Isotropic - Nematic

Mean field theory

مجموعه‌ای از N مولکول که همسانگرد میله‌ای شکل، گذار فاز مرتبه اول در دمای T_c از فاز همسانگرد به فاز نماتیک نشان می‌دهند. نظریه میدان متوسط مایر-ساپه (Maier-Saupe) (~1960) ساده‌ترین مدلی است که می‌تواند این گذار فاز را توصیف کند. ابتدا پارامتر نظم نماتیک را تعریف کرده و سپس خلاصه نظریه مایر-ساپه ارائه می‌شود.

پارامتر نظم: جهت‌گیری هر مولکول با بردار یکه $\hat{u}$ مشخص می‌شود. از آنجایی که میله‌های مولکول‌ها راستای مرجحی ندارند، در فاز نماتیک $\langle \hat{u} \rangle$ همچنان صفر است. پس پارامتر نظم را با توان دوم u_α (مولفه‌های بردار یکه $\hat{u}$) می‌سازیم:

$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) \right\rangle .$$

$\mathrm{tr}\,\bar{\bar{Q}} = 0$ برای این انتخاب شده است که به فاز همسانگرد عدد صفر نسبت داده شود.

در فاز نماتیک که همچنان نظم ایجاد شده است برخی مولفه‌های $Q_{\alpha\beta}$ همچنان غیرصفر هستند. چون $\bar{\bar{Q}}$ حقیقی و متقارن است ماتریس آن را (در فاز منظم) قطری کنیم. چون $\mathrm{tr}\,\bar{\bar{Q}} = 0$ پس مجموع ویژه مقادیر صفر می‌شود. در نتیجه در فاز منظم و در حالت کلی (در دستگاه مختصاتی) که $\bar{\bar{Q}}$ قطری است ماتریس با ۲ عدد مستقل مشخص می‌شود. اگر میله‌های مولکول‌ها نسبت به راستای اصلی‌شان تقارن چرخشی هم داشته باشند، این تقارن اضافی یکی از اعداد مستقل را کمتر می‌کند.

در نتیجه برای مولکول‌های میله‌ای شکل متقارن به صورت  پارامتر نظم ماتریس با یک عدد مشخص می‌شود که آن را با S نشان می‌دهیم. برای مولکول‌های میله‌ای شکل نامتقارن  به دو عدد احتیاج خواهیم داشت. پس برای مولکول‌های کاملاً متقارن میله‌ای شکل، اگر راستایی که $\bar{\bar{Q}}$ را قطری می‌کند را $\hat{n}$ نشان دهیم، خواهیم داشت

$$Q_{\alpha\beta} = S\left(n_\alpha n_\beta - \tfrac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right)$$

s پارامتر نظم اسکالر ما را توصیف کرده است. برای $s=0$ فاز بی‌نظم، و $s=1$ بیشترین نظم در راستای $\hat{n}$ را داریم.

$$Q_{\alpha\beta} = \langle u_\alpha u_\beta - \tfrac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \rangle = s\left(n_\alpha n_\beta - \tfrac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right)$$

$$\rightarrow \boxed{s = \frac{3}{2}\left\langle (\hat{n}\cdot\hat{u})(\hat{n}\cdot\hat{u}) - \frac{1}{3} \right\rangle}$$

← نشان داد اگر بردار نظم را در راستای $\hat{z}$ داشته باشیم:

$$s = \frac{3}{2}\left\langle u_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle$$

چون راستاهای x و y در این مورد همانند اند:

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \frac{1}{2}\langle 1 - u_z^2 \rangle$$

$$\begin{cases} \langle u_x^2 \rangle = \dfrac{1-s}{3} \\ \langle u_y^2 \rangle = \dfrac{1-s}{3} \\ \langle u_z^2 \rangle = \dfrac{2s+1}{3} \end{cases}$$

برای انجام متوسط‌گیری‌های بالا فرض می‌شود که تابع توزیع جهت‌گیری مولکول‌ها یعنی $\psi(\hat{u})$ در دسترس است.

$$\int d\hat{u}\, \psi(u) = \int_{-1}^{1} d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, \psi(\theta,\varphi) = 1.$$

$$\langle \cdots \rangle = \int d\hat{u} \cdots \psi(\hat{u})$$

□ ساده‌ترین مدل برهمکنش:

به دو مولکول همسایه نزدیک که جهت‌گیری‌های $\hat{u}$ و $\hat{u}'$ دارند برهمکنش به صورت

$$W = -U_1(\hat{u}\cdot\hat{u}')^2$$

نسبت می‌دهیم. این برهمکنش تمایل به هم‌راستا کردن همسایه‌های نزدیک دارد.

□ انرژی آزاد مجموعه N مولکولی با داشتن تابع توزیع بصورت زیر می‌گردد:

$$\underline{3U_1 = U}$$

$$F = E - TS = 3\frac{N}{2}(-U_1)\langle u\cdot u'\rangle + Nk_BT\langle \ln\psi\rangle$$

$$F/N = -\frac{1}{2}U\int du\int du'\ \psi(u)\psi(u')(\hat{u}\cdot\hat{u}')^2 + k_BT\int du\,\psi(u)\ln\psi - \lambda\int du\,\psi$$

که λ ضریب لاگرانژی است که قید بهنجارش را اعمال می‌کند. حالت تعادل با $\delta F = 0$ بدست می‌آید:

$$\boxed{\underset{\text{تعادلی}}{\psi(u)} = \psi_{mf} = C\exp\left[+\beta U\int d\hat{u}'\,\psi_{mf}(u')(u\cdot u')^2\right]}$$

این معادله‌ای است که ψ_{mf} یعنی تابع توزیع تعادلی بصورت غیرخطی در آن ظاهر شده است و تنها با حل این معادله است که $\psi_{mf}(\hat{u})$ بدست آید. اگر فرض کنیم نظم در راستای $\hat{z}$ و با قدرت S ایجاد شده باشد، داریم:

$$\int du'\,\psi(u')(u\cdot u')^2 = \langle (u\cdot u')^2\rangle = u_x^2\langle u_x'^2\rangle + u_y^2\langle u_y'^2\rangle + u_z^2\langle u_z'^2\rangle$$
$$= S\,u_z^2 + (\text{جملات ثابت}).$$

$$\rightarrow \psi(u_z) = c\exp(+\beta s u_z^2) \quad ; \quad C = 1\Big/\int_0^1 du_z \exp(+\beta s u_z^2)$$

در نتیجه:

$$\langle u_z^2\rangle = \frac{2S+1}{3} = \left[\int du_z\ u_z^2\, e^{+\beta s u_z^2}\right]\Big/\left[\int du_z\, e^{+\beta s u_z^2}\right]$$

$$\rightarrow \boxed{S = \frac{\int_0^1 dt\left(\frac{3}{2}t^2 - \frac{1}{2}\right)e^{xt^2}}{\int_0^1 dt\, e^{xt^2}} = \frac{kT}{U}x \qquad x := \beta U S}$$

$$\rightarrow f(x) = \frac{kT}{U}x$$

این معادله غیرخطی قادر است مقدار پارامتر نظم را در دماهای مختلف بدهد.

$$x = x(T) \longrightarrow S = S(T)$$

حل گرافیکی: تابع $f(x)$ را با تابع $\frac{kT}{U}x$ تلاقی دهیم. واضح است که جواب‌ها به مقدار $\frac{kT}{U}$ وابسته اند.

خلاصه از نتیجه دست آمده لیگذر افتگی تلاقی او با F به صورت زیر بیان می‌شود: ~~تعداد~~ تعداد تلاقی حاصل با کمینه برابر با F

T

$S=0$ یک تلاقی | $S=0$ واقعی Min

T_{c_1}

$S=0$ واقعی Min
$S=S_1$ سرشیب (موضعی) Min

دو تلاقی در $S=0$
$S=S_1>0$

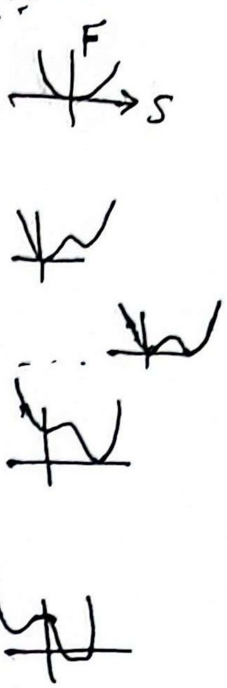
T_c

$S=0$ سرشیب Min
$S=S_1>0$ واقعی Min

T_{c_2}

$S=0$ Max
$S=S_1$ واقعی Min
$S=S_2<0$ سرشیب Min

سه تلاقی در $S=0$
$S=S_1>0$
$S=S_2<0$



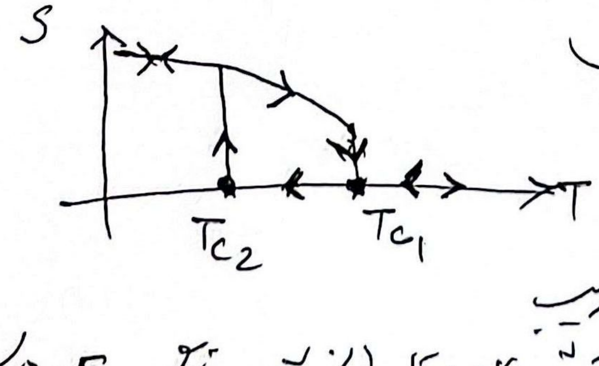
بنابراین با کاهش دما برای $T>T_{c_1}$ یک تلاقی برای $T_{c_2}<T<T_{c_1}$ ، ۲ تلاقی و برای $T<T_{c_2}$ سه جواب برای x (یا در واقع برای S) داریم.

$T=T_c$ جایی می‌شود که دو جواب در $S=0$ و $S=S_1$ هر دو مینیمم انرژی دارا و دارای عمق برابر می‌شوند.

اگر فرآیند کاهش دما آهسته صورت گیرد، سیستم می‌تواند تا دمای T_{c_2} هم چنان بصورت شبه پایدار پیرفاز همسانگرد $S=0$ بماند و در $T=T_{c_2}$ به یکباره وارد فاز نماتیک $S=S_1\neq0$ می‌شود.

اگر فرآیند افزایش دما بصورت بسیار آهسته صورت گیرد، تا دمای $T=T_{c_1}$ سیستم می‌تواند بصورت شبه پایدار در فاز نماتیک $S\neq0$ بماند و در $T=T_{c_1}$ به یکباره به فاز همسانگرد $S=0$ وارد گردد.

هیسترسیس هم از مشخصه‌های اصلی گذار فازهای مرتبه اول است.



* نحوه محاسبه انرژی آزاد بر حسب S
انرژی آزاد را بسط داده که در فصل چهارم شرح داده است.
تابعی از تابع توزیع است از آنجایی که تابع توزیع ترتیب میدان متوسط به صورت تابعی از پارامتر نظم به دست آمده است با قرار دادن آن در تابع F و محاسبه انتگرال‌ها محاسبه $F=F(S,T)$ بدست می‌آید.

II نظریه‌ی لانداو-دوژن

هر چند با روش قبلی قاعدتاً می‌توانستیم انرژی آزاد را بدست آوریم ولی محاسبات کمی پیچیده‌تر است. مستقیماً می‌توانیم با ایده‌ی لانداو به انرژی آزاد فکر کنیم. نزدیک نقطه‌ی گذار جایی که نظم مقدار کمی دارد قاعدتاً می‌توانیم انرژی آزاد را برحسب پارامتر نظم $Q_{\alpha\beta}$ بسط دهیم. اسکالرها در مورد $tr\, Q_{\alpha\beta}$ ، $tr\, Q_{\alpha\beta}^2$ و $tr\, Q_{\alpha\beta}^3$ و ... هستند:

$$Q_{\alpha\beta} = S\left(n_\alpha n_\beta - \tfrac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right)$$

$$tr\, Q = 0 \; ; \; tr\, Q^2 = \frac{2}{3} S^2 \; ; \; tr\, Q^3 = \frac{2}{9} S^3 \; , \; tr\, Q^4 = \frac{2}{3} S^4 \; , \dots$$

$$\rightarrow f = F/V = \frac{1}{2} r S^2 - w S^3 + u S^4 + \dots$$

r ، w و u ضرائب بسط پدیده‌شناختی لانداو-دوژن هستند.

به سهولت دیده می‌شود که اگر فرض کنیم ضریب r در یک دمای T_c تغییر علامت می‌دهد به صورت $r = a(T-T_c)$ و ضرائب w ، u را ثابت بگیریم می‌توانیم وجود گذار مرتبه‌ی اول را توصیف کنیم.

$$\begin{cases} T_{c_1} - T_c = \dfrac{w^2}{16au} > 0 \\ T_c - T_{c_2} = \dfrac{w^2}{2au} > 0 \end{cases}$$