

## محاسبه توابع توزیع جهتی بلورهای مایع بیضی‌وار سخت و گی-برن با استفاده از پارامترهای نظم

ابوالقاسم عوض‌پور\*، سیده‌محبوبه حکمت‌زاده، ابراهیم صادقی، شاکر حاجتی  
گروه فیزیک، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

### چکیده

از نگاه میکروسکوپی مهم‌ترین ویژگی بلورهای مایع وجود نظم جهتی بلندبرد در غیاب نظم موقعیتی است. در اینجا توابع توزیعی را معرفی می‌کنیم که در محاسبه پارامترهای نظم و دیگر میانگین‌های مربوطه مؤثر باشند. توابع‌های تک‌ذره‌ای و دودره‌ای مورد بحث قرار می‌گیرند. برخی معادلات مشاهده‌پذیرهای ترمودینامیکی بر حسب توابع توزیع داده می‌شوند. همچنین پارامترهای نظم با بسط تابع توزیع تک‌ذره‌ای در مجموعه پایه کامل معرفی می‌شوند. تأثیر تقارن مولکولی بر پارامترهای نظم جهتی بررسی می‌گردد. با به‌کار گرفتن پارامترهای نظم مشخص، توابع توزیع جهتی بلورهای مایع بیضی‌وار سخت و گی-برن محاسبه می‌شوند. پارامترهای نظم مرتبه ششم این دو بلور مایع باهم مقایسه می‌شوند.

**کلیدواژگان:** تابع توزیع جهتی، پارامترهای نظم، مایع گی-برن، مایع بیضی‌وار سخت، بلورهای مایع

### مقدمه

این تابع توزیع که به موقعیت و جهت مولکول‌ها بستگی دارد، شامل اطلاعات میکروسکوپی لازم برای محاسبه خواص تک‌ذره‌ای سیستم ترمودینامیکی در تعادل می‌باشد. برای مایعات یکنواخت با مولکول‌های غیر کروی، تابع توزیع تک‌ذره‌ای مستقل از موقعیت مولکول بوده و به دلیل وابستگی به جهت مولکول‌ها، تابع توزیع جهتی [۲ و ۶] نامیده می‌شود. این توابع توزیع جهتی در مراجع [۷ و ۸] برای محاسبه مشاهده‌پذیرهای ترمودینامیکی مایعات بلوری ذره سخت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تابع توزیع جهتی مولکولی بر ویژگی‌های فیزیکی ماکروسکوپی بلورهای مایع نماتیک تأثیر عمده‌ای دارد. لذا به‌منظور درک رفتار مولکولی بلورهای مایع، لازم است که تابع

پارامتر نظم جهتی سیستم‌های بلور مایع با تقارن استوانه‌ای در مرجع [۱] به‌صورت زیر معرفی گردیده است:

$$S = \left\langle \left( \frac{3 \cos^2 \theta}{2} \right) \right\rangle \quad (1)$$

که  $\theta$  زاویه بین محور تقارن مولکول و محور برگزیده بلور مایع و  $\langle \dots \rangle$  متوسط آماری می‌باشد. این پارامتر برای مایع همگن برابر صفر و برای مایعات بلوری می‌تواند تا ۱ افزایش یابد [۲ - ۴]. متوسط خواص ترمودینامیکی نظیر پارامتر نظم یا انرژی سیستم با استفاده از تابع توزیع تک‌ذره‌ای [۵] قابل محاسبه می‌باشند.

\*نویسنده مسئول: avazpour@yu.ac.ir,  
aavazpour@yahoo.com

$$\rho^{(n)}(\{\vec{x}^n\}) = \frac{N!}{(N-n)!} Z_N \int \{d\vec{x}^n\} \times \exp[-\beta U(\vec{x}^n)] \quad (3)$$

توزیع‌های تک‌ذره‌ای و دودزه‌ای در تعیین میانگین آنسامبل کانونی  $\langle A \rangle$  و هر ویژگی وابسته به موقعیت و جهت یک یا دو ذره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. بنابراین،

$$\langle A(\vec{x}_1) \rangle = \frac{1}{N} \int d\vec{x}_1 A(\vec{x}_1) \rho^{(1)}(\vec{x}_1) \quad (4)$$

و

$$\langle A(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \rangle = \frac{1}{N(N-1)} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 A(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \times \rho^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2). \quad (5)$$

همچنین تابع همبسته دوتایی به صورت زیر می‌باشد:

$$g^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \equiv \rho^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) / \rho^{(1)}(\vec{x}_1) \rho^{(1)}(\vec{x}_2) \quad (6)$$

در یک سیستم یکنواخت، ویژگی‌های فیزیکی تحت انتقال ناوردا و انرژی  $U(\{\vec{x}^N\})$  به فاصله نسبی بستگی دارد. بنابراین تابع توزیع مایع همسانگرد یا نماتیک به شکل زیر در می‌آید:

$$\rho^{(1)}(\vec{x}, \hat{\omega}) = \rho f(\hat{\omega}) \quad (7)$$

و

$$g^{(2)}(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) = \rho^{(2)}(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) / \rho^2 f(\hat{\omega}_1) f(\hat{\omega}_2) \quad (8)$$

که در آن  $\rho \equiv N/V$  چگالی عددی و  $f(\hat{\omega}_1)$

تابع توزیع جهتی می‌باشد که به یک بهنجار شده است [۱].

$$f(\hat{\omega}_1) = \frac{V}{Z_N} \int \{d\vec{x}_2^N\} \exp[-\beta U(\{\vec{x}^N\})] \quad (9)$$

با

$$\int d\hat{\omega} f(\hat{\omega}_1) = 1. \quad (10)$$

برای مایع مولکولی غیرخطی همسانگرد،

$$\rho^{(1)}(\vec{r}_1, \hat{\omega}_1) = \rho / 8\pi^2 \quad (11)$$

و

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) = \frac{\rho^2}{8\pi^2} g^{(2)}(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2). \quad (12)$$

توزیع جهتی سیستم مشخص باشد. در کار حاضر، بلور مایع تک‌محور متشکل از مولکول‌های با تقارن استوانه‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین تابع توزیع جهتی بلور مایع نماتیک تک‌محور [۹ و ۱۰] بررسی می‌شود.

در دو بخشی که به دنبال می‌آید، توابع توزیع و برخی مشاهده‌پذیرهای ترمودینامیکی برحسب توابع توزیع آورده می‌شوند. در بخش چهارم تابع توزیع جهتی بسط متعامد [۱۱]، آنروپی بیشینه [۱۲] و پارامترهای نظم مولکول‌های خطی معرفی می‌شوند. در بخش پنجم تابع توزیع جهتی مایع گی-برن [۱۳ - ۱۵] محاسبه می‌شود. با استفاده از این تابع توزیع، پارامتر نظم مرتبه ششم مایع گی-برن به دست می‌آید. در بخش پایانی نتایج مورد بحث قرار می‌گیرند.

## توابع توزیع

برای یک سیستم ماکروسکوپی متشکل از  $N$  ذره سخت با موقعیت  $\vec{r}$  و جهت‌گیری که با زوایای اوایلر  $\hat{\omega} = (\theta, \varphi, \psi)$  تعریف می‌شوند تابع افزایش به صورت زیر نوشته می‌شود [۵ و ۱۶]:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \{d\vec{x}^N\} \exp[-\beta U(\vec{x}^N)] \quad (2)$$

$$= \frac{Z_N}{N!}$$

که  $U(\vec{x}^N)$  پتانسیل  $N$  ذره‌ای،  $\beta = (k_B T)^{-1}$

ثابت بولتزمن و  $T$  دمای مطلق می‌باشد.  $\vec{x}$  شش متغیر  $(\vec{r}, \hat{\omega})$  را نشان می‌دهد و

$$\{\vec{x}^N\} \equiv (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$$

$$\{d\vec{x}^N\} \equiv (d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N)$$

احتمال یافتن  $n$  ذره در حجم  $\{d\vec{x}^n\}$  را می‌توان به صورت توزیع  $n$  ذره‌ای نوشت:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 U(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \rho^2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

$$\equiv \frac{1}{2} \rho^2 \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 U(\vec{x}_1, \vec{x}_2) G(\vec{x}_1, \vec{x}_2).$$

برای مایع یکنواخت رابطه بالا به شکل زیر به دست می‌آید:

(۲۰)

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} V \rho^2 \int d\vec{r}_{12} d\hat{\omega}_1 d\hat{\omega}_2 U(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) f(\hat{\omega}_2)$$

$$\times f(\hat{\omega}_1) g^{(2)}(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2)$$

$$\equiv \frac{1}{2} V \rho^2 \int d\vec{r}_{12} d\hat{\omega}_1 d\hat{\omega}_2 U(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) G(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2)$$

که با معلوم بودن  $f(\hat{\omega}_i)$  و  $g^{(2)}(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2)$  مقدار  $\langle U \rangle$  قابل محاسبه می‌باشد.

در مایع ناهمسانگرد،  $\rho^2 G(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) = \rho^2 G(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2)$  و شرایط حدی  $G(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2)$  عبارت است از:

$$G(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) = f(\hat{\omega}_1) f(\hat{\omega}_2), \quad r_{12} \rightarrow \infty \quad (21)$$

و

(۲۲)

$$G(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) = f(\hat{\omega}_1) f(\hat{\omega}_2) \exp\{-\beta u(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2)\}, \quad \rho \rightarrow 0$$

شرط بهنجارش به صورت زیر خواهد بود:

(۲۳)

$$\int d\vec{r}_{12} d\hat{\omega}_1 d\hat{\omega}_2 G(\vec{r}_{12}, \hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) = V \left(1 - \frac{1}{N}\right).$$

توابع توزیع جهتی مولکول‌ها و پارامترهای

نظم

جداسازی با توجه به درجات آزادی موقعیتی و

جهتی به صورت زیر انجام می‌شود [۱۰]:

$$\rho(\vec{r}, \hat{\omega}) = \rho(\vec{r}) \rho(\hat{\omega}) \quad (24)$$

در فاز نماتیک یا همسانگرد  $\rho f(\hat{\omega}) = \rho f(\hat{\omega})$  که چگالی عددی ثابت است. همان طور که قبلاً

اشاره شد،  $\omega$  سه زاویه اویلر را در بردارد.

تابع همبسته دوتایی ذرات کروی تنها به فاصله بین ذره‌ای وابسته می‌باشد و  $g(r_{12})$  تابع توزیع شعاعی نامیده می‌شود. در سیستم‌های مایع بسیار رقیق، چگالی نیز به قدری پایین است که می‌توان از برهمکنش‌های سه‌ذره‌ای و بالاتر چشم‌پوشی کرد. بنابراین:

(۱۳)

$$g^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \exp[-\beta U(\vec{x}_1, \vec{x}_2)], \quad \rho \rightarrow 0$$

و

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} g^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 1 \quad (14)$$

$$g^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 0, \quad r_{12} < \sigma(\hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2) \quad (15)$$

که  $\sigma(\hat{\omega}_1, \hat{\omega}_2)$  نزدیکترین فاصله است.

محاسبه خواص ترمودینامیکی با استفاده از

توابع توزیع

تابع افزاز پیکربندی و توزیع‌های معرفی شده در بخش قبل رابطه مناسبی میان خواص میکروسکوپی یا مولکولی و مشاهده‌پذیرهای ترمودینامیکی برقرار می‌سازند. انرژی آزاد هلمهولتز،  $F$ ، آنتروپی،  $S$ ، فشار،  $P$ ، انرژی درونی،  $U$ ، گرمای ویژه،  $C_V$ ، و تراکم‌پذیری گرمایی،  $\kappa_T$ ، از این دسته هستند. برای نمونه:

$$F = -k_B T \ln Q_N \quad (16)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (17)$$

(۱۸)

$$U = F + TS = k_B T^2 \left(\frac{\partial(\ln Q_V)}{\partial T}\right)_V$$

و انرژی پتانسیل کل با استفاده از تابع توزیع دوتایی  $G(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

(۱۹)

اگر محور برگزیده در راستای  $Z$  باشد،  $m$  در رابطه  $\overline{D}_{m,n}^{*l}$  صفر می‌شود. به علاوه اگر فاز میانی تک‌محور دارای صفحه تقارنی عمود بر محور برگزیده باشد، تنها جملات با  $l$  زوج در معادله ۲۸ ظاهر می‌شود. اگر مولکول‌ها تقارن استوانه‌ای داشته باشند، تابع توزیع  $f(\hat{\omega})$  تحت چرخش حول محور تقارن مولکولی ناورداست، لذا  $n=0$  می‌شود. بنابراین تابع توزیع جهتی تک‌ذره‌ای تنها به زاویه  $\theta$  بین محور برگزیده و محور تقارن مولکولی بستگی دارد که برای  $l$ ‌های زوج برابر است با:

$$f(\theta) = \frac{1}{4\pi^2} f(\hat{\omega}) = \sum f_l D_{00}^l(\theta) \quad (31)$$

و

$$\int d\theta \sin\theta f(\theta) = 1 \quad (32)$$

که در آن  $\overline{P}_l = \left(\frac{2l+1}{2}\right) P_l$  ضرایب بسط و پارامترهای نظم میانگین‌های چندجمله‌ای‌های لژاندر زوج [۱۸]،  $P_l(\cos\theta)$ ، هستند. با شناخت کامل  $f(\hat{\omega})$  تمامی پارامترهای نظم محاسبه می‌شوند. با توجه به تساوی  $D_{00}^l(\theta) = P_l(\cos\theta)$ ، روابط  $f(\theta)$  و  $\overline{P}_l$  به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$f(\theta) = \sum_l \left(\frac{2l+1}{2}\right) \overline{P}_l P_l(\cos\theta) \quad (33)$$

$$\overline{P}_l = \int_0^\pi d\theta \sin\theta P_l(\cos\theta) f(\theta) \quad (34)$$

معادله ۳۳ به طور کامل یک بسط نامتناهی است، اما اگر تنها چند جمله اول در نظر گرفته شود تقریب بسیار خوبی برای  $f(\theta)$  به دست نمی‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، در مورد بلور مایع بیضی‌وار سخت برای پارامتر نظم  $\overline{P}_2 = 0.547$  [۱۹]، تابع توزیع حاصل از قطع بسط متعامد از این روش منفی شده است. از آن‌جا که تابع توزیع یک احتمال است، این موضوع غیر فیزیکی

در مطالعه گذار فاز، تعریف پارامتر نظم مفید واقع می‌شود، زیرا این پارامتر در گذار از یک فاز به فاز دیگر تغییر می‌کند. از نظر مولکولی گذار فاز را می‌توان بر حسب تغییرات به وجود آمده در توابع توزیع شرح داد. پارامترهای نظم، ضرایب بسط توزیع‌های تک‌ذره‌ای هستند. بنابراین اگر تابع توزیع به موقعیت و جهت وابسته باشد، پارامتر نظم می‌تواند موقعیتی، جهتی یا ترکیبی از هر دو باشد [۱]. پارامترهای نظم با تغییر فاز تغییر می‌کنند و اگر گذار به یک فاز کاملاً متقارن صورت گیرد، مقدار آن صفر می‌شود. مهم‌ترین پارامتر نظم در بلورهای مایع از نوع جهتی است. تابع توزیع جهتی به صورت زیر تعریف می‌شود [۲ و ۶]:

$$f(\hat{\omega}) = \frac{1}{N} \int d\vec{r} \rho^{(0)}(\vec{r}, \hat{\omega}) \quad (25)$$

که در مورد مایع نماتیک به شکل زیر کاهش می‌یابد [۹ و ۱۰]:

$$f(\hat{\omega}) = \rho^{(0)}(\hat{\omega}) / \rho. \quad (26)$$

میانگین آنسامبل هر تابع جهتی تک‌ذره‌ای بر حسب  $f(\hat{\omega})$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\overline{A} = \int d\hat{\omega} f(\hat{\omega}) A(\hat{\omega}). \quad (27)$$

این تابع خوش‌رفتار را می‌توان به صورت سری ویگنر بسط داد [۱۷]، که بر پایه ماتریس‌های چرخشی ویگنر عبارت است از:

$$f(\hat{\omega}) = \sum_{l,n,m} f_{lmn} D_{m,n}^l(\hat{\omega}) \quad (28)$$

با

$$f_{lmn} = \frac{2l+1}{8\pi^2} \overline{D}_{m,n}^{*l} \quad (29)$$

$$\overline{D}_{m,n}^{*l} = \int d\hat{\omega} f(\hat{\omega}) D_{m,n}^{*l}(\hat{\omega}) \quad (30)$$

که پارامتر نظم جهتی است.

در فاز تک‌محور، توزیع تک‌ذره‌ای تحت چرخش حول محور برگزیده  $\hat{n}$  (محور تقارن) ناورداست.

چنانچه در بخش ۴ توضیح داده شد تابع توزیع رابطه ۳۳ برای پارامترهای نظم بزرگ منفی و در نتیجه غیر فیزیکی می‌شود. بنابراین از تابع توزیع رابطه ۳۸ برای محاسبه کمیت‌های فیزیکی استفاده می‌نماییم. ادامه این بخش هر دو تابع توزیع را تا بسط مرتبه چهارم باهم مقایسه نموده و تابع مناسب‌تر انتخاب شده است. تابع توزیع رابطه ۳۸ بهنجار نیست، لذا ضریب بهنجارش  $Z$ ، تعریف می‌شود [۱۲]:

(۳۹)

$$Z = \int_0^\pi \exp[a_2 P_2(\cos\theta) + a_4 P_4(\cos\theta)] \sin\theta d\theta$$

و تابع توزیع روش آنتروپی بیشینه تا بسط مرتبه چهارم به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} \exp\left\{\sum_{l=2}^4 a_l P_l(\cos\theta)\right\} \quad (۴۰)$$

با دانستن  $\bar{P}_2$  و  $\bar{P}_4$  مربوط به مایعات با مولکول‌های بیضی وار سخت و گی-برن و حل دستگاه غیرخطی زیر، ضرایب  $a_2$  و  $a_4$  برای هر دو حالت به دست می‌آیند.

(۴۱)

$$\bar{P}_2 = \frac{1}{Z} \int_0^\pi \exp[a_2 P_2(\cos\theta) + a_4 P_4(\cos\theta)] P_2(\cos\theta) \sin\theta d\theta$$

(۴۲)

$$\bar{P}_4 = \frac{1}{Z} \int_0^\pi \exp[a_2 P_2(\cos\theta) + a_4 P_4(\cos\theta)] P_4(\cos\theta) \sin\theta d\theta$$

با استفاده از  $\bar{P}_2$  و  $\bar{P}_4$  مایع مولکولی بیضی وار سخت از مرجع [۲۳]، ضرایب  $a_2$  و  $a_4$  مربوط به مایعات بیضی وار سخت نتیجه می‌شوند. همچنین با استفاده از  $\bar{P}_2$  و  $\bar{P}_4$  از مرجع [۲۴]، ضرایب  $a_2$  و  $a_4$  مربوط به مایع گی-برن محاسبه شده و نتایج در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده‌اند. از مقایسه نتایج تجربی [۲۴]،  $\bar{P}_2$  و  $\bar{P}_4$  مولکول‌های گی-برن با کشیدگی  $k = 3.0$  به صورت زیر خواهند بود:

است لذا در این روش از بسط تا مرتبه اول، تابع توزیع مناسبی به دست نمی‌آید. کار حاضر با نتیجه حاصل از مرجع ۱ مطابقت کیفی دارد.

ویژگی‌های وابسته به  $\bar{P}_2$  با استفاده از این  $f(\theta)$  محاسبه می‌شوند، اما پارامترهای نظم  $\bar{P}_4$  و مراتب بالاتر محاسبه شده با تقریب مرتبه دوم به دلیل شرط تعامد چندجمله‌ای‌های لژاندر [۱۸]، صفر می‌شوند. برای بسط تا مرتبه دوم داریم:

$$f(\theta) = \left(\frac{5}{2}\right) \bar{P}_2 P_2(\cos\theta) \quad (۳۵)$$

$$\bar{P}_4 = \left(\frac{5}{2}\right) \bar{P}_2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta P_4(\cos\theta) P_2(\cos\theta) \quad (۳۶)$$

که مقدار انتگرال در رابطه ۳۶ صفر می‌شود. بنابراین تقریب متعامد در مورد جملات شامل  $P_2$  دقیق است اما در مورد جملات شامل  $P_4$  و بالاتر تقریب نامناسبی می‌باشد.

با به کار گرفتن نظریه اطلاعات [۲۰] می‌توان به رابطه بهتری برای  $f(\theta)$  دست یافت. در این روش محتمل‌ترین توزیع به گونه‌ای تعریف می‌شود که با آنتروپی بیشینه طبق رابطه ترمودینامیکی زیر ارتباط می‌یابد [۲۱]:

(۳۷)

$$S(\{a_l\}) = -k_B \int d\hat{\omega} f(\hat{\omega}, \{a_l\}) \ln f(\hat{\omega}, \{a_l\})$$

بهترین شکل تابع توزیع در این روش به صورت زیر است [۱، ۱۲ و ۲۲]:

$$f(\theta) = \exp\left\{\sum_{l=0}^{l'} a_l P_l(\cos\theta)\right\} \quad (۳۸)$$

ضرایب  $a_l$  با اعمال این شرط به دست می‌آیند که  $\bar{P}_l$  حاصل از  $f(\theta)$  مقادیر معلومی دارند.  $S(\{a_l\})$  آنتروپی جهتی نام دارد.

محاسبه تابع توزیع بلورهای مایع بیضی وار سخت و گی-برن

روش آنتروپی بیشینه مرتبه دوم  $\bar{P}_2$  در شکل ۳ باهم مقایسه شده‌اند.

با استفاده از توابع توزیع به دست آمده، پارامتر نظم مرتبه ششم،  $\bar{P}_6$ ، از رابطه زیر محاسبه می‌شوند:

(۴۷)

$$\bar{P}_6 = \frac{1}{Z} \int_0^\pi \exp[a_2 P_2(\cos\theta) + a_4 P_4(\cos\theta)] P_6(\cos\theta) \sin\theta d\theta$$

نتایج پارامتر نظم مرتبه ششم،  $\bar{P}_6$ ، بلورهای مایع بیضی‌وار سخت و گی-برن محاسبه شده و در جدول ۳ مقایسه شده‌اند. همچنین توابع توزیع جهتی مولکول‌های بیضی‌وار سخت و گی-برن در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ مقایسه شده‌اند.

### نتایج

همان طور که گفته شد، به ازای مقادیر مشخصی از  $\bar{P}_2$  و  $\bar{P}_4$  دو نوع تابع توزیع جهتی  $f(\theta)$  برای بلور مایع نماتیک تک‌محور وجود دارد: یکی از روش بسط متعامد و دیگری از روش آنتروپی بیشینه. تابع توزیع تا بسط مرتبه دوم برای مایع بیضی‌وار سخت در مرجع ۱ برای  $\bar{P}_2 = 0.6$  محاسبه گردیده است. برای توابع توزیع تا مرتبه چهارم و بالاتر این نوع مایعات، اطلاعاتی برای مقایسه پیدا نکردیم. بنابراین برای اعتبارسنجی نتایج حاصل از توابع توزیع محاسبه شده تا مرتبه چهارم از مقایسه کیفی توابع توزیع تا مرتبه دوم بیضی‌وار سخت با کارهای مرجع ۱ استفاده شده است. چنانچه در شکل‌های ۱ و ۲ دیده می‌شود، در نزدیکی  $\theta \approx 0$  و در  $\theta \approx \frac{\pi}{2}$  نتایج انطباق کمی خیلی خوب دارند و در بقیه  $\theta$ ها انطباق کیفی وجود دارد. همچنین با توجه به وابستگی پارامترهای نظم مایع نماتیک گی-برن به دما، برای محاسبه تابع توزیع از این پارامترهای نظم استفاده شد. برای این تابع توزیع در مقالات بررسی شده راجع به مایعات گی-برن، موردی برای مقایسه کمی پیدا نشد. لذا با توجه

(۴۳)

$$\bar{P}_2 = -0.03745 + 5.493T^* - 8.778T^{*2} + 7.087T^{*3} - 3.058T^{*4} + 0.668T^{*5} - 0.058T^{*6} \text{ for } 1.0 \leq T^* \leq 3.7$$

(۴۴)

$$\bar{P}_4 = 2.470 - 4.595T^* + 5.260T^{*2} - 2.852T^{*3} + 0.716T^{*4} - 0.0682T^{*5} \text{ for } 1.0 \leq T^* \leq 3.7$$

که  $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_0}$  دمای بدون بعد می‌باشد. در مرجع [۲۴]

مایع در این محدوده دمایی در حالت بلوری قرار دارد. همچنین وابستگی  $\bar{P}_2$  به  $\bar{P}_4$  عبارت است از:

$$\bar{P}_4 = 0.00088 - 0.0588\bar{P}_2 + 1.56\bar{P}_2^2 - 2.35\bar{P}_2^3 + 1.848\bar{P}_2^4 \text{ for } 0.0 \leq \bar{P}_2 \leq 1$$

(۴۵)

با استفاده از  $\bar{P}_2$  و  $\bar{P}_4$  از معادله ۴۵ و حل معادلات ۴۱ و ۴۲ مقادیر  $a_2$  و  $a_4$ ، به دست آمده‌اند. مقادیر محاسبه شده  $a_2$  و  $a_4$ ، برای مایع بیضی‌وار سخت در جدول ۱ و برای مایع گی-برن در جدول ۲ آورده شده‌اند. تابع توزیع جهتی مولکول‌های بیضی‌وار و گی-برن با قرار دادن مقادیر جداول ۱ و ۲ در رابطه زیر به دست می‌آیند.

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} \exp(a_2 P_2(\cos\theta) + a_4 P_4(\cos\theta)) \quad (۴۶)$$

نمودارهای  $f(\theta)$  مربوط به مایعات بیضی‌وار سخت و گی-برن در شکل‌های ۱ تا ۱۳ نمایش داده شده‌اند. با توجه به اینکه اطلاعات تابع توزیع متناظر با پارامتر نظم  $\bar{P}_2 = 0.6$  برای مایع بیضی‌وار سخت تا بسط مرتبه دوم در مرجع ۱ موجود بود، لذا توابع توزیع بسط مرتبه دوم که از روابط ۳۵ و ۴۶ با پارامتر  $a_2$  بیضی‌وار سخت کار حاضر محاسبه شده‌اند، با نتایج مرجع ۱ مقایسه شده است. توزیع جهتی  $f(\theta)$  بلور مایع بیضی‌وار سخت متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.547$  به دست آمده از روش قطع بسط متعامد تا مرتبه دوم و

به انطباق فرمول‌بندی تا بسط مرتبه دوم با کارهای قبلی، کیفیت نمودارهای به‌دست آمده، فیزیکی که از توابع توزیع انتظار می‌رود و همچنین صحت رابطه  $\overline{P}_6 \langle \overline{P}_4 \rangle \overline{P}_2$  [۲۵] در جدول ۳، تابع توزیع به‌دست آمده برای محاسبه مقادیر چشم‌داشتی مایع‌گی-برن مناسب می‌باشد.

در روش بسط متعامد قطع‌شده تا  $\overline{P}_2$ ، همان‌طور که در شکل ۱ و ۳ نشان داده شده است، تابع توزیع جهتی بلور مایع بیضی‌وار سخت ممکن است منفی باشد که امری غیر فیزیکی است. از شکل ۴ مشاهده می‌شود که تابع توزیع بلورهای مایع بیضی‌وار سخت قطع‌شده تا مرتبه چهارم مناسب است، اما تابع توزیع جهتی بسط متعامد نسبت به  $\theta$  یکنواخت نیست. از شکل ۵ پیداست که نتایج حاصل از روش آنتروپی بیشینه تا مرتبه دوم و چهارم بر هم منطبق شده و فقط در  $\theta = 0$  تفاوت جزئی دارند. بنابراین تابع توزیع جهتی آنتروپی بیشینه تا مرتبه دوم برای محاسبه خواص ترمودینامیکی بلورهای مایع بیضی‌وار سخت نسبتاً مناسب است. در شکل ۶ تابع توزیع بسط متعامد مرتبه دوم برای بلور مایع‌گی-برن منفی است و در شکل ۷ بسط متعامد دارای بیشینه اضافی در  $\theta \approx \frac{\pi}{2}$  می‌باشد. در نتیجه تابع توزیع جهتی مرتبه چهارم بلور مایع‌گی-برن نسبت به تابع توزیع جهتی مرتبه چهارم بسط متعامد برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مناسب‌تر می‌باشد.

از نمودارهای ۸ تا ۱۰ پیداست که برای بلور مایع‌گی-برن، تابع توزیع جهتی حاصل از روش آنتروپی بیشینه برای مرتبه دوم و چهارم به جز در نزدیکی  $\theta = 0$  بر هم منطبق هستند. در هر سه نمودار، تابع توزیع مرتبه چهارم به دلیل در نظر گرفتن جملات بیشتر در نمای تابع، نسبت به توزیع مرتبه دوم شیب بیشتری دارند. بنابراین تابع توزیع جهتی مرتبه چهارم

بلور مایع‌گی-برن نسبت به تابع توزیع جهتی مرتبه دوم آن مناسب‌تر می‌باشد. در شکل ۱۱ با افزایش  $\overline{P}_2$  در  $\theta \approx 0$ ، مقدار و شیب تابع توزیع جهتی مرتبه چهارم بلور مایع‌گی-برن افزایش یافته است. این موضوع خوش‌رفتار بودن این تابع توزیع را نشان می‌دهد. در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ تابع توزیع جهتی بلورهای مایع بیضی‌وار سخت و گی-برن در  $\overline{P}_2 = 0.547$  مقایسه شده‌اند. از شکل ۱۲ و ۱۳ پیداست که در نزدیکی  $\theta = 0$  توابع توزیع حاصل از دو روش برای هر دو مدل بیضی‌وار سخت و گی-برن باهم اختلاف دارند. این اختلاف ناشی از تفاوت برهم‌کنش‌های بین مولکولی است. همچنین اختلاف در نزدیکی  $\theta = \frac{\pi}{2}$  در بسط متعامد نشان داده شده‌اند، که به دلیل غیریکنواختی این تابع توزیع و تفاوت برهم‌کنش‌ها قابل انتظار می‌باشد. با استفاده از مقادیر  $\overline{P}_2$  و  $\overline{P}_4$  از جدول ۲ می‌توان تابع توزیع جهتی بلورهای مایع‌گی-برن در هر یک از دماهای قید شده را به‌دست آورد. چنانچه انتظار می‌رود مقدار پارامتر نظم مرتبه ششم،  $\overline{P}_6$ ، بلورهای مایع بیضی‌وار سخت و گی-برن محاسبه شده با استفاده از تابع توزیع جهتی آنتروپی بیشینه تا مرتبه چهارم در جدول ۳ باهم تفاوت دارند. مقادیر  $\overline{P}_6$ ‌های حاصل، نامساوی  $\overline{P}_6 \langle \overline{P}_4 \rangle \overline{P}_2$  را تأیید می‌نماید.

با توجه به مزایای تابع توزیع جهتی آنتروپی بیشینه تا مرتبه چهارم و پارامترهای به‌دست آمده در جدول ۲، می‌توان چگالی عددی،  $\rho(\vec{r}, \hat{\omega})$ ، پارامترهای نظم بالاتر از  $\overline{P}_4$  و مشاهده‌پذیرهایی مانند  $\langle U \rangle$  و ثابت‌های کشسانی را برای مایع نماتیک گی-برن محاسبه نمود.

جدول ۱. ضرایب  $a_2$  و  $a_4$  مایع با مولکول‌های بیضی‌وار سخت که با استفاده از مقادیر  $\bar{P}_2$  و  $\bar{P}_4$  مرجع [۲۳] برای مولکول‌های با کشیدگی  $k = 3.0$  به دست آمده‌اند.

$a_2$	$a_4$	$\bar{P}_2$	$\bar{P}_4$
2.623	-0.037	0.547	0.197

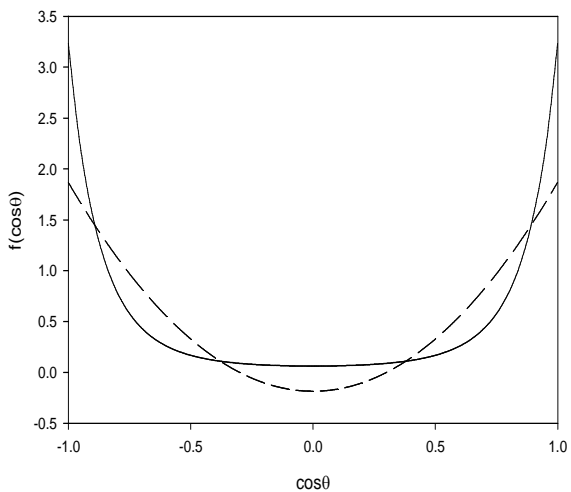
جدول ۲. ضرایب  $a_2$  و  $a_4$  مایع گی‌برن که با استفاده از مقادیر  $\bar{P}_2$  و  $\bar{P}_4$  مرجع [۲۴] برای مولکول‌های با کشیدگی  $k = 3.0$  به دست آمده‌اند.

$a_2$	$a_4$	$\bar{P}_2$	$\bar{P}_4$	$T^*$
0.470	9 E-03	0.1	8E-03	3.658
0.893	0.064	0.2	0.036	3.591
1.300	0.116	0.3	0.075	3.646
1.726	0.145	0.4	0.124	3.658
2.217	0.149	0.5	0.183	3.581
2.820	0.147	0.6	0.259	3.427
3.625	0.182	0.7	0.362	3.204
4.824	0.355	0.8	0.506	2.852
8.018	0.736	0.9	0.711	2.184

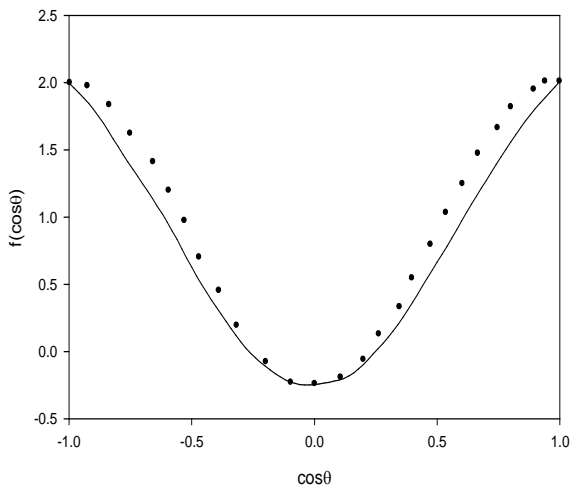
جدول ۳. پارامتر نظم مرتبه ششم  $\bar{P}_6$  مایعات بیضی‌وار سخت و گی‌برن محاسبه شده. تابع توزیع جهت‌ی آنروپی بیشینه تا مرتبه چهارم استفاده شده است.

	$a_2$	$a_4$	$\bar{P}_2$	$\bar{P}_4$	Calculated $\bar{P}_6$
HE	2.623	-0.037	0.547	0.197	0.073
G- B	2.500	0.148	0.547	0.22	0.093

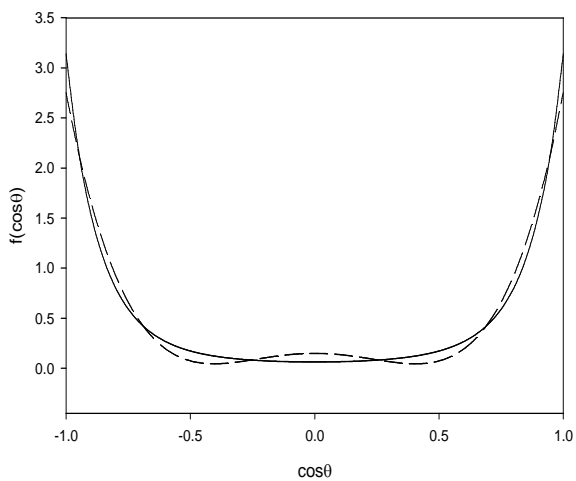




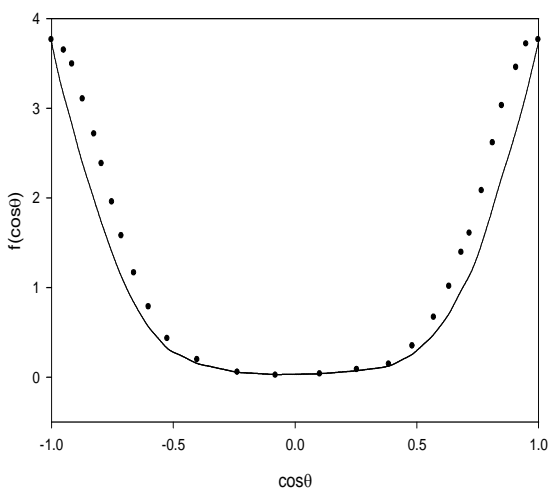
شکل ۳. تابع توزیع جهتی بلور مایع بیضی‌وار سخت متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.547$  به‌دست آمده از روش بسط متعامد (خط‌چین) و آن‌تروپی بیشینه (خط تیره) تا مرتبه دوم.



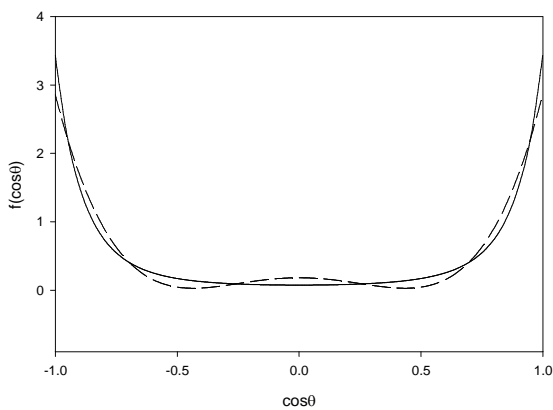
شکل ۱. تابع توزیع جهتی بلور مایع بیضی‌وار سخت متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.6$  به‌دست آمده از روش بسط متعامد تا مرتبه دوم. نقاط مربوط به مرجع ۱ و خط تیره مربوط به کار حاضر می‌باشند.



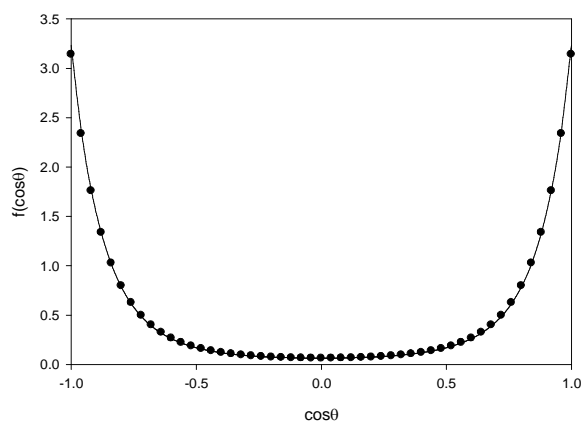
شکل ۴. تابع توزیع جهتی بلور مایع بیضی‌وار سخت متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.547$  و  $\bar{P}_4 = 0.197$  حاصل از روش بسط متعامد (خط‌چین) و روش آن‌تروپی جهتی (خط تیره) تا مرتبه چهارم.



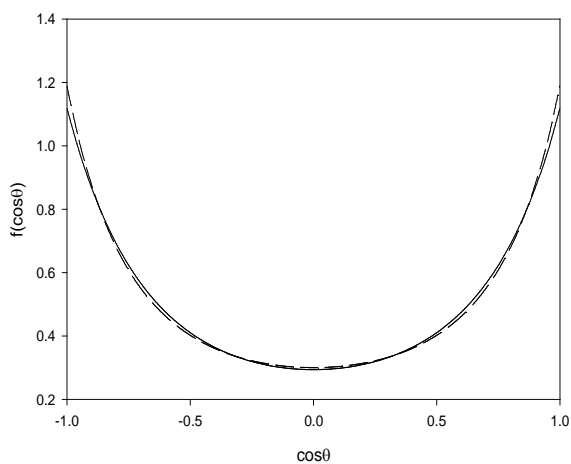
شکل ۲. تابع توزیع جهتی بلور مایع بیضی‌وار سخت متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.6$  به‌دست آمده از روش آن‌تروپی بیشینه تا مرتبه دوم. نقاط مربوط به مرجع ۱ و خط تیره مربوط به کار حاضر می‌باشند.



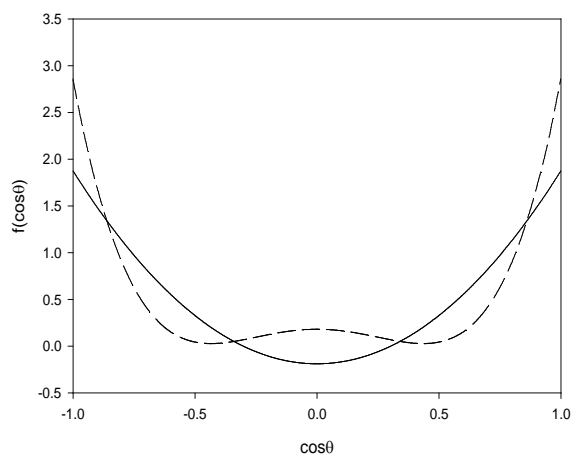
شکل ۷. تابع توزیع جهتی بلور مایع گی-برن متناظر با  $T^* = 3.504$  و  $\bar{P}_4 = 0.197$ ،  $\bar{P}_2 = 0.547$  حاصل از روش بسط متعامد (خط چین) و روش آنروپی جهتی (خط تیره) تا مرتبه چهارم.



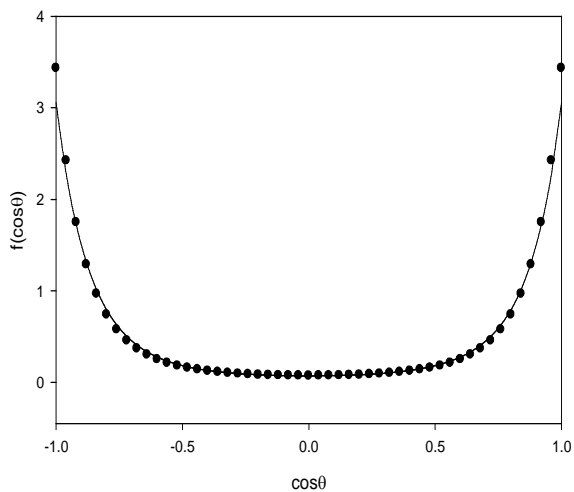
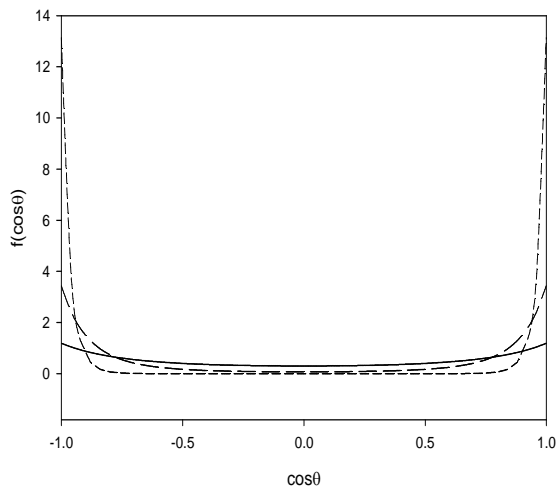
شکل ۵. تابع توزیع جهتی بلور مایع بیضی‌وار سخت متناظر با  $\bar{P}_4 = 0.197$  و  $\bar{P}_2 = 0.547$  بیشینه تا مرتبه دوم (خط پیوسته) و مرتبه چهارم (دایره‌ها).



شکل ۸. تابع توزیع جهتی بلور مایع گی-برن متناظر با  $T^* = 3.591$  و  $\bar{P}_4 = 0.036$  و  $\bar{P}_2 = 0.2$  حاصل از روش آنروپی بیشینه تا مرتبه دوم (خط پیوسته) و تا مرتبه چهارم (خط چین).

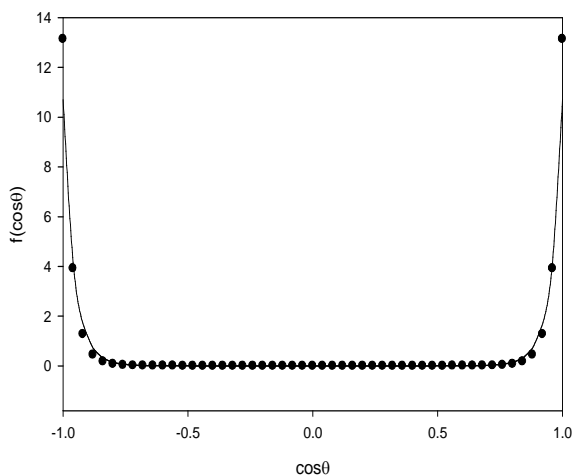
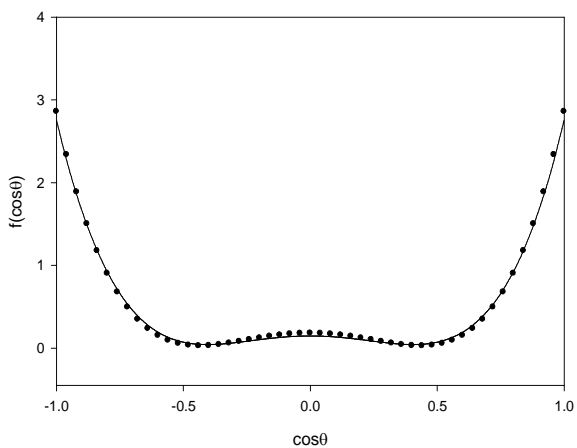


شکل ۶. تابع توزیع جهتی بلور مایع گی-برن متناظر با  $T^* = 3.504$  و  $\bar{P}_2 = 0.547$  به‌دست آمده از روش بسط متعامد تا مرتبه دوم (خط پیوسته) و تا مرتبه چهارم (خط چین).



شکل ۱۱. تابع توزیع جهتی بلور مایع گی-برن متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.2, 0.547, 0.9$  و  $\bar{P}_4 = 0.036, 0.22, 0.71$  حاصل از روش آنتروپی بیشینه تا مرتبه چهارم. خط پیوسته، خط چین کشیده و کوتاه به ترتیب متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.2, 0.547, 0.9$  می‌باشند.

شکل ۹. تابع توزیع جهتی بلور مایع گی-برن متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.547$ ،  $\bar{P}_4 = 0.197$  و  $T^* = 3.504$  حاصل از روش آنتروپی بیشینه تا مرتبه دوم (خط پیوسته) و تا مرتبه چهارم (دایره‌ها).



شکل ۱۲. تابع توزیع جهتی بلور مایع بیضی‌وار سخت (خط پیوسته) و گی-برن (نقطه‌چین) متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.547$  به‌دست آمده از روش بسط متعامد تا مرتبه چهارم.

شکل ۱۰. تابع توزیع جهتی بلور مایع گی-برن متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.9$ ،  $\bar{P}_4 = 0.71$  و  $T^* = 2.184$  حاصل از روش آنتروپی بیشینه تا مرتبه دوم (خط پیوسته) و تا مرتبه چهارم (دایره‌ها).

[10] L.M. Blinov, Structure and properties of liquid crystals. Springer (2011).

[11] G. Lasher, Nematic ordering of hard rods derived from a scaled particle treatment, *Journal of Chemical Physics* 53 (1970) 4141-4146.

[12] H.N.W. Lekkerkerker, Ph. Coulon, R. Van Der Haegen, R. Deblieck, On the isotropic-liquid crystal phase separation in a solution of rodlike particles of different lengths, *Journal of Chemical Physics* 80 (1984) 3427-3433.

[13] J.G. Gay, B.J. Berne, Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential, *Journal of Chemical Physics* 74 (1981) 3316-3320.

[14] A. Avazpour, Calculation of surface elastic constants of a Gay-Berne nematic liquid crystal from new direct correlation and pair distribution functions, *Liquid. Crystal* 39 (2012) 1491-1497.

[15] W. Qi, Y. Xu and Y. Chen, A modified Gay-Berne model for liquid crystal molecular dynamics simulation, *Polymer* (2012) 634-639.

[16] C. Zannoni, Distribution functions and order parameters, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Academic Press, (1979) 51-83.

[17] M.E. Rose, Elementry theory of angular momentum, Wiley, USA, (1957).

[18] M. Abramowitz, I.A. Stegun, eds., Handbook of mathematical functions. Dover, (1964).

[19] M. Moradi, R.J. Wheatley and A. Avazpour, Density profile and order parameter of a hard ellipsoidal fluid confined to a slit, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) 5625-5634.

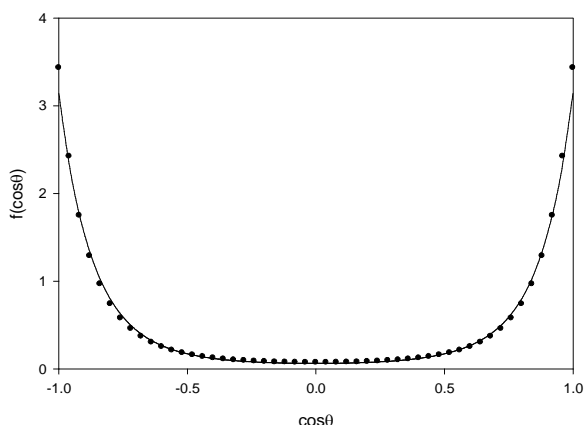
[20] E.T. Janes, Information theory and statistical mechanics, *Physical Review* 106 (1957) 620-630.

[21] D.I. Bower, Orientation distribution functions for uniaxially oriented polymers, *Journal of Polymer Science* 19 (1981) 93-107.

[22] C. Zannoni, A cluster monte Carlo method for the simulation of anisotropic systems, *Journal of Chemical Physics* 84 (1986) 424-434.

[23] U. P. Singh, Y. Singh, Molecular theory for freezing of a system of hard ellipsoids, Properties of isotropic-plastic and isotropic-nematic transitions, *Physical Review A* 33 (1986) 2725-2734.

[24] R. Berardi, A.P.J. Emerson and C. Zannoni, Monte Carlo investigations of a Gay-Berne liquid crystal, *Journal of Chemical Society Farady Transactions* 89 (1993) 4069-4078.



شکل ۱۳. تابع توزیع جهتی بلور مایع بیضی‌وار سخت (خط

پیوسته) و گی-برن (نقطه‌چین) متناظر با  $\bar{P}_2 = 0.547$  به‌دست آمده از روش آنروپی بیشینه تا مرتبه چهارم.

## مراجع

[1] C. Zannoni, On the description of ordering in liquid crystals, published in *The Molecular Dynamics of Liquid crystals*. Kluwer Academic Publisher, (1994) 11-40.

[2] G.R. Lukhurst and G.W. Gray, *The Molecular Physics of liquid crystals* Academic Press, London, (1979) 51-84.

[3] S.D. Hara and N.V. Mahusudana, Enhancement of the orientational order parameter of nematic liquid crystals in thin cells, *European Physical Journal E* 13 (2004) 401-408.

[4] J.P. Sethna, Entropy order parameters and complexity, Clarendon Press, Oxford, (2007).

[5] J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Third edition, Academic Press, London, (2005).

[6] G. Vertogen, V.H. de Jeu, *Thermotropic liquid crystal Fundamentals*, Springer-Verlag. Berlin, (1987).

[7] L. Onsager, The effects of shape on the interaction of colloidal particles, *Annals of the New York Academy of Sciences* 55 (1949) 627.

[8] G.J. Vroege, H.N.W. Lekkerkerker, Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals, *Reports on Progress in Physics* 55 (1992) 1241-1309.

[9] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of liquid crystals*, 2nd edition. Oxford Publishers University Press, Oxford, (1995).

II. Effect of long-range dispersion interactions,  
*Physical Review. A* 34 (1986) 548-561.

[25] K. Singh, Y. Singh, Density-functional  
theory of curvature elasticity in nematic liquids.