

The effects of geometric shape of rod-like particles on the biaxial and homeotropic phase formation

Sakine Mizani¹, Roohollah Aliabadi², Hamdollah Salehi*¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, ShahidChamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

²Department of Physics, Faculty of Science, Fasa University, Fasa

Received: 14.05.2019 Final revised: 18.10.2020 Accepted: 26.04.2021

DOI: [10.22055/JRMBS.2021.16783](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.16783)

Abstract

We examined the effects of particles' geometric shape on the uniaxial-biaxial and planar-homeotropic phase transitions (in the planar phase the long axes of the particles are parallel with the walls but in the homeotropic one are perpendicular to the walls) of hard cylinders and hard rectangular rods between two hard walls. The calculations have been done using the Parsons-Lee theory into the Zwanzig approximation where the particles are allowed to orient along the x , y , and z directions. These particles show a first order phase transition from the planar state to the homeotropic structure that terminates at a critical point i.e. $L/D \approx 3.02$ and $L/D \approx 2.37$ for hard rectangular and cylindrical rods, respectively. Here L and D are the length and the diameter of the particles, respectively. In addition, for both shapes, there is a second order phase transition from the uniaxial planar phase to the biaxial planar one where there is three different optical axes. This transition occurs at higher densities for the particles with smaller shape anisotropies due to decreasing of the excluded area in the planar order. Our calculations depict that both types of phase transitions take place at lower densities for the cylinders because of higher excluded volume between two cylinders.

Keywords: uniaxial, biaxial, planar, homeotropic, Parsons-Lee

* Corresponding Author: salehi_h@scu.ac.ir



مقایسه تأثیر شکل هندسی ذرات میله‌ای شکل در تشکیل فاز دو محوره و

هومئوتروپیک

سکینه میزانی¹، روح‌اله علی آبادی²، حمداله صالحی^{1*}¹گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران²گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فسا، فسا

دریافت: 1398/02/24 ویرایش نهائی: 1399/07/27 پذیرش: 1400/02/06

DOI: [10.22055/JRMBS.2021.16783](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.16783)

چکیده

در این مقاله به بررسی تأثیر شکل هندسی ذرات بر گذار فاز تک محوره-دو محوره و نماتیک پلنار-هومئوتروپیک برای ذرات استوانه‌ای شکل سخت (با طول L و قطر D) و میله‌های مکعب مستطیلی سخت (با طول L و عرض سطح مقطع D) بین دو دیواره موازی می‌پردازیم. محاسبات با استفاده از نظریه پارسونز-لی در تقریب زوانزیگ انجام شده است. این ذرات یک گذار فاز مرتبه اول از فاز پلنار به هومئوتروپیک نشان دادند که این نوع گذار فاز برای هر دو نوع ذره در یک L/D بحرانی خاتمه می‌یابد که برای ذرات مکعب مستطیل حدود $L/D = 3.02$ و برای ذرات استوانه‌ای $L/D = 2.37$ می‌باشد. همچنین گذار فاز تک محوره به دو محوره نیز برای هر دو سامانه مشاهده می‌شود که با کاهش نسبت L/D در چگالی‌های بالاتر رخ می‌دهد که علت آن کاهش مساحت ممنوعه با نظم پلنار است. این نوع گذار فاز پیوسته می‌باشد. محاسبات نشان می‌دهند که هر دو نوع گذار فاز بررسی شده برای ذرات استوانه‌ای شکل در چگالی‌های پایین‌تر نسبت به ذرات مکعب مستطیل رخ می‌دهد که این ناشی از تفاوت سطح ممنوعه و جذب بیشتر دیواره‌ها برای ذرات استوانه‌ای است.

کلیدواژگان: تک محوره، دو محوره، پلنار، هومئوتروپیک، پارسونز-لی

مقدمه

هایی هستند که از مولکول‌هایی ساخته شده‌اند که وزن مولکولی بالایی دارند که به آنها بلورمایع لیوتروپیک¹ گفته می‌شود که برای این نوع، مهم‌ترین پارامتر مؤثر بر گذار فاز، چگالی ذرات می‌باشد چراکه وابستگی دمایی آنها کم است [3]. در سال 1949 انزاگر² نشان داد که برهم‌کنش ناهمگن ناشی از شکل هندسی اجسام سخت برای تشکیل ساختار فاز نماتیک وقتی که چگالی سامانه به اندازه کافی زیاد است کفایت می‌کند [4]. رفتار فازی این ذرات محدود شده بین دو دیواره هم چون ذرات

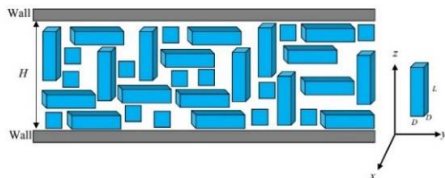
تمام سیالاتی که دارای ذرات غیرمقارن کلوییدی هستند ممکن است فاز دیگری از مواد بین مایع و جامد را نشان دهند که این به‌عنوان فاز بلورمایع (LC) معروف است. ماده در این حالت در برخی از خواصش به‌شدت ناهمسانگرد است و در عین حال یک درجه خاصی از سیالیت را به نمایش می‌گذارد که در برخی موارد ممکن است قابل مقایسه با یک مایع معمولی باشد [12]. یکی از گروه‌های ذرات کلوییدی LC

*نویسنده مسئول: salehi_h@scu.ac.ir¹Lyotropic² Onsager

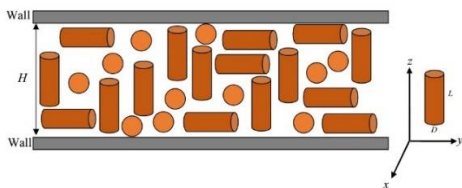
اهمیت آنها را افزایش می‌دهد. این امر به معنی داشتن سه محور اپتیکی متفاوت در سیال می‌باشد. در سامانه ذرات میله‌ای شکل سامانه می‌تواند همچنین گذار فازهای لایه‌ای از ساختاری با n لایه پلنار به فازی با $n+1$ لایه انجام دهد [21-23]. در این مقاله هدف بررسی تأثیر سطح مقطع و شکل هندسی ذرات در گذار پلنار به هومئوتروپیک و گذار تک محوره به دومحوره می‌باشد.

توصیف روش

بررسی و مطالعه میله‌هایی با سطح مقطع مربعی و ذرات استوانه‌ای به بلندی L و قطر D بین دو دیواره سخت موازی با جدایی H با استفاده از نظریه پارسونز-لی³ [24,25] و تقریب زوانزیگ⁴ که در آن ذرات تنها مجاز به قرار گرفتن در سه جهت x , y و z می‌باشند (شکل 1 و 2) مد نظر است.



شکل 1. نمایش طرح‌وار ذرات میله‌ای با سطح مقطع مربع بین دو دیواره در تقریب زوانزیگ. این ذرات تنها مجاز به قرار گرفتن در سه راستای x , y , z می‌باشند.



شکل 2. نمایش طرح وار ذرات استوانه‌ای بین دو دیواره در تقریب زوانزیگ که این ذرات تنها مجاز به قرار گرفتن در سه راستای x , y , z می‌باشند.

نانو در شکاف‌های نانویی هم از نظر بنیادی و هم عملی در طی سال‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است [5,6]. دلیل اهمیت آن این است که ارتباط بین سامانه‌های دو و سه بعدی با تنظیم کردن جدایی صفحات یعنی H قابل بررسی است [7]. رفتار فازی چنین سامانه‌هایی به‌خصوص برای سیالات لیوتروپیک به‌صورت نظری، شبیه‌سازی و تجربی مورد مطالعه قرار گرفته است [8-13]. از طرفی حضور یک دیواره منجر به رفتار فازی بسیار غنی‌تری در بلورهای مایع می‌گردد که آثار سطح در کاربردهای عملی را بسیار جالب می‌کند [14,15]. در حالت کلی موقعی که مایع در تماس با یک فاز دیگر مثل سطح جامد قرار می‌گیرد، تغییرات اساسی در ساختار و رفتار فازی مایعات به‌وجود می‌آید که به علت رقابت شدید بین برهم‌کنش‌های ذره-ذره و برهم‌کنش‌های ذره-دیواره می‌باشد [16,17]. شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای برای ذرات استوانه‌ای شکل نشان داده است که فاصله کم صفحات بر روی ذرات با ناهمسانگردی کم باعث ایجاد فاز نماتیک و لایه‌ای شدن سیال می‌شود حتی زمانی که ناهمسانگردی شکل ذرات به اندازه کافی بزرگ نباشد تا فاز نماتیک را در حالت انبوه تشکیل دهد [18]. از جمله فازهایی که اخیراً بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند فازهای هومئوتروپیک¹ یا عمود بر دیواره‌ها و فاز پلنار² یا موازی دیواره‌ها است [19]. طبعاً توانایی در کنترل این فازها و قابلیت تبدیل آنها به هم از اهمیت صنعتی زیادی در صنایع اپتیکی و ساخت انواع حسگرها برخوردار است [20]. در این بین دومحوره بودن این فازها خود

³ Parsons-Lee

⁴ Zwanzig

¹Homeotropic

²planar

$$\beta V_{exc}^x(z) = \beta V_{exc}^y(z) = \begin{cases} \infty, & z < D/2 \text{ and } z > H-D/2 \\ 0, & D/2 < z < H-D/2 \end{cases} \quad 3$$

$$\beta V_{exc}^z(z) = \begin{cases} \infty, & z < L/2 \text{ and } z > H-L/2 \\ 0, & L/2 < z < H-L/2 \end{cases}$$

که H فاصله بین دیواره‌ها است. A_{exc}^{ij} در رابطه 2، مساحت ممنوعه¹ بین دو استوانه با جهت i و j یا بین دو میله با سطح مقطع مربعی است. برای دو استوانه می‌توان مساحت ممنوعه را به شکل زیر نوشت:

$$A_{exc}^{xy}(z) = L^2 + 2LD + 2DX_M \quad 4$$

$$+ 4 \int_{X_M}^{D/2} Y(x) dx \quad \text{for } |z| \leq \frac{D}{2}$$

که در آن

$$R = \frac{D}{2} \quad 5$$

$$X_M = \sqrt{R^2 - z^2} = \sqrt{\frac{D^2}{4} - z^2}$$

$$Y(x) = \sqrt{\frac{D^2}{4} - (\sqrt{\frac{D^2}{4} - x^2} - z)^2}$$

$$A_{exc}^{xz}(z) = D^2 + 2LD + \frac{D^2}{4}\pi, \quad |z| \leq \frac{L}{2}$$

$$A_{exc}^{yz}(z) = DD' + L(D+D') + \frac{D^2}{4}\pi, \quad \frac{L}{2} \leq |z| \leq \frac{L+D}{2} \quad 6$$

که در آن $D' = \sqrt{D^2 - 4(|z| - \frac{L}{2})^2}$ می‌باشد. برای

میله‌هایی با سطح مقطع مربعی خواهیم داشت:

7

$$A_{exc}^{xx}(z) = A_{exc}^{yy}(z) = 4DL, \quad -D < z < D$$

$$A_{exc}^{zz}(z) = 4D^2, \quad -L < z < L$$

$$A_{exc}^{xy}(z) = A_{exc}^{yx}(z) = (L+D)^2, \quad -D < z < D$$

$$A_{exc}^{xz}(z) = A_{exc}^{zx}(z) = 2D(L+D), \quad -\frac{L+D}{2} < z < \frac{L+D}{2}$$

$$A_{exc}^{yz}(z) = A_{exc}^{zy}(z) = 2D(L+D), \quad -\frac{L+D}{2} < z < \frac{L+D}{2}$$

به منظور محاسبه چگالی در حالت تعادل، باید پتانسیل بزرگ مقیاس نسبت به تمام مؤلفه‌های چگالی کمینه گردد یعنی $\delta(\beta\Omega/A)/\delta\rho_k(z) = 0$ که در آن

این تقریب پیش‌بینی‌های کیفی خوبی از گذار فاز ذرات محدود شده ارائه می‌کند [26,27]. برهم‌کنش بین خود ذرات و همچنین دیواره با ذرات دافعه سخت می‌باشد یعنی ذرات مجاز به نفوذ به یکدیگر و هم‌پوشانی با دیواره‌های محدود کننده نیستند. کسر انباشتگی η از چگالی‌های موضعی x, y, z و از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\eta = \frac{v_0}{V} \sum_{i=x,y,z} \int d\vec{r} \rho_i(\vec{r}) = \quad 1$$

$$\frac{Av_0}{AH} \sum_{i=x,y,z} \int dz \rho_i(z) = \frac{v_0}{H} \sum_{i=x,y,z} \int dz \rho_i(z)$$

که v_0 حجم یک ذره، V حجم بین دیواره‌ها و A مساحت دیواره‌های محدود کننده و $\rho_i(z)$ چگالی موضعی در جهت i ام می‌باشد. پارامتر کلیدی برای تقریب چگالی موضعی در سیالات ناهمگن، پتانسیل بزرگ مقیاس، Ω می‌باشد که در تقریب زوانزیگ به شکل زیر نوشته می‌شود [9]:

$$\frac{\beta\Omega}{A} = \sum_{i=x,y,z} \int dz \rho_i(z) \quad 2$$

$$[\ln \rho_i(z) - 1 + \beta V_{exc}^i(z) - \beta\mu]$$

$$+ \frac{1}{2}c \sum_{i,j=x,y,z} \int dz_1 \rho_i(z_1)$$

$$\times \int dz_2 \rho_j(z_2) A_{exc}^{ij}(z_1 - z_2)$$

که در رابطه فوق $\beta = 1/k_B T$ وارون دمایی، μ

پتانسیل شیمیایی سامانه و $c = (1 - 3\eta/4)(1 - \eta)^2$

پیش فاکتور پارسونز-لی می‌باشد. در این رابطه $V_{exc}^i(z)$

پتانسیل خارجی اعمال شده از سوی دیواره‌ها بر روی

ذرات با جهت i می‌باشد که به شکل زیر در نظر گرفته

می‌شود:

¹Excluded area

انباشتگی $\eta=0.2$ رسم شده است فاز سامانه‌ها در هر دو نوع ذره ایزوتروپیک یا نماتیک ضعیف می‌باشد چرا که در وسط بین دو دیواره تمام مؤلفه‌های چگالی تقریباً با هم برابرند. در شکل 3(الف،ب) در هر دو نوع ذره، ساختار سیال تک محوره ($\rho_x = \rho_y$) است. میزان جذب دیواره‌ها روی ذرات استوانه‌ای بالاتر است و به‌همین دلیل تعداد ذرات در راستای z برای استوانه‌ها کمتر از قله وسط در راستای x, y است. جذب بیشتر دیواره‌ها روی ذرات استوانه‌ای خود منجر به شکل‌گیری سریعتر (در چگالی‌های پایین‌تر) فاز نماتیک پلنار سه لایه ($3LP$) برای این ذرات در مقایسه با ذرات مکعب مستطیل خواهد شد و بنابراین شکل‌گیری فاز دو محوره (BP) و گذار فاز دو محوره نماتیک به هومئوتروپیک (H) نیز سریع‌تر رخ خواهد داد.

شکل 3(ج،د) نمودار چگالی دو سامانه را در $\eta = 0.35$ نشان می‌دهند. همان‌گونه که انتظار می‌رود علی‌رغم این که تعداد زیادی از ذرات مکعب مستطیل موازی صفحات قرار گرفته‌اند اما فاز سامانه همچنان تک محوره است در حالی که همان‌طور که از شکل 3(د) مشخص است تعداد بسیاری از ذرات در راستای محور x بوده و تعداد بسیار کمی از ذرات در راستای محور y, z می‌باشند و بنابراین فاز سامانه، نماتیک پلنار دو محوره ($\rho_x \neq \rho_y$) می‌باشد.

شکل‌های 3(ه،و) نمودارهای چگالی برای این دو نوع ذره را در $\eta = 0.42$ نمایش می‌دهند که همان‌طور که شکل 3(ه) نشان می‌دهد فاز ذرات مکعب مستطیل هم به دو محوره تبدیل شده است اما همچنان سهم قابل توجهی از ذرات در راستای محور y قرار دارند اما

$k = x, y, z$ است. این مشتق‌گیری تابعی منجر به رابطه زیر می‌شود:

$$\begin{aligned} & \ln \rho_k(z) + \beta V_{ext}^k(z) - \beta \mu \\ & + \frac{1}{2} \frac{dc}{d\eta} \frac{v_0}{H} \sum_{i,j=x,y,z} \int dz_1 \rho_i(z_1) \\ & \times \int dz_2 \rho_j(z_2) A_{exc}^{ij}(z_1 - z_2) \\ & + c \sum_{i=x,y,z} \int dz_1 \rho_i(z_1) A_{exc}^{ik}(z - z_1) = 0 \end{aligned} \quad 8$$

با توجه به $\frac{\delta \eta}{\delta \rho_k(z)} = \frac{v_0}{H}$ به دست آمده از معادله 1

داریم: $\frac{dc}{d\eta} = \frac{5-3\eta}{4(1-\eta)^3}$. سرانجام معادلات حاکم بر چگالی در رابطه 9 به دست می‌آیند:

$$\begin{aligned} \rho_k(z) = \exp[\beta \mu - \frac{1}{2} \frac{dc}{d\eta} \frac{v_0}{H} \\ \sum_{i,j=x,y,z} \int dz_1 \rho_i(z_1) \int dz_2 \rho_j(z_2) A_{exc}^{ij}(z_1 - z_2)] \\ \times \exp[-\beta V_{ext}^k(z) - \\ c \sum_{i=x,y,z} \int dz_1 \rho_i(z_1) A_{exc}^{ik}(z - z_1)] \end{aligned} \quad 9$$

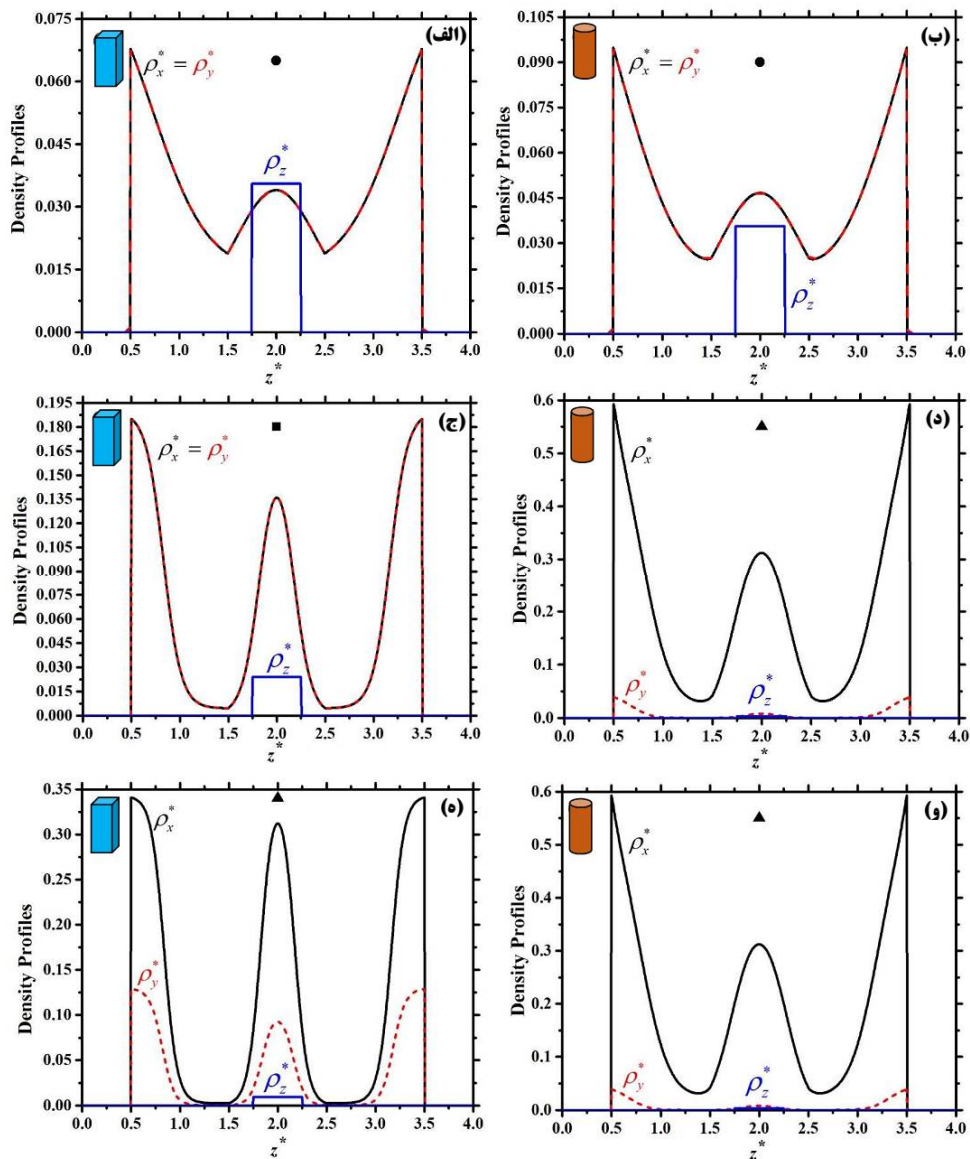
که این سه معادله خودسازگار جفت شده برای ρ_x, ρ_y, ρ_z و ρ_z بوده و به صورت عددی با روش تکرار در پتانسیل شیمیایی‌های مشخص حل می‌شوند.

نتایج

شکل 3 چگالی‌های سامانه با فاصله صفحات $H/D = 4$ و $L/D = 3.5$ در η ‌های متفاوت را برای ذرات میله‌ای با سطح مقطع مربع و ذرات استوانه‌ای شکل نشان می‌دهد. علایم روی هر شکل مربوط به نقاطی با چگالی‌های مشخص شده روی شکل 4 است. شکل 3(الف،ج،ه) نمودار چگالی ذرات میله‌ای با سطح مقطع مربع، شکل 3(ب،د،و) نمودار چگالی ذرات استوانه‌ای شکل را نشان می‌دهند که برای وضوح بیشتر شکل هندسی مربوط به هر نمودار روی آن آورده شده است. در شکل 3(الف،ب) که برای کسر

میانی ذرات مکعب مستطیل بیشتر است اما در استوانه‌ها لایه میانی سهم کمتری نسبت به لایه‌های نزدیک دو دیواره دارد. در هر دو شکل 3(ه،و) سهم ذرات در راستای محور z بسیار کم است. شکل 4 بقیه نمودارهای چگالی را نشان می‌دهد.

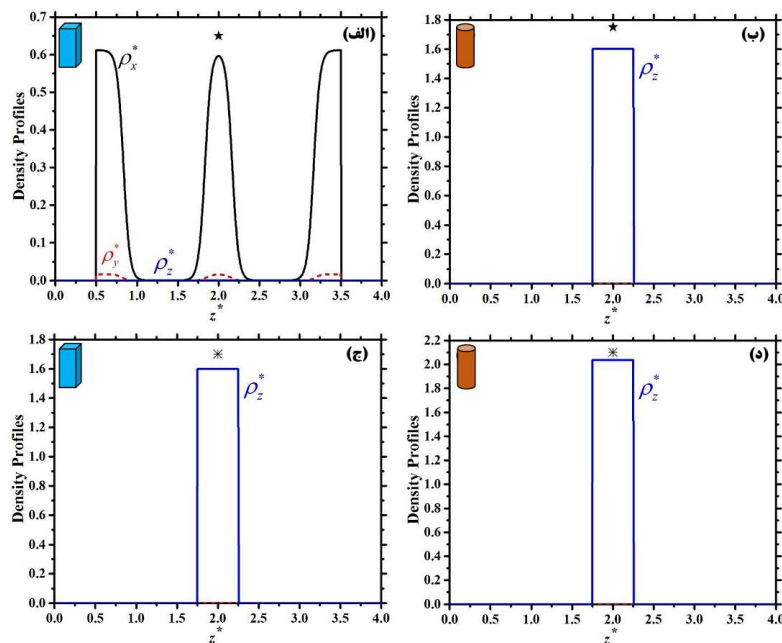
در شکل 3 و مشخص است که تقریباً تمام ذرات استوانه‌ای در راستای محور x قرار گرفته‌اند. این نمودارهای چگالی به وضوح نشان می‌دهند که سیال تبدیل به لایه‌هایی که در آن لایه‌ها، ذرات موازی صفحات می‌باشند می‌شود اما به دلیل جذب کمتر ذرات مکعب مستطیل و دیواره‌ها، تعداد ذرات موجود در لایه



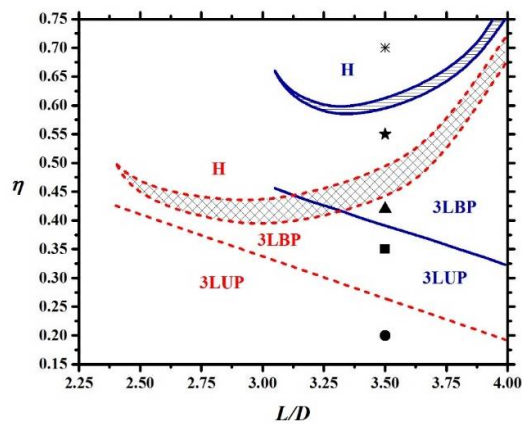
شکل 3. نمودار چگالی ذرات بین دیواره‌ها با فاصله $H/D=4$ و $L/D=3.5$ در η های متفاوت. (الف و ب) $\eta = 0.20$ ، (ج و د) $\eta = 0.35$ ، (ه و و) $\eta = 0.42$. برای مشخص شدن، شکل هر ذره روی نمودار نمایش داده شده است.

که در آن اغلب ذرات در راستای محور z قرار دارند اما در $\eta = 0.70$ علاوه بر ذرات استوانه‌ای ذرات مکعب مستطیل هم در فاز هوموتروپیک می‌باشند که از شکل‌های 4(ج،د) کاملاً واضح است.

در شکل 4(الف،ب) نمودار چگالی این ذرات را در $\eta = 0.55$ نمایش داده شده‌اند. همان‌گونه که از این شکل‌ها پیداست علی‌رغم اینکه هنوز ذرات مکعب مستطیل در فاز نماتیک پلنار می‌باشند اما فاز ذرات استوانه‌ای تغییر یافته و تبدیل به فاز هوموتروپیک شده



شکل 4. نمودار چگالی ذرات بین دیواره‌ها با فاصله $H/D = 4$ و $L/D = 3.5$ در η های متفاوت. (الف و ب) $\eta = 0.55$ ، (ج و د) $\eta = 0.70$. برای مشخص شدن، شکل هر ذره روی نمودار نمایش داده شده است.



شکل 5. نمودار فازی ذرات استوانه‌ای (نمودارهای نقطه چین و به رنگ قرمز) و ذرات مکعب مستطیل (نمودارهای پر و به رنگ آبی) در صفحه چگالی بر حسب L/D .

شکل 5 نمودار فازی ذرات استوانه‌ای (نمودارهای نقطه چین و به رنگ قرمز) و ذرات مکعب مستطیل (نمودارهای پر و به رنگ آبی) در صفحه چگالی برحسب L/D را نشان می‌دهد. خطوط دارای شیب منفی نشان دهنده گذار فاز تک محوره سه لایه (3LUB) به دو محوره سه لایه (3LBP) می‌باشند که با کاهش نسبت L/D در چگالی‌های بالاتر رخ می‌دهد که دلیل آن کاهش مساحت ممنوعه با نظم پلنار است. همان‌طور که از شکل پیداست این نوع گذار فاز پیوسته می‌باشد و برای ذرات استوانه‌ای شکل در چگالی‌های پایین‌تر نسبت به ذرات مکعب مستطیل رخ می‌دهد که علت این امر به تفاوت شکل هندسی و اختلاف در سطح و حجم ممنوعه به واسطه شکل هندسی است. در این شکل، چگالی‌های بالاتر از $\eta = 0.75$ نمایش داده نشده‌اند چرا که محاسبات نشان می‌دهند در چگالی‌های بالاتر عملاً سامانه تبدیل به جامد می‌شود که البته نظریه انراگر و پارسونز-لی قادر به پیش‌بینی فاز جامد نمی‌باشد [9].

منحنی نقطه چین قرمز رنگ و هاشورزده به صورت مربعی نمودار گذار فاز پلنار به هومئوتروپیک ذرات استوانه‌ای و منحنی پر آبی رنگ و هاشورزده با خطوط افقی نمودار گذار فاز پلنار به هومئوتروپیک ذرات مکعب مستطیل است. همان‌طور که از این منحنی‌ها پیداست این نوع گذار فاز بر خلاف گذار فاز تک محوره-دومحوره گذار فازی ناپیوسته یا نوع اول می‌باشد که از ناحیه هم‌زیستی این فازها پیداست. این نوع گذار فاز برای هر دو نوع ذره در یک L/D بحرانی خاتمه می‌یابد که برای ذرات مکعب مستطیل حدود $L/D = 3.02$ و برای ذرات استوانه‌ای

$L/D = 2.37$ می‌باشد. علت رخداد این نوع گذار فاز در چگالی‌های پایین‌تر در استوانه‌ها نسبت به ذرات مکعب مستطیل بزرگ بودن مساحت ممنوعه و در نتیجه جمله آخر در رابطه انرژی (معادله 2) می‌باشد چرا که همیشه جمله $\sum_{i=x,y,z} \int dz \rho_i(z) [\ln \rho_i(z) - 1]$ تمایل به بی‌نظمی سامانه دارد در حالی که جمله آخر این معادله تمایل به نظم‌پذیری بیشتر سامانه دارد. بنابراین بزرگتر بودن جمله آخر در مقایسه با جمله $\sum_{i=x,y,z} \int dz \rho_i(z) [\ln \rho_i(z) - 1]$ منجر به رخداد فازهای جدید در چگالی‌های پایین‌تر می‌گردد. علت گسترده‌تر بودن ناحیه هم‌زیستی در ذرات استوانه‌ای هم به شکل‌گیری فازهای جدید در چگالی‌های پایین‌تر مربوط می‌شود که البته چون برای تشکیل فاز هومئوتروپیک، رسیدن به یک چگالی خاص لازم است و نیاز به کاهش حجم در اختیار ذرات است، این دو هم‌زمان منجر به شکل‌گیری ناحیه هم‌زیستی بزرگ در ذرات استوانه‌ای می‌گردند. اما از آنجا که شکل‌گیری ناحیه هم‌زیستی در ذرات مکعب مستطیل در چگالی‌های بالا رخ می‌دهد ناحیه هم‌زیستی مربوط به آنها باریک‌تر است. همین رخداد گذار فاز پلنار-هومئوتروپیک در چگالی‌های پایین‌تر و ناحیه وسیع‌تر هم‌زیستی برای ذرات استوانه‌ای دلیل گسترده شدن این فاز تا L/D های کوچکتر در مقایسه با ذرات مکعب مستطیل است. همان‌گونه که از این نمودارها واضح است برای ذراتی که بزرگی L/D آنها به بزرگی فاصله صفحات نزدیک است این گذار فاز در چگالی‌های بالاتر رخ می‌دهد که علت آن کاهش آنتروپی انتقالی در طول محور z در فاز هومئوتروپیک وقتی که

شکل 5 نمودار فازی ذرات استوانه‌ای (نمودارهای نقطه چین و به رنگ قرمز) و ذرات مکعب مستطیل (نمودارهای پر و به رنگ آبی) در صفحه چگالی برحسب L/D را نشان می‌دهد. خطوط دارای شیب منفی نشان دهنده گذار فاز تک محوره سه لایه (3LUB) به دو محوره سه لایه (3LBP) می‌باشند که با کاهش نسبت L/D در چگالی‌های بالاتر رخ می‌دهد که دلیل آن کاهش مساحت ممنوعه با نظم پلنار است. همان‌طور که از شکل پیداست این نوع گذار فاز پیوسته می‌باشد و برای ذرات استوانه‌ای شکل در چگالی‌های پایین‌تر نسبت به ذرات مکعب مستطیل رخ می‌دهد که علت این امر به تفاوت شکل هندسی و اختلاف در سطح و حجم ممنوعه به واسطه شکل هندسی است. در این شکل، چگالی‌های بالاتر از $\eta = 0.75$ نمایش داده نشده‌اند چرا که محاسبات نشان می‌دهند در چگالی‌های بالاتر عملاً سامانه تبدیل به جامد می‌شود که البته نظریه انراگر و پارسونز-لی قادر به پیش‌بینی فاز جامد نمی‌باشد [9].

منحنی نقطه چین قرمز رنگ و هاشورزده به صورت مربعی نمودار گذار فاز پلنار به هومئوتروپیک ذرات استوانه‌ای و منحنی پر آبی رنگ و هاشورزده با خطوط افقی نمودار گذار فاز پلنار به هومئوتروپیک ذرات مکعب مستطیل است. همان‌طور که از این منحنی‌ها پیداست این نوع گذار فاز بر خلاف گذار فاز تک محوره-دومحوره گذار فازی ناپیوسته یا نوع اول می‌باشد که از ناحیه هم‌زیستی این فازها پیداست. این نوع گذار فاز برای هر دو نوع ذره در یک L/D بحرانی خاتمه می‌یابد که برای ذرات مکعب مستطیل حدود $L/D = 3.02$ و برای ذرات استوانه‌ای

$(H/D) \rightarrow (L/D)$ میل می‌کند است. هر چند توضیح علت رخداد این گونه گذار فاز در چگالی‌های بالاتر برای L/D های کوچک‌تر (هنگامی که L/D برای ذرات مکعب مستطیل به 3 نزدیک می‌شود و برای ذرات استوانه‌ای $L/D \rightarrow 2.37$ میل می‌کند) سخت‌تر است چرا که آنتروپی انتقالی هم اکنون بزرگتر می‌باشد پس بنابراین به احتمال زیاد حجم ممنوعه عامل اصلی در این پدیده است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از نظریه پارسونز-لی و تقریب زوانزیگ فازهای متفاوت ذرات استوانه‌ای و میله‌های مکعب مستطیل محدود بین دو دیواره موازی سخت مورد بررسی قرار گرفت. هدف بررسی تأثیر سطح مقطع و شکل هندسی ذرات در گذار پلنار به هومئوتروپیک و گذار تک محوره به دو محوره بود. نمودارهای چگالی این دو سامانه در چگالی‌های مختلف بررسی گردید که نتایج نشان دادند که سیال تبدیل به لایه‌هایی که در آن لایه‌ها ذرات موازی صفحات می‌باشند می‌شود اما به دلیل جذب کمتر دیواره روی ذرات مکعب مستطیل تعداد ذرات موجود در لایه میانی ذرات مکعب مستطیل بیشتر است اما در استوانه‌ها لایه میانی سهم کمتری نسبت به لایه‌های نزدیک دو دیواره دارد. جذب بیشتر دیواره‌ها روی ذرات استوانه‌ای خود منجر به شکل‌گیری سریع‌تر (در چگالی‌های پایین‌تر) فاز نماتیک برای این ذرات در مقایسه با ذرات مکعب مستطیل خواهد شد و بنابراین شکل‌گیری فاز دو محوره و گذار فاز دو محوره نماتیک به هومئوتروپیک نیز سریع‌تر رخ می‌دهد. از طرفی نتایج

حاصل از بررسی نمودار گذار فاز بیانگر وجود گذار فاز ناپیوسته پلنار سه لایه به هومئوتروپیک است. همان‌طور که از شکل 3 مشخص است سامانه در $\eta = 0.35$ به سیالی با سه لایه پلنار تبدیل می‌شود. طبیعتاً تعداد لایه‌های پلنار برای فاصله صفحات $H/D = 4$ نمی‌تواند بیشتر از سه لایه نیز باشد. شبیه‌سازی‌های انجام شده نشان می‌دهند که لایه‌ای شدن به واسطه افزایش چگالی در سامانه رخ می‌دهد [28]. اگرچه شبیه‌سازی‌های دیگری بر روی ذرات بیضی‌گون و شبه‌استوانه‌ای نیز شکل‌گیری فازهای نماتیک و ساختارهای لایه‌ای برای ذرات محدود بین دو دیواره را تأیید می‌کنند [18,29]. این مطالعات همچنین نشان می‌دهند که حتی وقتی اندازه ذرات آن قدر کوچک است که در حالت انبوه فازهای نماتیک را بروز نمی‌دهند ($L/D < 3$) در حالت محدود شده با دو دیواره به گونه‌ای که H/D در حد و اندازه خود ذرات می‌باشد فازهای ذکر شده ظاهر می‌گردند.

گذار فاز پلنار-هومئوتروپیک برای هر دو نوع ذره در یک L/D بحرانی خاتمه می‌یابد که برای ذرات مکعب مستطیل در L/D های بزرگتر نسبت به ذرات استوانه‌ای رخ می‌دهد. علت رخداد این نوع گذار فاز در چگالی‌های پایین‌تر در استوانه‌ها نسبت به ذرات مکعب مستطیل بزرگ بودن مساحت ممنوعه این نوع ذرات است که همین امر علت گسترده‌تر بودن ناحیه هم‌زیستی در ذرات استوانه‌ای نیز می‌باشد. این نوع گذار فاز در ذراتی با برهم‌کنش گوسی و دیواره‌های قابل نفوذ و همچنین حلقه‌های پلیمری سخت و دیواره‌های غیرقابل نفوذ نیز دیده شده است [30,31]. گذار فاز مشاهده شده بعدی گذار فاز پیوسته تک

[6] A.B.G.M. Leferink op Reininka, E. van den Pol et al., Phase behaviour of lyotropic liquid crystals in external fields and confinement, *The European Physical Journal: Special Topics* **222** (2013) 3053-3070.

[10.1140/epjst/e2013-02075-x](https://doi.org/10.1140/epjst/e2013-02075-x)

[7] R. Aliabadi, M. Moradi, S. Varga, Orientational ordering of confined hard rods: the effect of shape anisotropy on surface ordering and capillary nematization, *Physical Review E* **92** (2015) 032503-032525.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.032503>

[8] G.J. Vroege, H.N.W. Lekkerkerker, Phase transition in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals, *Reports on Progress in Physics* **55** (1992) 1241-1257.

<https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/8/0033>

[9] R. Aliabadi, P. Gurin, E. Velasco, S. Varga, Ordering transitions of weakly anisotropic hard rods in narrow slit-like pores, *Physical Review E* **97** (2017) 01273-01293.

[10.1103/PhysRevE.97.012703](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.012703)

[10] R. Aliabadi, M. Moradi, S. Varga, Tracking three-phase coexistences in binary mixtures of hard plates and spheres, *The Journal of Chemical Physics* **144** (2016) 074902-074923.

<https://doi.org/10.1063/1.4941981>

[11] P.G. Bolhuis, A. Stroobants, D. Frenkel et al., Numerical study of the phase behavior of rod-like colloids with attractive interaction, *The Journal of Chemical Physics* **107** (1997) 1551-1563.

<https://doi.org/10.1063/1.474508>

[12] M. Moradi, G. Rickayzen, The structure of a hard sphere fluid mixture confined to a slit, *Molecular Physics* **66** (1989) 143-162.

<https://doi.org/10.1080/00268978900100081>

محوره به دو محوره است که با کاهش نسبت L/D در چگالی‌های بالاتر رخ می‌دهد که علت آن کاهش مساحت ممنوعه با نظم پلنار است. این نوع گذار نیز برای ذرات استوانه‌ای شکل در چگالی‌های پایین‌تر نسبت به ذرات مکعب مستطیل رخ می‌دهد.

سپاس‌گزاری

این تحقیق توسط دانشگاه شهید چمران اهواز ایران [SCU.SP99.490] پشتیبانی شد.

مرجع‌ها

[1] L. Mederos, E. Velasco, Y. Martínez-Ratón, Hard-body models of bulk liquid crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26** (2014) 463101-463151. [10.1088/0953-8984/26/46/463101](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/46/463101)

[2] S. Chandrasekhar, *Liquid crystals (Second Edition)*, Cambridge University Press, (1992). <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/13583149308628627>

[3] F.C. Bawden, N.W. Pirie, J.D. Bernal, I. Fankuchen. Liquid crystalline substances from virus-infected plants, *Nature* **138** (1936) 3503-3520. [10.1038/1381051a0](https://doi.org/10.1038/1381051a0)

[4] L. Onsager, The effects of shape on the interaction of colloidal particles, *Annals of the New York Academy of Science* **51** (1949) 627-660. [10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x](https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x)

[5] H.H. Wensink, H. Löwen, M. Marechal et al., Differently shaped hard body colloids in confinement: From passive to active particles, *The European Physical Journal: Special Topics* **222** (2013) 3023-3038. [10.1140/epjst/e2013-02073-0](https://doi.org/10.1140/epjst/e2013-02073-0)

- [20] R.J. Bushby, O.R. Lozman, Discotic liquid crystals on 25 years, *Current opinion in colloids and interface science* **7** (2002) 343-357.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2011.603262>
- [21] D. Heras, E. Velasco, L. Mederos, Capillary smectization and layering in a confined liquid crystal, *Physical Review Letters* **94** (2005) 017801-017805.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.017801>
- [22] H. Salehi, S. Mizani, R. Aliabadi, S. Varga, Biaxial layering transition of hard rod-like particles in narrow slit-like pores, *Physical Review E* **98** (2018) 032703-032718.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.032703>
- [23] Y. Galerne, L. Liebert, Anti ferroelectric chiral smectic-O* liquid crystal, *Physical Review Letters* **66** (1991) 2891-2909.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2891>
- [24] J.D. Parsons, Nematic ordering in a system of rods, *Physical Review A* **19** (1979) 1225-1240.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.19.1225>
- [25] S. Lee, A numerical investigation of nematic ordering based on a simple hard-rod model, *The Journal of Chemical Physics* **87** (1987) 4972-4985.
<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.452811>
- [26] Y. Martinez-Raton, S. Varga, E. Velasco, Biaxial nematic phases in fluids of hard board-like particles, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011)
- [13] M. Moradi, R.J. Wheatley, A. Avazpour, Density functional theory of liquid crystals and surface anchoring, *Physical Review E* **72** (2005) 061706-061720.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.061706>
- [14] A. Malijevsky, S. Varga, Phase behaviour of parallel hard rods in confinement: an Onsager theory study, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22** (2010) 175002-175015.
[10.1088/0953-8984/22/17/175002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/17/175002)
- [15] P. Sheng, Phase transition in surface-aligned nematic films, *Physical Review Letters* **37** (1976) 1059-1063.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.37.1059>
- [16] D. de las Heras, E. Velasco, L Mederos, Capillary effects in a confined smectic phase of hard spherocylinders: Influence of particle elongation, *Physical Review E* **74** (2006) 011709-011721.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.011709>
- [17] P.I.C. Teixeira, T.J. Sluckin, Microscopic theory of anchoring transitions at the surfaces of pure liquid crystals and their mixtures. I. The Fowler approximation, *The Journal of Chemical Physics* **97** (1992) 1498-1510.
<https://doi.org/10.1063/1.463226>
- [18] M.A. Semiromi, A. Avazpour, Computer simulation of confined prolate hard spherocylinder liquids between hard walls, *Liquid Crystal* **45** (2018) 262-269.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2017.1318185>
- [19] P. Poier, S.A. Egorov, C.N. Likos, R Blaak, Concentration-induced planar-to-homeotropic anchoring transition of stiff ring polymers on hard walls, *Soft Matter* **12** (2016) 7983-8000.
[10.1039/c6sm01453d](https://doi.org/10.1039/c6sm01453d)

molecules confined in slit pores, *The Journal of Chemical Physics* **120** (2004) 5322-5327.

[10.1063/1.1647517](https://doi.org/10.1063/1.1647517)

[30] F. Barmes, D.J. Cleaver, Computer simulation of a liquid-crystal anchoring transition, *Physical Review E* **69** (2004) 061705-061717.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.061705>

[31] P. Poier, S.A. Egorov, C.N. Likos, R. Blaak, Concentration-induced planar-to-homeotropic anchoring transition of stiff ring polymers on hard walls, *Soft Matter* **12** (2016) 7983-7994.

<http://dx.doi.org/10.1039/C6SM01453D>

13247-13265.

<http://dx.doi.org/10.1039/C1CP20698B>

[27] M. Gonzalez-Pinto, Y. Martínez-Ratón, E. Velasco, Liquid-crystal patterns of rectangular particles in a square nanocavity, *Physical Review E* **88** (2013) 032506-032537.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.032506>

[28] G. Bautista-Carbajal, P. Gurin, S. Varga, and G. Odriozola, Phase diagram of hard squares in slit confinement, *Scientific Reports* **8** (2018) 8886-8899.

[10.1038/s41598-018-26922-3](https://doi.org/10.1038/s41598-018-26922-3)

[29] X. Zhou, H. Chen, M. Iwamoto, Orientational orders of small anisotropic