701 (2008).
- [2] B. M. Mulder, Th. W. Ruijgrok, *Physica* **113A**, 145 (1982)
- [3] T. C. Lubensky, L. Radzihovsky, *Physical Review E* **66**, 031704 (2002)
- [4] H. Takezoe, Y. Takanishi, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, 597 (2006)
- [5] F. Yan, C. A. Hixson, D. J. Earl, *Physical Review Letters* **101**, 157801 (2008)
- [6] J. Xu, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, R. Shashidhar, *Journal of Chemical Physics* **115**, 4333 (2001)
- [7] H. R. Brand, H. Pleiner, P. E. Cladis, *Physica A* **351**, 189 (2005)
- [8] B. Mettout, *Physical Review E* **74**, 041701 (2006)
- [9] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova, and D. M. Walba, *Science* **278**, 1924 (1997)
- [10] D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science* **288**, 2181 (2000)
- [11] G. Pelzl, A. Eremin, S. Diele, H. Kresse, W. Weissflog, *Journal of Materials Chemistry* **12** 2591 (2002)
- [12] T. Niori, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **409**, 475 (2004)
- [13] P. G. de Gennes, J. Prost „The Physics of Liquid Crystals”, Oxford University Press, New York, 1993 (second edition)
- [14] L. D. Landau, E. M. Lifshitz „Fizyka statystyczna”, PWN, Warszawa 1959
- [15] A. M. Figueiredo Neto, S. R. A. Salinas „The Physics of Lyotropic Liquid Crystals”, Oxford University Press, New York, 2005

- [16] P. Tolédano, A. M. Figueiredo Neto „Phase Transitions in Complex Fluids”, World Scientific Publishing, Singapore, 1998
- [17] F. Reinitzer, Monatshefte für Chemie **9**, 421 (1888); oraz angielskie tłumaczenie w Liquid Crystals **5**, 7 (1989)
- [18] H. Kelker, P. M. Knoll, Liquid Crystals **5**, 19 (1989)
- [19] G. Vertogen, W. H. de Jeu „Thermotropic Liquid Crystals: Fundamentals”, Springer–Verlag, New York, 1988
- [20] S. Chandrasekhar „Liquid Crystals”, Cambridge University Press, Cambridge, 1977
- [21] M. Schadt, Liquid Crystals **5**, 57 (1989)
- [22] R. H. Templer, G. S. Attard, New Scientist **1767**, 25 (1991)
- [23] G. S. Attard, C. T. Imrie, New Scientis **1768**, 38 (1991)
- [24] J. M. Seddon, R. H. Templer New Scientis **1769**, 45 (1991)
- [25] D. Frenkel „Statistical Mechanics of Liquid Crystals”, FOM – Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, 1991
- [26] M. J. Freiser, Physical Review Letters **24**, 1041 (1970)
- [27] M. J. Freiser, Molecular Crystals and Liquid Crystals **14**, 165 (1971)
- [28] W. Maier, A. Saupe, Zeitschrift für Naturforschung A **15**, 287 (1960)
- [29] L. J. Yu, A. Saupe, Physical Review Letters **45**, 1000 (1980)
- [30] K. Severing, K. Saalwächter, Physical Review Letters **92**, 125501 (2004)
- [31] D. W. Bruce, The Chemical Record **4**, 10 (2004)
- [32] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, E. T. Samulski, Physical Review Letters **92**, 145505 (2004)
- [33] B. R. Acharya, A. Primak, S. Kumar, Physical Review Letters **92**, 145506 (2004)
- [34] K. Merkel, A. Kocot, J. K. Vij, R. Korlacki, G. H. Mehl, T. Meyer, Physical Review Letters **93**, 237801 (2004)

- [35] E. F. Gramsbergen, L. Longa, W. H. de Jeu, *Physics Reports* **135**, 195 (1986)
- [36] L. Longa, H.–R. Trebin, *Physical Review A* **42**, 3453 (1990)
- [37] L. Longa, G. Pająk, *Liquid Crystals* **32**, 1409 (2005)
- [38] D. Allender, L. Longa, *Physical Review E* **78**, 011704 (2008)
- [39] R. Blaak „Cubatic Phase In Complex Liquids”, FOM – Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, 1997
- [40] D. C. Wright, N. D. Mermin, *Reviews of Modern Physics* **61**, 385 (1989)
- [41] P. Tolédano, A. M. Figueiredo Neto, V. Lorman, B. Mettout, V. Dmitriev, *Physical Review E* **52**, 5040 (1995)
- [42] M. V. Jarić, *Nuclear Physics* **B265**, 647 (1986)
- [43] A. E. Prostakov, E. S. Larin, M. B. Struykov, *Crystallography Reports* **47**, 1041 (2002)
- [44] M. J. de Oliveira, A. M. Figueiredo Neto, *Physical Review A* **34**, 3481 (1986)
- [45] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert, *Physical Review A* **31**, 4047 (1985)
- [46] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert, *Journal of Chemical Physics* **87**, 1851 (1987)
- [47] P.–O. Quist, B. Halle, I. Furó, *Journal of Chemical Physics* **96**, 3875 (1992)
- [48] I. Furó, B. Halle, *Physical Review E* **51**, 466 (1995)
- [49] H. Jóhannesson, I. Furó, B. Halle, *Physical Review E* **53**, 4904 (1996)
- [50] D. Doque, P. Tarazona, *Journal of Chemical Physics* **107**, 10207 (1997)
- [51] P. H. Nelson, G. C. Rutledge, T. A. Hatton, *Journal of Chemical Physics* **107**, 10777 (1997)
- [52] P. S. Christopher, D. W. Oxtoby, *Journal of Chemical Physics* **118**, 5665 (2003)
- [53] M. Girardi, W. Figueiredo, *Physica A* **319**, 421 (2003)
- [54] L. G. Fel, *Physical Review E* **52**, 702 (1995)

- [55] L. G. Fel, Physical Review E **52**, 2692 (1995)
- [56] L. Radzihovsky , T. C. Lubensky, Europhysics Letters **54**, 206 (2001)
- [57] R. Blaak, B. M. Mulder, D. Frenkel, Journal of Chemical Physics **120**, 5486 (2004)
- [58] P. E. Cladis, Comptes Rendus Chimie **11**, 207 (2008)
- [59] S. Romano, Physical Review E **53**, 021704 (2008)
- [60] L. Longa, G. Pająk, T. Wydro, Physical Review E **79**, 040701 (2009)
- [61] F. Bisi, L. Longa, G. Pająk, R. Rosso „Excluded volume short-range repulsive potential for tetrahedral molecules”, Molecular Crystals and Liquid Crystals (2009, praca została przedłożona do opublikowania)
- [62] R. V. Ditzian, L. P. Kadanoff, Physical Review B **19**, 4631 (1979)
- [63] Ch.–K. Hu, P. Kleban, Physical Review B **25**, 6760 (1982)
- [64] D. Andelman, J. F. Joanny, Macromolecules **24**, 6040 (1991)
- [65] T. Liu, R. Bundschuh, Physical Review E **72**, 061905 (2005)
- [66] J. M. Deutsch, M. Warkentin, Physical Review Letters **95**, 257802 (2005)
- [67] C. Itzykson, J.–B. Zuber, Journal of Mathematical Physics **21**, 411 (1980)
- [68] A. B. Balantekin, Physical Review D **62**, 085017 (2000)
- [69] G. R. Luckhurst, C. Zannoni, P. L. Nordio, U. Segre, Molecular Physics **30**, 1345 (1975)
- [70] G. R. Luckhurst and S. Romano, Molecular Physics **40**, 129 (1980)
- [71] F. Biscarini, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Semeria, C. Zannoni, Physical Review Letters **75**, 1803 (1995)
- [72] L. Longa, P. Grzybowski, S. Romano, E. Virga, Physical Review E **71**, 051714 (2005)
- [73] R. Berardi, L. Muccioli, S. Orlandi, M. Ricci, C. Zannoni, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 463101 (2008)

- [74] P. A. Lebowitz, G. Lasher, *Physical Review A* **6**, 426 (1972)
- [75] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii „Quantum Theory of Angular Momentum”, World Scientific Publishing, Singapore, 1988
- [76] D. M. Brink, G. R. Satchler „Angular Momentum”, Oxford University Press, New York, 1993 (third edition)
- [77] V. Devanathan „Angular Momentum Techniques in Quantum Mechanics”, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999
- [78] M. A. Bates, G. R. Luckhurst, *Physical Review E* **72**, 051702 (2005)
- [79] B. Mulder, *Physical Review A* **39**, 360 (1989)
- [80] M. Fiałkowski, A. Kapanowski, K. Sokalski, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **265**, 371 (1995)
- [81] R. McWeeny „Symmetry: An Introduction To Group Theory And Its Applications”, Dover Publications, Mineola (New York), 2002
- [82] M. Tinkham „Group Theory and Quantum Mechanics”, Dover Publications, Mineola (New York), 2003
- [83] J. Jerphagnon, D. Chemla, R. Bonneville, *Advances in Physics* **27**, 609 (1978)