



## مطالعه گذار فاز حالت همسانگرد-نماتیک تک لایه‌ای محدود شده متشکل از ذرات استوانه‌ای شکل با استفاده از نظریه‌های انزاگر و پارسونز-لی

روح الله علی‌آبادی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان

پست الکترونیکی: r.aliabadi@sirjantech.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۰۷؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۰۹/۱۱)

### چکیده

در این مقاله، انتقال فاز حالت همسانگرد (منظور از حالت همسانگرد، فازی است که تعداد ذرات در جهت  $x$  و  $y$  با هم برابرند) به نماتیک استوانه‌های سخت محدود شده بین دو دیواره سخت، برای حالتی که فاصله بین دیواره‌ها کمتر از طول ذرات است، با استفاده از نظریه‌های انزاگر و پارسونز-لی و به کاربردن تقریب زوانزیگ مطالعه شد. نتایج به دست آمده تفاوت در پیش‌بینی انتقال فاز همسانگرد-نماتیک سامانه‌های مورد مطالعه توسط این دو نظریه را نشان می‌دهند. نتایج نظریه انزاگر با مطالعات قبلی مطابقت دارند، اما نظریه پارسونز-لی رفتار کاملاً متفاوتی را پیش‌بینی می‌کند. در مقایسه با نتایج مقالات دیگر، نتایج ما در چگالی‌های بالاتری رخ می‌دهد که به دلیل استفاده از تقریب زوانزیگ است. از آنجایی که مدل انزاگر برای ذرات بسیار کشیده دقیق است، انتظار می‌رود که این دو نظریه پاسخ دقیق‌تر و مشابه‌تری را برای استوانه‌های بلندتر ارائه دهند که در مطالعه انجام شده چنین حالتی دیده شد. بنابراین نظریه انزاگر در موارد تحت مطالعه نتایج مناسب‌تری ارائه می‌دهد. لازم به ذکر است که آنچه می‌تواند قضاوت دقیق‌تری در مورد این نتایج بدهد، شبیه‌سازی یک سامانه مشابه از استوانه‌های محدود در فضایی شبه دو بعدی است. با توجه به بررسی مقالات، نظریه پارسونز-لی نتایج بسیار خوبی برای سامانه‌های سه بعدی، جایی که دست کم دو لایه از ذرات می‌توانند در منافذ تشکیل شوند، ارائه کرده است، با این حال، برای تک لایه استوانه‌های سخت محدود نتایج درستی پیش‌بینی نمی‌کند. بنابراین برای چنین سامانه‌هایی لازم است ضریب پارسونز-لی برای ارائه نتایج قابل اعتماد اصلاح شود. در گذشته این ضریب برای سامانه‌های سه بعدی محاسبه شده است که در آنها شکل هندسی ذرات به کره‌هایی با همان حجم نگاشت می‌شود. از آنجایی که تصویر یک استوانه در دو بعد یک مستطیل است و مستطیل‌های سخت باید به قرص‌های سخت نگاشت شوند، لازم است این ضریب و معادله کارناهان-استارلینگ برای قرص‌ها در سامانه‌های دو بعدی و شبه دو بعدی محاسبه شوند.

واژه‌های کلیدی: سامانه کوانتومی باز، نگاشت کاملاً مثبت، حالت مارکوف

### ۱. مقدمه

برانگیز است [۱-۴]. اغلب در مطالعات نظری و شبیه‌سازی این سامانه‌ها، مولکول‌ها با اشکال هندسی ساده‌ای تقریب زده می‌شوند. چند نمونه از آنها که بیشتر در بررسی‌ها استفاده شده‌اند به قرار زیر هستند: کره [۵ و ۶]، استوانه [۷ و ۸]، بیضی گون

با وجود مطالعات متعدد نظری، شبیه‌سازی و آزمایشگاهی بر روی سامانه‌های بلورمایع، درک نقش شکل هندسی ذرات، توزیع بار و سایر ویژگی‌های چنین سامانه‌هایی هنوز چالش

لایه‌های بسیار نازک مشاهده شده است [۲۸]. نظریه تابعی چگالی نیز پیش بینی نظم بلندبرد را دارد [۲]. علی‌رغم برخی مشکلات و عدم پیش بینی‌های مناسب به وسیله نظریه تابعی چگالی، این نظریه پیش‌بینی‌های بسیار مناسبی برای معادله حالت چنین سامانه‌هایی برای هر دو حالت همسانگرد<sup>۵</sup> و نماتیک داشته است [۱۶ و ۲۹]. در بسیاری از مقالات گذار فاز همسانگرد-نماتیک در سامانه‌های دو بعدی از مرتبه دوم گزارش شده است [۱۲]. ساخت سامانه‌ای کاملاً دو بعدی در آزمایشگاه‌ها بسیار دشوار است و اغلب آزمایش‌ها شبه دو بعدی هستند. بنابراین مفید خواهد بود که چنین سامانه‌هایی با روش‌های نظری و شبیه‌سازی مورد بررسی قرار گیرند.

در این مقاله نیز می‌خواهیم به بررسی نظری سامانه‌های شبه دو بعدی با به کار بردن دو نظریه انزاگر و پارسونز-لی<sup>۶</sup> و استفاده از تقریب زوانزیگ<sup>۷</sup> بپردازیم و پاسخ آنها را با نتایج گزارش شده در مقاله [۳۰] مقایسه کنیم. بر اساس مطالعات، تقریب زوانزیگ علی‌رغم سادگی، پیش‌بینی‌های مناسبی از رفتار فازی سامانه‌های بلورمابع برای ذرات متفاوت داشته است [۳۱-۳۳] هرچند به کارگیری نظریه تابعی چگالی با استفاده از این تقریب منجر به پیش‌بینی چگالی‌های گذار بالاتر می‌شود [۳۴].

## ۲. مدل نظری

ما نظم نماتیک میله‌های سخت استوانه‌ای شکل با ارتفاع  $L$  و قطر سطح مقطع  $D$  را که بین دو دیواره موازی سخت بدون ساختار و عمود بر محور  $z$  و با فاصله  $H$  از یکدیگر، محدود شده‌اند، مورد مطالعه قرار دادیم. مبدأ دستگاه دکارتی بر روی یکی از دیواره‌ها در نظر گرفته شده است. تمام برهمکنش‌ها از نوع دافعه سخت بوده و مولکول‌ها اجازه نفوذ به یکدیگر و دیواره‌ها را ندارند و نظم‌پذیری سامانه صرفاً براساس افزایش آنتروپی<sup>۸</sup> است. برای تعیین ساختارهای ممکن این استوانه‌های محدود شده، نظریه انزاگر و نظریه پارسونز-لی که شکل بهبود

[۹ و ۱۰]، قرص [۱۱ و ۱۲] و مکعب مستطیل [۱۳ و ۱۴]. از مطالعات این مدل‌ها، به خوبی مشخص شده است که شکل هندسی ناهمسانگرد ذرات عامل کلیدی در تشکیل فازهای بلورمابع مانند نماتیک<sup>۱</sup>، اسمکتیک<sup>۲</sup> و ستونی<sup>۳</sup> است [۱۵].

فقدان نظم مکانی و زاویه‌ای دوربرد باعث شده سامانه‌های دو بعدی از نظر علمی بسیار جالب باشند [۱۶]. علت مشاهده نظم کوتاه برد و شبه بلند برد به دلیل این واقعیت است که افت و خیزهایی با طول موج بلند، نظم زاویه‌ای و مکانی بلندبرد را از بین می‌برند. محدود کردن ذرات کلئیدی در یک فضای کوچک در ابعاد نانو می‌تواند به پایداری برخی فازها کمک بسیاری کند. این امر از شکل‌گیری رقابت بین برهمکنش ذرات سامانه و برهمکنش بین ذرات و دیواره‌ها نشأت می‌گیرد [۱۷] و باعث پایداری فازهایی می‌شود که در چگالی بالا شکل می‌گیرند [۷ و ۱۸]. بنابراین در سامانه‌های محدود شده به وسیله دیواره‌ها، علی‌رغم حضور افت و خیزهای ذکر شده، سامانه‌های دو بعدی و شبه دو بعدی رفتار فازی بسیار غنی‌تری نسبت به حالت کپه‌ای از خود نشان می‌دهند. از آن جمله می‌توان به گذار فازهای کسترلیتز-تولس<sup>۴</sup> و گذار فازهای نوع اول اشاره کرد [۱۹-۲۱]. این غنای فازی حتی در سامانه شبه دو بعدی نسبت به سامانه دو بعدی بیشتر هم خواهد بود؛ چراکه افت و خیزهایی در بعد سوم نیز می‌توانند رخ دهند [۲، ۲۲ و ۲۳].

نظم‌های زاویه‌ای و مکانی در ساخت ابزارهای نانو از جمله ترانزیستورهای نانو اهمیت فراوانی دارند. در این ابزارها ساخت یک تک لایه منظم و بسیار چگال با استفاده از نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها نیاز است [۲۴ و ۲۵]. در سامانه‌هایی که دما تأثیر بسزایی در تعیین فاز آنها دارد نمی‌توان حضور فاز نماتیک بلند برد دو بعدی را شاهد بود [۲]. برخی شبیه‌سازی‌ها نیز از عدم وجود نظم زاویه‌ای بلندبرد در سامانه‌های دو بعدی حکایت دارند [۲۶ و ۲۷]. البته شواهدی مبنی بر حضور فاز نماتیک بلندبرد در برخی باکتری‌های رشته‌ای شکل محدود شده به

۵. Isotropic

۶. Parsons-Lee

۷. Zwanzig

۸. Entropy-driven

۱. Nematic

۲. Smectic

۳. Columnar

۴. Kosterlitz-Thouless

بوده و  $\eta$  کسر به هم فشردگی است.  $A_{exc}^{ij}$  سطح گسترش یافته (ممنوعه) بین دو استوانه با جهت  $i$  و  $j$  در صفحه  $x-y$  است.

برهمکنش دیواره - استوانه برای این ذرات به شکل زیر است:

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

در رابطه (۱.ب)، کسر به هم فشردگی را می‌توان از چگالی‌ها از طریق رابطه زیر به دست آورد:

$$\eta = \frac{v_0}{V} \sum_{i=x,y} \int d\vec{r} \rho_i(\vec{r}) = \frac{v_0}{H} \left( \int_{D/2}^{H-D/2} \rho_x(z) dz + \int_{D/2}^{H-D/2} \rho_y(z) dz \right) \quad (3)$$

که در آن  $v_0 = \frac{\pi D^2 L}{4}$  حجم یک استوانه است و  $V = AH$  حجم سامانه را نشان می‌دهد که  $A$  مساحت دیواره‌های محدود کننده است.

سطوح ممنوعه بین دو ذره استوانه‌ای سخت برای همه حالت‌های ممکن جهت‌گیری در معادله (۱) در مرجع [۷] محاسبه شده‌اند.

$$A_{exc}^{xx}(z) = A_{exc}^{yy}(z) = rL\sqrt{D^2 - z^2} \quad \text{for } |z| \leq D, \quad (4. الف)$$

$$\begin{cases} A_{exc}^{xy}(z) = A_{exc}^{yx}(z) = rLD + L^2 + rDQ_1(z) + \\ r \int_{Q_1(z)}^{D/2} Y(x) dx \quad \text{for } |z| \leq D/2 \\ A_{exc}^{xy}(z) = A_{exc}^{yx}(z) = L^2 + rLQ_2(z) + \\ r \int_{Q_2(z)}^{D/2} Y(x) dx \quad \text{for } D/2 \leq |z| < D \end{cases} \quad (4. ب)$$

$$\text{که در رابطه (4) } Y(x) = \sqrt{\frac{D^2}{4} - \left( \sqrt{\frac{D^2}{4} - x^2} - |z| \right)^2}$$

$$Q_1(z) = \sqrt{\frac{D^2}{4} - z^2} \quad \text{و} \quad Q_2(z) = \sqrt{\frac{D^2}{4} - (|z| - D/2)^2}$$

هستند.

در حالت تعادل، انرژی‌های آزاد معادله (۱) باید با توجه به تمام مؤلفه‌های چگالی کمینه شوند تا چگالی‌های موضعی انزاگر و پارسونزلی تعیین شوند. معادلات جفت شده چگالی برای انزاگر و پارسونزلی از طریق مشتق تابعی از معادلات (۱.الف) و (۱.ب) به دست آمده‌اند:

یافته نظریه انزاگر است، به منظور مقایسه نتایج، مورد استفاده قرار گرفتند. اگرچه این دو نظریه تقریبی هستند، اما برای سامانه‌های شبه یک بعدی نتایج دقیقی نسبت به شبیه‌سازی‌های انجام شده، به دست می‌دهند [۳۵]. در این مطالعه از نظریه‌های ذکر شده برای پیش‌بینی گذار فاز همسانگرد-نماتیک برای سامانه‌ای شبه دوبعدی که در آن  $H < L$  بوده و در عین حال  $D < H < 2D$  استفاده می‌کنیم. به علاوه ما از تقریب جهت-گیری دو حالت برای محدود کردن جهت‌گیری زاویه‌ای محور طولی ذرات استفاده کردیم. در این تقریب که به تقریب زوانزیگ معروف است [۳۶] محورهای تقارن اصلی مولکول‌ها می‌توانند فقط در دو جهت دکارتی  $x$  و  $y$  قرار بگیرند.

از آنجایی که پتانسیل خارجی تنها تابعی از  $z$  است، و ما قصد نداریم ساختارهای بلوری درون صفحه را مطالعه کنیم می‌توان نتیجه گرفت مؤلفه‌های چگالی  $(\rho_i, i=x,y)$  فقط به فاصله عمودی  $(z)$  از دیوارها بستگی دارند. برای تعیین مؤلفه‌های تعادلی چگالی در سیالات ناهمگن، انرژی آزاد انزاگر  $(\Omega^O[\rho])$  و پارسونزلی  $(\Omega^{PL}[\rho])$  به شکل زیر، به عنوان معادلات اصلی استفاده می‌شوند. این انرژی‌های آزاد به ترتیب عبارتند از:

$$\frac{\beta \Omega^O[\rho]}{A} = \sum_{i=x,y} \int dz \rho_i(z) \ln \rho_i(z) - \rho_i(z) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=x,y} \int dz_i \rho_i(z_i) \int dz_j \rho_j(z_j) A_{exc}^{ij}(z_i - z_j) + \sum_{i=x,y} \int dz \rho_i(z) [\beta V_{ext}^i(z) - \beta \mu] \quad (1. الف)$$

$$\frac{\beta \Omega^{PL}[\rho]}{A} = \sum_{i=x,y} \int dz \rho_i(z) \left[ \ln \rho_i(z) - 1 + \beta V_{ext}^i(z) - \beta \mu \right] + \frac{1}{2} \frac{(1-r\eta)}{(1-\eta)^2} \sum_{i,j=x,y} \int dz_i \rho_i(z_i) \int dz_j \rho_j(z_j) A_{exc}^{ij}(z_i - z_j) \quad (1. ب)$$

که در آنها  $\beta V_{ext}^i(z)$  پتانسیل خارجی وارد بر ذره‌ای با جهت  $i$  را نشان می‌دهد و  $\mu$  نشان‌دهنده پتانسیل شیمیایی است. علاوه بر

این،  $\beta = \frac{1}{K_B T}$ ، به ضریب پارسونزلی معروف

$$\rho_x^{PL}(z) = \frac{H\eta \exp \left[ -\beta V_{ext}^x(z) - \frac{(1-r\eta)}{r} \sum_{i=x,y} \int dz_i A_{exc}^{ix}(z-z_i) \rho_i(z_i) \right]}{v_x \sum_{q=x,y} \int dz_i \exp \left[ -\beta V_{ext}^q(z_i) - \frac{(1-r\eta)}{r} \sum_{i=x,y} \int dz_r A_{exc}^{iq}(z_i-z_r) \rho_i(z_r) \right]} \quad (۶. الف)$$

$$\rho_y^{PL}(z) = \frac{H\eta \exp \left[ -\beta V_{ext}^y(z) - \frac{(1-r\eta)}{r} \sum_{i=x,y} \int dz_i A_{exc}^{iy}(z-z_i) \rho_i(z_i) \right]}{v_y \sum_{q=x,y} \int dz_i \exp \left[ -\beta V_{ext}^q(z_i) - \frac{(1-r\eta)}{r} \sum_{i=x,y} \int dz_r A_{exc}^{iq}(z_i-z_r) \rho_i(z_r) \right]} \quad (۶. ب)$$

$$\rho_x^O(z) = \exp \left[ \frac{\beta\mu - \beta V_{ext}^x(z) - \sum_{i,j=x,y} \int dz_i \rho_i(z_i)}{\int dz_r A_{exc}^{ij}(z_i-z_r) \rho_j(z_r)} \right] \quad (۵. الف)$$

$$\rho_y^O(z) = \exp \left[ \frac{\beta\mu - \beta V_{ext}^y(z) - \sum_{i,j=x,y} \int dz_i \rho_i(z_i)}{\int dz_r A_{exc}^{ij}(z_i-z_r) \rho_j(z_r)} \right] \quad (۵. ب)$$

$$\rho_x^{PL}(z) = \exp \left[ \frac{\beta\mu - \frac{v_x(\delta-r\eta)}{\lambda H(1-\eta)^r} \sum_{i,j=x,y} \int dz_i \rho_i(z_i) \int dz_r A_{exc}^{ij}(z_i-z_r) \rho_j(z_r)}{\rho_i(z_i) - \beta V_{ext}^x(z)} \right] \quad (۵. ج)$$

$$\times \exp \left[ -\frac{(1-r\eta)}{(1-\eta)^r} \sum_{i=x,y} \int dz_i A_{exc}^{iy}(z-z_i) \right]$$

$$\rho_y^{PL}(z) = \exp \left[ \frac{\beta\mu - \frac{v_y(\delta-r\eta)}{\lambda H(1-\eta)^r} \sum_{i,j=x,y} \int dz_i \rho_i(z_i) \int dz_r A_{exc}^{ij}(z_i-z_r) \rho_j(z_r)}{\rho_i(z_i) - \beta V_{ext}^y(z)} \right] \quad (۵. د)$$

$$\times \exp \left[ -\frac{(1-r\eta)}{(1-\eta)^r} \sum_{i=x,y} \int dz_i A_{exc}^{iy}(z-z_i) \right]$$

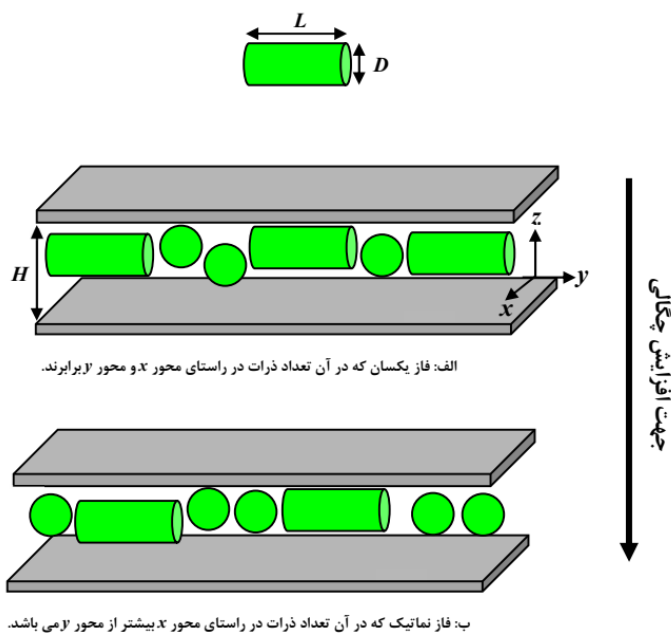
برای تعیین مقادیر مؤلفه‌های چگالی انزاگر در حالت تعادل، معادله‌های (۵. الف) و (۵. ب)، و برای تعیین مقادیر مؤلفه‌های چگالی پارسونز-لی در حالت تعادل، معادله‌های (۶. الف) و (۶. ب)، پس از گسسته کردن راستای  $z$  به فاصله‌های مساوی ( $\Delta z = H/m$ ,  $z_i = i\Delta z$ ,  $i = 0, \dots, m$ ) به صورت عددی با استفاده از روش تکرار پیکارد<sup>۱</sup> محاسبه شدند. در روش تکرار پیکارد از یک قانون ترکیب خطی استفاده شد که نتایج تکرارهای متوالی موفق را مخلوط می‌کند، یعنی رابطه

$$\frac{1}{1+m} \sum_{i=0}^m \sum_{k=x,y} \left| \rho_k^{l+1}(z_i) - \rho_k^l(z_i) \right| < 10^{-9}$$

کنترل همگرایی مراحل تکرار متوالی به کار می‌برد. در این معادله،  $l$  یک مرحله تکرار است که در آن همگرایی رخ می‌دهد. در محاسبات از  $\Delta z = 0.0005$  استفاده می‌شود. علاوه بر این، از روش دوزنقه‌ای برای محاسبه انتگرال‌ها استفاده می‌شود. هرزفلد و همکاران قابلیت اطمینان گسسته‌سازی و همگرایی

که در آنها  $\rho_x^{PL}(z)$  و  $\rho_y^{PL}(z)$  به ترتیب چگالی‌ها در جهت  $x$  و  $y$  ناشی از معادلات انرژی آزاد انزاگر و پارسونز-لی هستند. این معادلات خودسازگار باید به صورت عددی و با روش تکرار در مقادیر داده شده  $\frac{L}{D}$ ،  $H$  و  $\mu$  حل شوند. از آنجایی که ضریب جمله سوم در معادله (۱. ب) براساس  $\eta$  است به جای  $\beta\mu$  با  $\eta$  کار می‌کنیم اما در نهایت اعداد محاسبه شده، به منظور مقایسه نتایج به دست آمده با مراجع دیگر، بر حسب چگالی کل گزارش می‌شوند. معادلات مؤلفه‌های چگالی پارسونز-لی بر حسب  $\eta$  با جایگزینی معادلات (۵. ج) و (۵. د) در معادله (۳) تعیین می‌شوند.

۱. Picard's iteration method



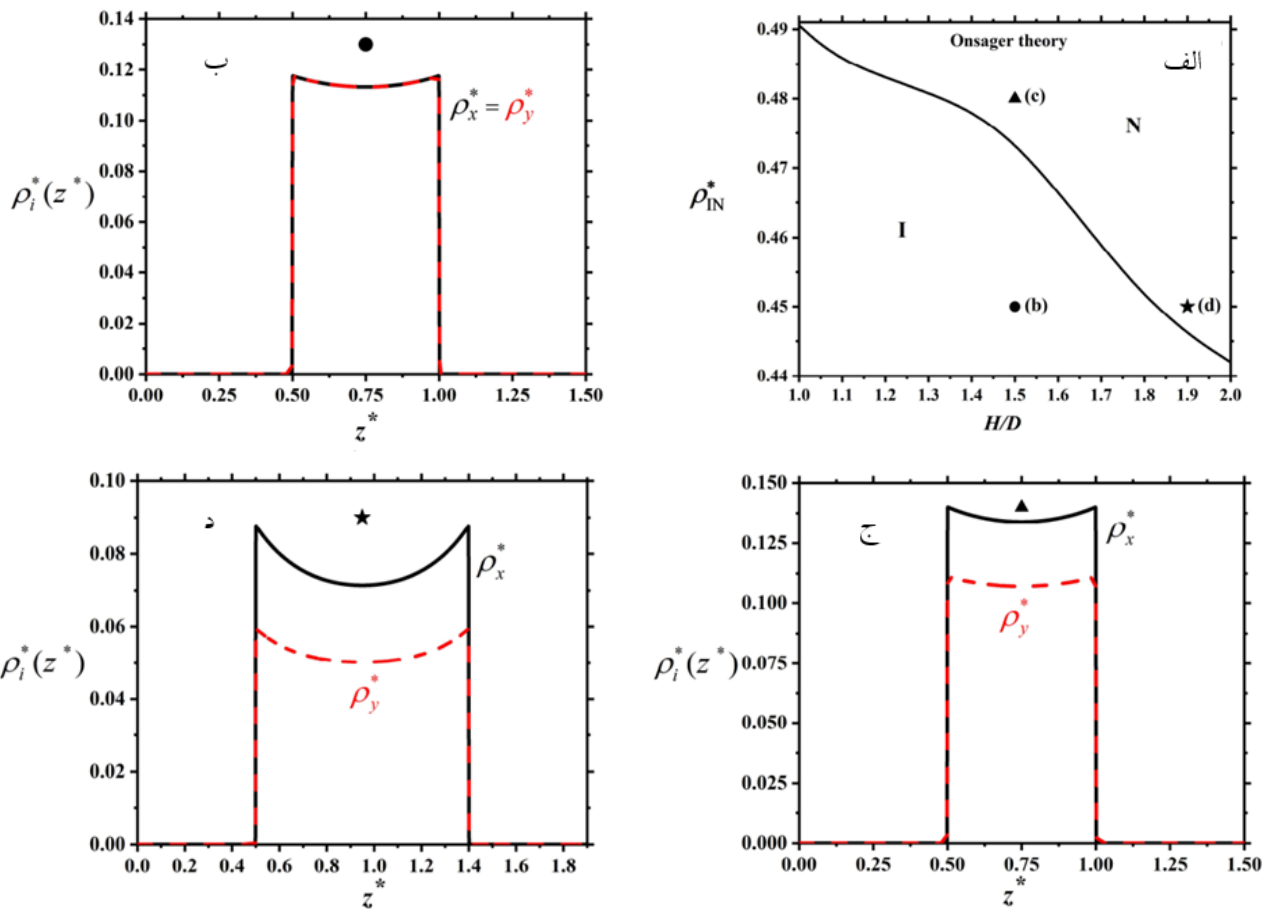
شکل ۱. نمایش طرح وار از فازهای بررسی شده.

بین دو دیواره با  $H < L$  و  $D < H < 2D$  و استفاده از نظریهٔ انزاگر پرداختند. آنها سامانهٔ مورد نظر را در حالت چرخش آزادانه ذرات تحلیل کردند. جالب است که آنها نشان می‌دهند که چگالی گذار I-N ذرات استوانه‌ای شکل با بزرگ شدن منافذ کاهش می‌یابد؛ این در حالی است که اغلب رفتاری متفاوت مورد انتظار است و تنها برای ذرات استوانه‌ای چنین رفتاری گزارش شده است. به منظور بررسی بیشتر، ما از هر دو نظریهٔ انزاگر و پارسونزلی در تقریب زوانزیگ استفاده می‌کنیم و چگالی گذار فاز I-N را برای ذرات استوانه‌ای که در مرجع ذکر شده بررسی شده‌اند، مورد مطالعه قرار می‌دهیم. این ذرات استوانه‌هایی با نسبت ارتفاع به قطر  $L/D = 5$  و  $10$  هستند. نتایج بررسی ذرهٔ  $L/D = 5$  با استفاده از نظریهٔ انزاگر در شکل ۲ الف گزارش شده است. همان طور که واضح است این گذار فاز از نوع گذار پیوسته (مرتبهٔ دوم) بوده و روندی کاهشی با افزایش فاصلهٔ صفحات دارد که مشابه نتیجهٔ حاصله در مرجع ذکر شده است (شکل ۲ مرجع [۳۰]). محاسبات ما چگالی‌های گذار فاز را در محدودهٔ  $0.44 < \rho_1 N < 0.49$  پیش‌بینی می‌کند؛ حال آن که در شکل ۲ مرجع [۳۰]، محدودهٔ پیش‌بینی شده گذار فاز

روش‌های تکرار متوالی اعمال شده برای حل عددی معادلات انتگرالی اویلر-لاگرانژ را در مرجع [۳۷] بررسی کرده‌اند. همچنین باید دقت داشت که ممکن است بیش از یک فاز را در یک کسر به هم فشردگی خاص یافت، اما فاز پایدار در سامانه کمترین انرژی آزاد را خواهد داشت. تمام نتایج بر اساس واحدهای بدون بعد ارائه می‌شوند که  $D$  به عنوان واحد طول در نظر گرفته شده است و  $z^* = z/D$  و  $\rho^* = \rho D^3$ .

### ۳. نتایج

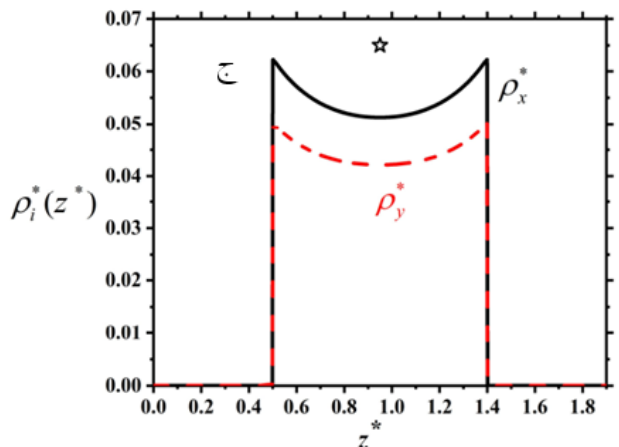
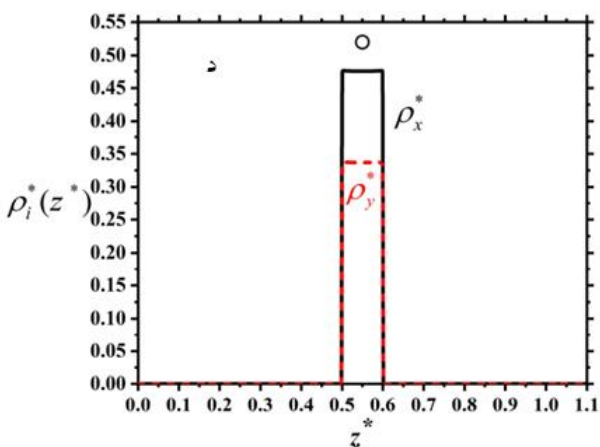
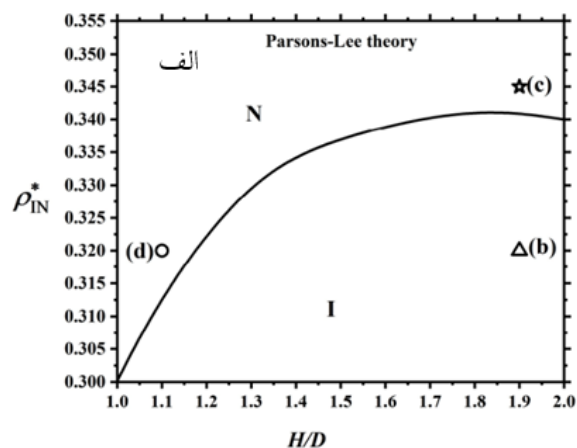
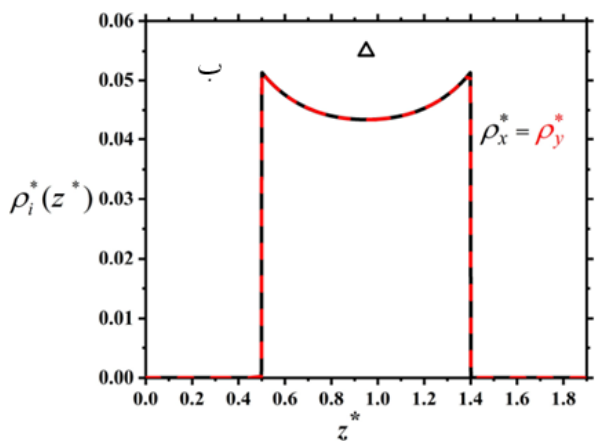
شکل ۱ نمایش طرح‌واری از فازهای مورد بررسی را نشان می‌دهد که با افزایش چگالی فاز از همسانگرد ( $\rho_x = \rho_y$ ) به نماتیک ( $\rho_x \neq \rho_y$ ) تغییر می‌کند. دقت شود که در هندسهٔ مسئلهٔ مورد بررسی تفاوتی بین جهت  $x$  و  $y$  وجود ندارد، اما ما براساس انتخاب خود در این مقاله در محاسبات، راستای  $x$  را هم جهت بردار فاز نماتیک در نظر گرفته‌ایم که با نسبت دادن تابع اولیهٔ بزرگ‌تر به محور  $x$  در برنامه رایانه‌ای نوشته شده قابل اعمال است. در سال ۲۰۲۱ نویسندگان مرجع [۳۰] به بررسی گذار فاز همسانگرد-نماتیک (I-N) میله‌های استوانه‌ای محدود



شکل ۲. الف) گذار فاز مرتبه دوم همسانگرد-نماتیک محاسبه شده به وسیله نظریه انزاگر برای استوانه‌هایی با اندازه  $L/D = 5$  و فاصله صفحات  $1 < H/D < 2$ ، نمودار مؤلفه‌های چگالی برای  $H/D = 1/5$  در  $\rho^* = 0/45$  که در شکل الف) با نماد دایره توپر مشخص شده است، ج) نمودار مؤلفه‌های چگالی برای  $H/D = 1/5$  در  $\rho^* = 0/41$  که در شکل الف) با نماد مثلث توپر مشخص شده است و د) نمودار مؤلفه‌های چگالی برای  $H/D = 1/9$  در  $\rho^* = 0/45$  که در شکل الف) با نماد ستاره توپر مشخص شده است.

های بالاتری رخ می‌دهد، حال آن که در شکل ۲ مرجع [۳۰] رفتاری کاهش برای گذار فاز گزارش شده است. البته محدوده رخداد گذار فاز با این نظریه به مقادیر گزارش شده در شکل ۲ مرجع [۳۰] نزدیک‌ترند که دلیل این امر، لحاظ کردن جملات بیشتری از بسط ویربال در نظریه پارسونزلی است [۳۸ و ۳۹]. این نتایج در شکل ۳ الف نشان داده شده‌اند. نظریه پارسونزلی برای این نوع گذار در حوالی  $H/D = 1.1$  یک نقطه پیشینه پیش‌بینی می‌کند و محدوده پایین‌تری را برای چگالی‌های گذار نشان می‌دهد. شکل‌های ۳ ب، ۳ ج و ۳ د نمایش مؤلفه‌های چگالی در سه نقطه نشان داده شده روی شکل ۳ الف هستند. نتایج مشابهی برای ذره  $L/D = 10$  نیز به دست آمد که

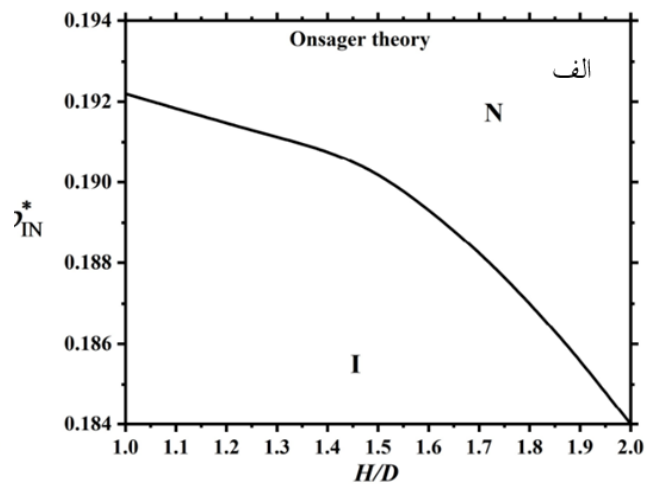
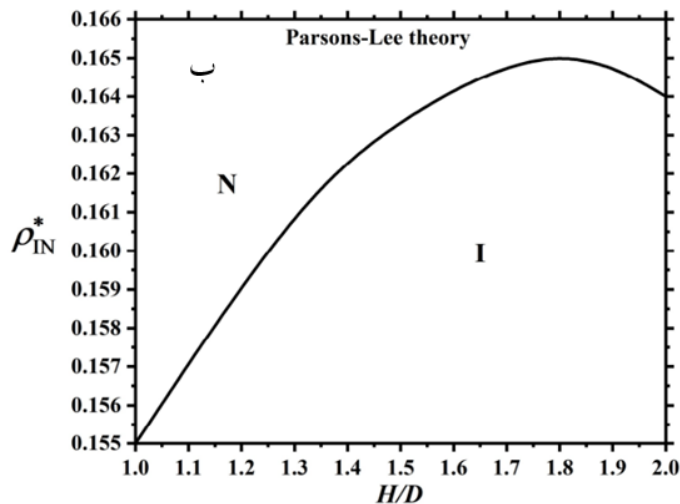
بین  $0/23$  و  $0/30$  است. این امر همان گونه که در مقدمه اشاره شد ناشی از به کار بردن تقریب زوانزیگ است [۳۴]. به منظور وضوح بیشتر در شکل‌های ۲ ب و ۲ ج و ۲ د، نمودار مؤلفه‌های چگالی در مقادیر متفاوتی ترسیم شده‌اند. هر یک از این نمودارها مربوط به نقاطی هستند که با نماد و حروف مشابهی در شکل ۲ الف مشخص شده‌اند. شکل ۲ ب نشان می‌دهد در نقطه مورد نظر، فاز سامانه همسانگرد است و از مقایسه ۲ ج و ۲ د نیز مشخص می‌شود با افزایش فاصله صفحات، سامانه سریع‌تر به فاز نماتیک گذار انجام می‌دهد. برای ذرات فوق، نظریه پارسونزلی رفتار متفاوتی را برای این گذار فاز پیش‌بینی می‌کند، یعنی گذار I-N با افزایش فاصله صفحات در چگالی -



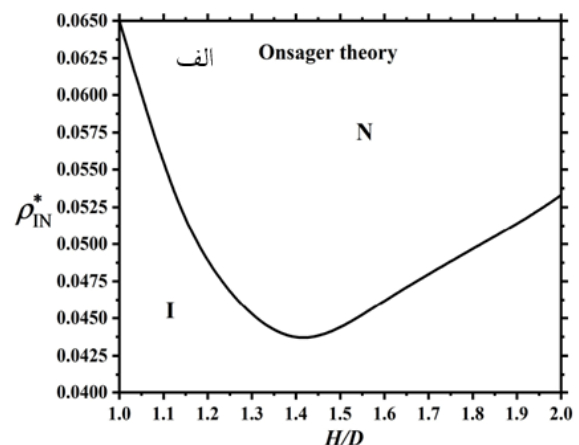
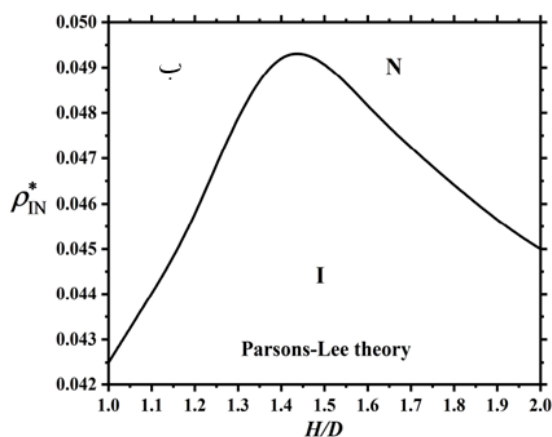
شکل ۳. (الف) گذار فاز مرتبه دوم همسانگرد-نماتیک محاسبه شده به وسیله نظریه پارسونز-لی برای استوانه‌هایی با اندازه  $L/D = 5$  و فاصله صفحات  $1 < H/D < 2$ ، (ب) نمودار مؤلفه‌های چگالی برای  $H/D = 1/4$  در  $\rho^* = 0/32$  که در شکل (الف) با نماد مثلث مشخص شده است، (ج) نمودار مؤلفه‌های چگالی برای  $H/D = 1/4$  در  $\rho^* = 0/345$  که در شکل (الف) با نماد ستاره مشخص شده است و (د) نمودار مؤلفه‌های چگالی برای  $H/D = 1/1$  در  $\rho^* = 0/32$  که در شکل (الف) با نماد دایره مشخص شده است.

روند گزارش شده در مرجع [۳۰] همسانگرد است. نظریه انزاگر براساس بسط ویریا چگالی به دست آمده است که تنها تا جمله دوم این بسط در این نظریه لحاظ شده و تنها برای ذرات بسیار کشیده دقیق است [۱۵]. همان گونه که قبلاً اشاره شد به منظور تقریب ضرایب بالاتر بسط ویریا و لحاظ آنها در نظریه انزاگر، پارسونز و لی در مقالاتی جداگانه [۳۸ و ۳۹] پیشنهاد کردند که ضرایب بالاتر با تقریب ذرات کروی در نظریه انزاگر وارد شوند. بنابراین انتظار داریم برای ذرات بسیار کشیده، پاسخ انزاگر دقیق بوده و پاسخ این دو نظریه به هم میل کنند. به همین منظور به بررسی گذار فاز I-N برای ذرات  $L/D = 30$  می‌پردازیم. شکل ۵. الف نشان می‌دهد:

در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند. همانطور که انتظار می‌رود با افزایش اندازه ذرات، فاز نماتیک در چگالی‌های پایین تری رخ می‌دهد که این امر با توجه به افزایش سطح ممنوعه ذرات از معادله (۱) قابل توجیه است؛ چراکه براساس معادله (۱) رقابت بین جمله دوم و جمله سوم فاز سامانه را تعیین می‌کند. جمله دوم ترجیح می‌دهد سامانه در فاز همسانگرد باشد و جمله سوم فاز نماتیک را رقم می‌زند. رقابت بین این دو جمله فاز سامانه را تعیین خواهد کرد. در شکل ۴. الف محدوده رخداد گذار فاز  $0/193 < \rho_{IN}^* < 0/184$  است. در شکل ۲ مرجع [۳۰] این محدوده بین  $0/52$  تا  $0/58$  است. روند حاصل برای گذار فاز با افزایش فاصله بین صفحات در این مقاله نزولی است که با



شکل ۴. (الف) نمودار گذار فاز مرتبه دوم همسانگرد-نماتیک محاسبه شده به وسیله نظریه انزاگر برای استوانه‌هایی با اندازه  $L/D = 10$  و فاصله صفحات  $1 < H/D < 2$  و (ب) نمودار گذار فاز مرتبه دوم همسانگرد-نماتیک محاسبه شده به وسیله نظریه پارسونز-لی برای استوانه‌هایی با اندازه  $L/D = 10$  و فاصله صفحات  $1 < H/D < 2$ .



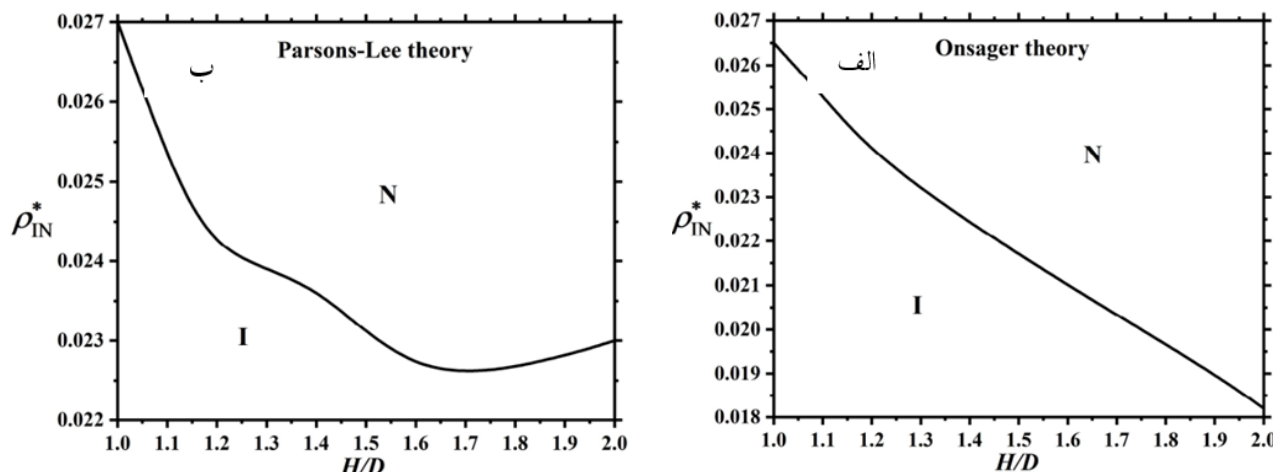
شکل ۵. (الف) نمودار گذار فاز مرتبه دوم همسانگرد-نماتیک محاسبه شده به وسیله نظریه انزاگر برای استوانه‌هایی با اندازه  $L/D = 30$  و فاصله صفحات  $1 < H/D < 2$  و (ب) نمودار گذار فاز مرتبه دوم همسانگرد-نماتیک محاسبه شده به وسیله نظریه پارسونز-لی برای استوانه‌هایی با اندازه  $L/D = 30$  و فاصله صفحات  $1 < H/D < 2$ .

بسیار شبیه است و هر دو نمودار رفتاری نزولی با افزایش فاصله دیواره‌ها (حداقل تا حوالی  $H/D = 1/7$ ) پیش‌بینی می‌کنند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت پیش‌بینی مقاله [۳۰] در خصوص گذار I-N و افت آن با افزایش فاصله دیواره‌ها درست است و نظریه پارسونز-لی به اصلاحاتی به منظور کاربرد آن برای ذرات استوانه‌ای شکل محدود بین صفحات  $1D < H < 2D$  نیاز دارد. البته این موضوع بسیار جالب است؛ چراکه در سایر موارد گزارش شده (برای سامانه‌های ۳ بعدی و تک بعدی) نتایج

برخلاف موارد قبلی، که انزاگر نمودار I-N را با افزایش فاصله دیواره‌ها کاملاً نزولی پیش‌بینی کرده بود در اینجا یک نقطه بیشینه حوالی  $H/D = 1/4$  دیده می‌شود؛ اما پارسونز-لی رفتاری مشابه موارد قبلی دارد پس برای قضاوت بهتر به بررسی رفتار ذرات بزرگ‌تری نیز نیاز است.

به همین منظور رفتار ذرات  $L/D = 60$  نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج حاصل در شکل ۶ نمایش داده شده‌اند. همان گونه که شکل پیداست برای این ذره رفتار پارسونز-لی و انزاگر





شکل ۶. (الف) نمودار گذار فاز مرتبه دوم همسانگرد-نماتیک محاسبه شده به وسیله نظریه انزاگر برای استوانه‌هایی با اندازه  $L/D = 60$  و فاصله صفحات  $1 < H/D < 2$  و (ب) نمودار گذار فاز مرتبه دوم همسانگرد-نماتیک محاسبه شده به وسیله نظریه پارسونز-لی برای استوانه‌هایی با اندازه  $L/D = 60$  و فاصله صفحات  $1 < H/D < 2$ .

شبهه سازی سامانه مشابهی از استوانه‌های محدود شده در فضای شبه دو بعدی است. با توجه به بررسی مقالات، نظریه پارسونز-لی، نتایج بسیار خوبی برای  $H/D > 2$  یعنی جایی که دو یا بیش از دو لایه می‌توانند در منافذ تشکیل شوند، به همراه داشته است، با این حال، براساس نتایج این مقاله برای  $1 < H/D < 2$  نتایج درستی پیش‌بینی نمی‌کند. بنابراین، برای چنین سامانه‌هایی اصلاح ضریب پارسونز-لی (ضریب انتگرال سوم در معادله ۱) ضروری است که بتواند نتایج قابل اعتمادی ارائه دهد. ضریب معادله ۱ (ب) برای سامانه‌های سه بعدی که در آنها شکل هندسی ذرات به کره‌هایی هم حجم نگاشته می‌شوند، محاسبه شده است و نه برای سامانه‌های دو بعدی. از آنجایی که تصویر استوانه‌ها در دو بعد مستطیل شکل است و مستطیل‌های سخت باید به قرص‌های سخت نگاشته شوند، بنابراین در سامانه‌های دو بعدی و شبه دو بعدی باید یک رابطه برای قرص‌های سخت دو بعدی و همچنین معادله کارناهان-استارلینگ<sup>۱</sup> برای قرص‌های سخت فرمول‌بندی شود. نویسنده این مقاله قصد دارد در آینده به بررسی این فرمول‌بندی بپردازد.

پارسونز-لی همخوانی بسیار بهتری با نتایج شبهه‌سازی دارند [۲ و ۴۰].

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله، به مطالعه گذار فاز همسانگرد-نماتیک ذرات استوانه‌ای شکل بین دو دیواره، وقتی که  $1 < H/D < 2$  و  $H < L$  هستند، پرداختیم. بدین منظور از دو نظریه انزاگر و پارسونز-لی در تقریب زوانزیگ استفاده شد. نتایج حاصل نشان از اختلاف در پیش‌بینی رفتار گذار فاز I-N سامانه‌های مطالعه شده توسط این دو نظریه دارد. نظریه انزاگر با نتایج حاصل از مقاله [۳۰] همخوانی داشته اما نتایج حاصل از پارسونز-لی رفتار کاملاً متفاوتی را پیش‌بینی می‌کند. گذارهای I-N گزارش شده در این مقاله در مقایسه با نتایج مرجع [۳۰]، در چگالی‌های بالاتری رخ می‌دهند که این امر به دلیل استفاده از تقریب زوانزیگ است. از آنجا که مدل انزاگر برای ذرات بسیار کشیده دقیق است انتظار داریم دو نظریه برای ذرات کشیده پاسخ دقیق‌تر و مشابه‌تری را ارائه کنند که در بررسی‌ها همین انتظار برآورده شد. پس به نظر می‌رسد نظریه انزاگر پاسخ مناسب‌تری را در موارد مطالعه شده ارائه می‌کند. لازم به ذکر است آنچه که می‌تواند قضاوت دقیق‌تری در خصوص این نتایج به دست دهد

۱. Camahan-Starling equation

## مراجع

1. E Paineau, *et al.*, *Liq. Cryst. Rev.* **1** (2013) 110.
2. L Mederos, *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* **26** (2014) 463101.
3. D Frenkel and R Eppenga, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1776.
4. Z Dogic and S Fraden, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **11** (2006) 47.
5. R Aliabadi, M Moradi, and S Varga, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 074902.
6. Z Dogic, D Frenkel, and S Fraden, *Phys. Rev. E* **62** (2000) 03925.
7. R Aliabadi, S Nasirimoghadam, and H H Wensink, *Phys. Rev. E* **105** (2022) 064704.
8. E de Miguel and E M Del Río, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 217802.
9. M Moradi, B B Ghotbabadi, and R Aliabadi, *Int. J. Mod. Phys. C* **28** (2017) 1750068.
10. G J Zarragoicoechea, D Levesque, and J J Weis, *Mol. Phys.* **75** (1992) 989.
11. S Mizani, *et al.*, *Phys. Rev. E* **100** (2019) 032704.
12. D Frenkel and R Eppenga, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 1089.
13. F Behzadi, S M Ghazi, and R Aliabadi, *Phys. Rev. E* **103** (2021) 022702.
14. Y Martínez-Ratón, *Phys. Rev. E* **69** (2004) 061712.
15. L Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51** (1949) 627.
16. K J Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 161.
17. D de las Heras, E Velasco, and L Mederos, *Phys. Rev. E* **74** (2006) 011709.
18. D de las Heras, E Velasco, and L Mederos, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 17801.
19. Y W Li and M P Ciamarra, *Phys. Rev. Lett.* **124** (2020) 218002.
20. S C Kapfer and W Krauth, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 35702.
21. J A Anderson, *et al.*, *Phys. Rev. X* **7** (2017) 21001.
22. J A Cuesta and D Frenkel, *Phys. Rev. A* **42** (1990) 2126.
23. R L C Vink, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 217801.
24. L Li and A P Alivisatos, *Adv. Mater.* **15** (2003) 408.
25. R S Mclean, *et al.*, *Nano Lett.* **6** (2006) 55.
26. M A Bates and D Frenkel, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 10034.
27. G Bautista-Carbajal and G Odriozola, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 204502.
28. D Nishiguchi, *Phys. Rev. E* **95** (2017) 020601.
29. S Varga and I Szalai, *Mol. Phys.* **95** (1998) 515.
30. P Gurin, G Odriozola, and S Varga, *New J. Phys.* **23** (2021) 063053.
31. D J Diestler and M Schoen, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 6784.
32. M Dijkstra, R van Roij, and R Evans, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 0517031.
33. G Rickayzen, *Mol. Phys.* **95** (1998) 393.
34. K Shundyak and R van Roij, *Phys. Rev. E* **69** (2004) 041703.
35. T Santos-Silva, *et al.*, *Phys. Rev. E* **89** (2014) 053316.
36. R Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1714.
37. J Herzfeld, A E Berger, and J W Wingate, *Macromolecules* **17** (1984) 1718.
38. J D Parsons, *Phys. Rev. A* **19** (1979) 1225.
39. S Lee, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 7036.
40. G Odriozola, *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 134505.