

رفتار فازی ذرات میله‌ای شکل بین دو دیواره: تغییر فاز سامانه بدون پدیده گذارفاز

روح‌اله علی‌آبادی^{۱*}، نسرین امینی‌زاده^۲، و علیرضا نورمندی‌پور^۱

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان

۲. گروه مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان

پست الکترونیکی: aliabadi@sirjantech.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۹/۰۳/۱۴۰۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۰۹/۰۵/۱۴۰۲)

چکیده

در این مقاله به بررسی رفتار فازی میله‌هایی با سطح مقطع مربعی ($D \times D$) و دایره‌ای (قطر D) در بین دو دیواره سخت با استفاده از نظریه پارسونزلی و به کار بردن تقریب زوانزیگ پرداختیم. تمرکز ما یافتن فاصله‌ای از صفحات (H) و اندازه‌ای از ذرات است که در آنها فاز سامانه بدون رخداد گذارفاز تغییر می‌کند. در این مطالعه مشخص شد در صورتی که فاصله صفحات از طول ذرات کوچک‌تر باشد برای هر ذره‌ای که نسبت طول (L) آن به D بیشتر از ۱ است گذارفاز مرتبه دوم رخ می‌دهد و بیشتر ذرات در جهت خاصی موازی با صفحات قرار می‌گیرند که چگالی رخداد این نوع گذارفاز با افزایش طول ذرات کاهش می‌یابد. همچنین به این نتیجه رسیدیم در صورتی که فاصله بین صفحات از $2D$ بزرگ‌تر و $D < L < 2D$ باشد علی‌رغم تغییر فاز سامانه، با افزایش چگالی ذرات هیچگونه گذارفازی رخ نمی‌دهد. به علاوه مشخص شد که ذرات استوانه‌ای شکل برخی رفتارهای خلاف انتظار را از خود نشان می‌دهند که می‌تواند از عملکرد نامناسب نظریه به کار برده شده و یا رفتار واقعاً فیزیکی آنها باشد که برای رفع ابهام به مطالعات دقیق‌تری نیاز است.

واژه‌های کلیدی: بلور مایع، گذار فاز، ذرات میله‌ای، محدود شده، نماتیک

۱. مقدمه

گسترده‌ای با استفاده از شبیه‌سازی‌های کامپیوتری و همچنین رویکردهای نظری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲-۴]. علی‌رغم مطالعات متعدد بر روی ذرات کلئیدی ناهمسانگرد در حالت کپه‌ای و یا در حضور پتانسیل‌های خارجی، هنوز هم بررسی خواص این سامانه‌ها بسیار جالب است [۵]. توانایی کنترل نحوه جهت‌گیری مولکول‌های بلورمایع در ساخت دستگاه‌های نوری و فتوولتائیک بسیار مهم است [۶] و چگالی و دما مؤلفه‌های مهم در کنترل جهت‌گیری این ذرات هستند [۷]. می‌توان این مؤلفه‌ها را با تنظیم دما و قدرت

ناهمسانگردی شکل هندسی ذرات کلئیدی به عنوان یک مؤلفه مهم در تشکیل فازهای بلور مایع مانند فازهای اسمکتیک^۱، نماتیک^۲ و ستونی^۳ شناخته شده است [۱]. به دلیل اهمیت این ذرات در ساخت ترانزیستورها و حسگرهای زیستی و توسعه مواد نوین با ویژگی‌های فیزیکی جدید، مولکول‌های ناهمسانگرد با اشکال هندسی ساده مانند استوانه‌ها، عدسی‌ها، حلقه‌ها و بیضی‌ها مدل‌سازی شده‌اند و رفتار فازی آنها به طور

سامانه‌های شبه دو بعدی پرداخت که ماهیت گذار فاز در آنها ممکن است با سامانه‌های سه بعدی کاملاً متفاوت باشد [۲۶]. به عنوان مثال، گذار فاز همسانگرد به نماتیک در سامانه‌های سه بعدی ناپیوسته است، اما در سامانه‌های دو بعدی، از نوع گذار فاز پیوسته است [۲۷ و ۲۸].

مطالعه نظری حاضر بر روی وقوع فازهای دو محوره و ساختارهای نماتیکی پلنار و هومئوتروپیک با استفاده از نظریه پارسونز-لی^۶ (PL) و تقریب زوانزیگ^۷ [۲۹] برای میله‌هایی با سطح مقطع مربع و دایره متمرکز است. از جمله ذراتی که می‌توان شکل هندسی آنها را با میله‌های مکعب مستطیل تقریب زد نانوذرات جوئیتایت^۸ بوده و مولکول‌های متوکسی بنزیلیدن تقریباً میله‌های استوانه‌ای شکل هستند. در تقریب زوانزیگ جهت‌گیری ذرات تنها در سه جهت اصلی مجاز است و این امر محاسبات را بسیار ساده‌تر می‌کند. علی‌رغم سادگی، این تقریب پیش‌بینی‌های مناسبی که از نظر کیفی شبیه به نتایج مطالعات دقیق‌تر هستند از خود نشان می‌دهد [۳۰-۳۲]. واضح است که ارزیابی قطعی و دقیق نتایج حاصل از مدل نظری استفاده شده در این مقاله، با شبیه‌سازی سیال مشابهی که در آن ذرات بتوانند آزادانه جهت‌گیری کنند امکان‌پذیر است. در این مقاله، نشان می‌دهیم که افزایش چگالی ذرات، فاصله دیواره‌ها و اندازه ذرات بر ساختارهای تشکیل‌شده توسط ذرات میله‌ای شکل مؤثرند و به دنبال مقادیری هستیم که در آنها فاز سامانه بدون رخداد گذار فازهای نوع اول و دوم تغییر کند. همانگونه که اشاره شد آگاهی از رفتار دقیق یک سامانه فیزیکی و شناخت نحوه تغییر فاز آن در تولید و طراحی مواد جدید بسیار اهمیت داشته و تغییر فاز سامانه بدون رخداد گذار فاز در ساخت ابزارهای کنترلی پیوسته و برنامه‌پذیر کاربرد دارد [۳۳].

پتانسیل خارجی (به عنوان مثال برهمکنش دیواره-ذره) کنترل کرد که بر روی نحوه قرارگیری ذرات نزدیک دیواره تأثیر می‌گذارد و در نتیجه فاز سامانه دچار تغییر خواهد شد [۸].

مثلاً وجود دیواره‌های دافع ذرات باعث رخداد فاز نماتیک در چگالی‌های پایین‌تر و وجود دیواره‌های جاذب ذرات تشکیل فاز نماتیک را به تعویق می‌اندازد [۹]. مولکول‌ها را می‌توان به عنوان اجسام غیرقابل نفوذ [۸-۱۱] یا به عنوان اجسام تا حدی نفوذپذیر در نظر گرفت [۱۲]. در دسته خاصی از بلورهای مایع به نام لیوتروپیک^۱، چگالی اثرگذارترین مؤلفه کنترل است که در این مقاله به مطالعه چنین سیالاتی می‌پردازیم.

دو فاز نماتیک معروف برای ذرات میله‌ای شکل محصور بین دو دیواره سخت، فاز پلنار^۲ (P) و ساختار هومئوتروپیک^۳ (H) هستند. در فاز P محور بزرگ اغلب ذرات موازی با دیواره‌ها و در فاز H محور بزرگ اغلب ذرات بر دیواره‌ها عمود است. آلن [۱] با استفاده از شبیه‌سازی ذرات میله مانند سخت محصور در بین دو دیواره مسطح نشان داد که جهت‌گیری ترجیحی ذرات میله‌ای شکل در چگالی‌های پایین در نزدیکی دیواره‌ها پلنار است که خود فاز P می‌تواند تک محوره^۴ (U) یا دو محوره^۵ (B) باشد. فازهای نماتیک دو محوره به صورت تجربی [۱۳-۱۵] و نظری [۱۶-۱۸] بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که دلیل آن پاسخ زمانی سریع آنها به میدان الکتریکی اعمال شده است، که یک عامل اساسی در فناوری نمایشگرهاست [۱۹]. مطالعات نشان می‌دهند که گذار فاز U-B برای ذرات سخت میله‌ای شکل محصور بین دو صفحه سخت از مرتبه دوم است [۲۰-۲۳].

از نقطه نظر عملی، مطالعه چنین سیالاتی، به عنوان مدلی از نانوذرات در نانوحفره‌ها، نیز موضوعی قابل توجه است [۲۴ و ۲۵] چرا که با کاهش فاصله دیواره‌ها، می‌توان به مطالعه

۱. Lyotropic

۲. Planar

۳. Homeotropic

۴. Uniaxial

۵. Biaxial

۶. Parsons-Lee

۷. Zwanzig

۸. Goethite

ناهمگن، پتانسیل بزرگ، Ω ، است که در تقریب زوانزیگ به شکل زیر نوشته می‌شود [۲۰]:

$$\frac{\beta\Omega}{A} = \sum_{i=x,y,z} \int dz \rho_i(z) \left[\ln \rho_i(z) - 1 + \beta V_{ext}^i(z) \right] + \frac{1}{\nu} c \quad (2)$$

$\sum_{i,j=x,y,z} \int dz_1 \rho_i(z_1) \int dz_2 \rho_j(z_2) A_{exc}^{ij}(z_1 - z_2)$ ، $\beta = 1/k_B T$ و μ پتانسیل شیمیایی سامانه و $c = (1 - 3\eta/4)(1 - \eta)^{-2}$ ضریب پارسونز-لی است. در این رابطه، $V_{ext}^i(z)$ پتانسیل خارجی اعمال شده از سوی دیواره‌ها بر روی ذرات با جهت i است که به شکل زیر در نظر گرفته می‌شود:

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

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

که H فاصله بین دیواره‌هاست.

در رابطه (۲)، مساحت ممنوعه^۲ بین دو ذره با جهت i و j است که برای میله‌هایی با سطح مقطع مربعی به شکل زیر خواهند بود (شکل ۲):

$$A_{exc}^{xx}(z) = A_{exc}^{yy}(z) = 4DL$$

for $-D < z < D$

$$A_{exc}^{xy}(z) = A_{exc}^{yx}(z) = (L+D)^2$$

for $-D < z < D$

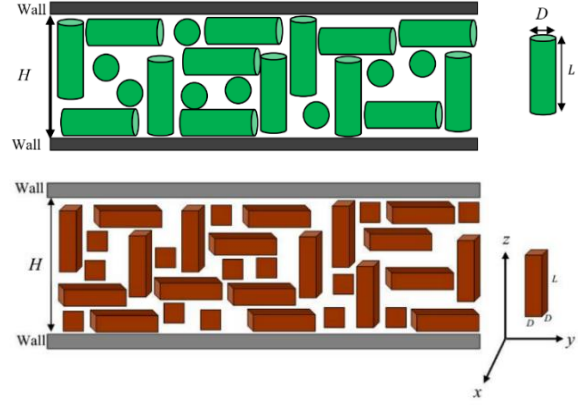
$$A_{exc}^{xy}(z) = A_{exc}^{yx}(z) = (L+D)^2$$

for $-D < z < D$

$$A_{exc}^{xz}(z) = A_{exc}^{zx}(z) = A_{exc}^{yz}(z) = A_{exc}^{zy}(z) = 2D(L+D)$$

for $-\frac{L+D}{2} < z < \frac{L+D}{2}$, (4)

همچنین سطح ممنوعه بین دو ذره استوانه‌ای شکل از روابط زیر به دست می‌آید [۳۶]:



شکل ۱. طرحواره سامانه‌های مورد بررسی و نمایش نحوه جهت‌گیری ذرات بین صفحات در مدل زوانزیگ. سمت چپ میله‌های مکعب مستطیل و سمت راست میله‌های استوانه‌ای را نشان می‌دهد.

۲. مدل نظری

مطالعه ساختار فازی میله‌هایی با سطح مقطع مربعی به بلندی L و سطح مقطع $D \times D$ و میله‌های استوانه‌ای با بلندی L و قطر سطح مقطع D بین دو دیواره سخت موازی با جدایی H با استفاده از نظریه پارسونز-لی [۳۴ و ۳۵] و تقریب زوانزیگ که در آن ذرات تنها مجاز به قرار گرفتن در سه جهت x, y, z و Z هستند (شکل ۱) مد نظر است.

بر هم کنش بین خود ذرات و دیواره با ذرات، دافعه سخت است یعنی ذرات مجاز به نفوذ به یکدیگر و هم‌پوشانی با دیواره‌های محدود کننده نیستند. کسر انباشتگی^۱ η از چگالی‌های موضعی x, y, z و از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\eta = \frac{V_c}{V} \sum_{i=x,y,z} \int d\vec{r} \rho_i(\vec{r}) = \frac{Av_c}{AH} \sum_{i=x,y,z} \int dz \rho_i(z) = \frac{V_c}{H} \sum_{i=x,y,z} \int dz \rho_i(z), \quad (1)$$

که V_c حجم یک ذره، V حجم بین دیواره‌ها و A مساحت دیواره‌های محدود کننده و $\rho_i(z)$ چگالی موضعی در جهت i است. پارامتر کلیدی برای تقریب چگالی موضعی در سیالات

۱. Mole fraction
۲. Excluded area

$$\begin{cases} A_{exc}^{xy}(z) = A_{exc}^{yx}(z) \\ = \nu LD + L' + \nu D Q_1(z) + \\ \nu \int_{Q_1(z)}^{D/\nu} Y(x) dx \quad \text{for } |z| \leq D/\nu \\ A_{exc}^{xy}(z) = A_{exc}^{yx}(z) \\ = L' + \nu L Q_2(z) \\ + \nu \int_{Q_2(z)}^{D/\nu} Y(x) dx \quad \text{for } D/\nu \leq |z| < D \end{cases} \quad (۶)$$

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

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

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

منجر به رابطه زیر

$$\begin{aligned} & \ln \rho_k(z) + \beta V_{ext}^k(z) - \beta \mu \\ & + \frac{1}{\nu} \frac{dc}{d\eta} \frac{v_i}{H} \sum_{i,j=x,y,z} \int dz_i \rho_i(z_i) \\ & \int dz_r \rho_j(z_r) A_{exc}^{ij}(z_i - z_r) \end{aligned} \quad (۷)$$

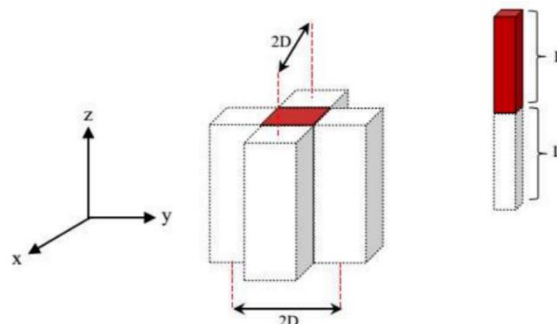
$$+ c \sum_{i=x,y,z} \int dz_i \rho_i(z_i) A_{exc}^{ik}(z - z_i) = 0,$$

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

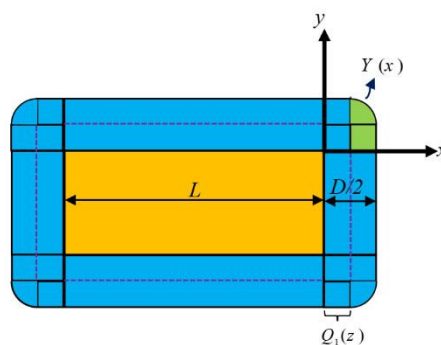
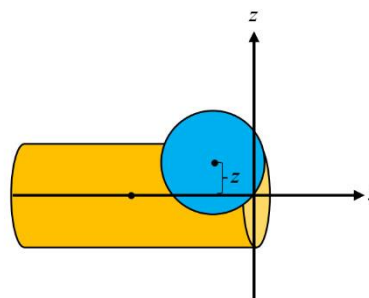
$$(۱) \text{ داریم: } \frac{dc}{d\eta} = \frac{5 - 3\eta}{4(1-\eta)^2}.$$

سرانجام معادلات حاکم بر چگالی به شکل زیر به دست می‌آیند:

$$\begin{aligned} & \rho_k(z) \\ & = \exp \left[\beta \mu - \frac{1}{\nu} \frac{dc}{d\eta} \frac{v_i}{H} \sum_{i,j=x,y,z} \int dz_i \rho_i(z_i) \int dz_r \rho_j(z_r) A_{exc}^{ij}(z_i - z_r) \right] \\ & \times \exp \left[-\beta V_{ext}^k(z) - c \sum_{i=x,y,z} \int dz_i \rho_i(z_i) A_{exc}^{ik}(z - z_i) \right], \end{aligned} \quad (۸)$$

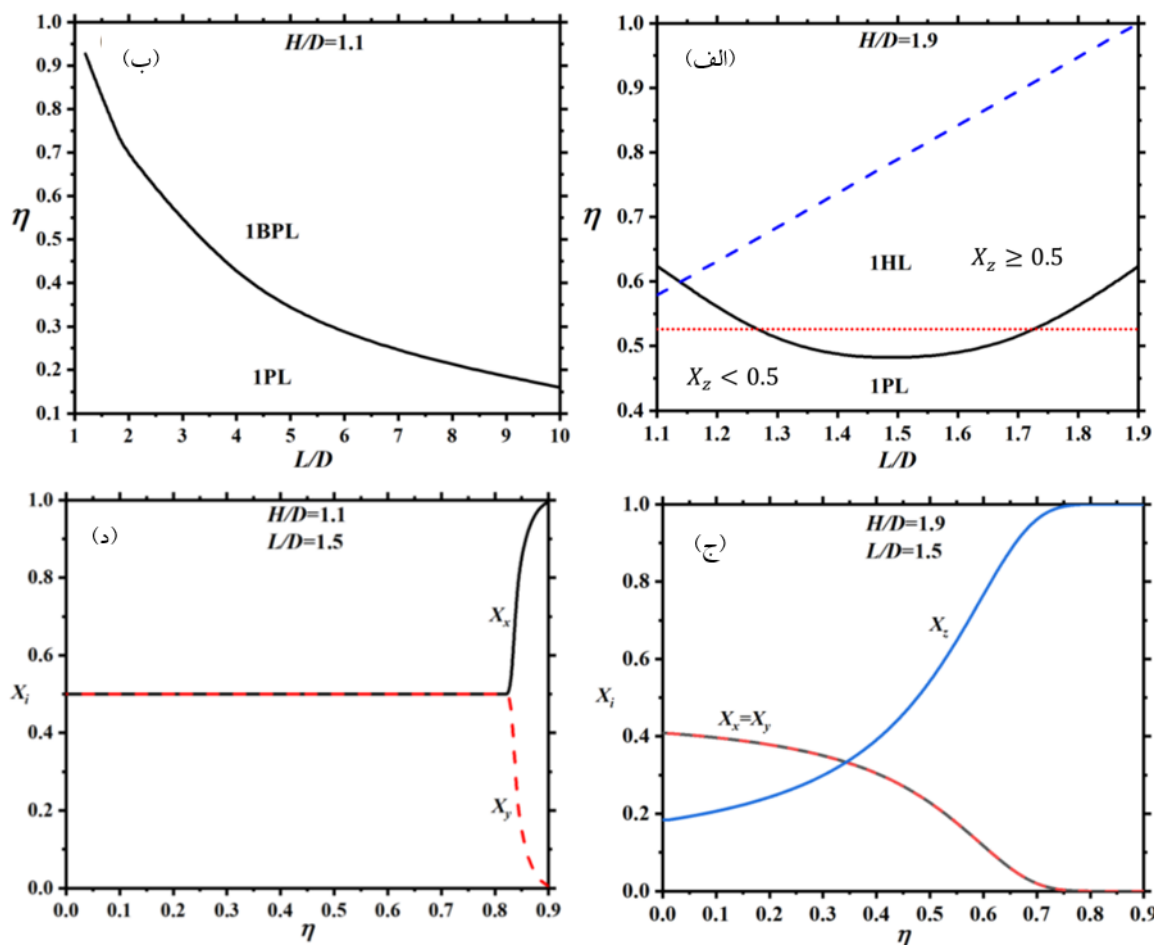


شکل ۲. نحوه محاسبه حجم ممنوعه بین دو میله مکعب مستطیل وقتی هر دو ذره در جهت z هستند که در آن یک ذره ثابت در نظر گرفته می‌شود و ذره دوم حول آن با حفظ جهت می‌چرخد و حجم جاروب شده بین مراکز جرم دو ذره به عنوان حجم ممنوعه خواهد بود. مساحت ممنوعه نیز مساحت حجم ذکر شده در صفحه $x-y$ است.



شکل ۳. نحوه محاسبه حجم ممنوعه بین دو میله استوانه‌ای وقتی یکی از ذرات در جهت x ثابت شده است و ذره دوم در جهت y قرار دارد و حول ذره اول می‌چرخد. حجم جاروب شده بین مراکز جرم دو ذره به عنوان حجم ممنوعه خواهد بود. مساحت ممنوعه نیز مساحت حجم ذکر شده در صفحه $x-y$ است [۳۶].

$$\begin{aligned} & A_{exc}^{xx}(z) = A_{exc}^{yy}(z) = \nu L \sqrt{D^2 - z^2} \\ & \text{for } |z| \leq D, \end{aligned} \quad (۵)$$



شکل ۴. (الف) نمودار تغییر فازهای ذرات مکعب مستطیل شکل مربوط به $1/9 \leq L/D < 1/9$ و $H/D = 1/9$. (ب) نمودار گذار فاز 1PL و 1HL مربوط به $H/D = 1/1$ و $1/1 < L/D \leq 10$ که با این مقادیر گذار فاز دوم رخ می‌دهد و فاز سامانه از تک محوره به دو محوره تغییر می‌یابد. (ج) نمودار کسر مولی بر حسب افزایش η مربوط به $H/D = 1/9$ و $L/D = 1/5$ و (د) نمودار کسر مولی بر حسب افزایش η مربوط به $H/D = 1/1$ و $L/D = 1/5$.

این حجم، یکی از ذرات ثابت در نظر گرفته می‌شود و ذره دوم با حفظ جهت و تماس با ذره اول، حول ذره ثابت حرکت داده می‌شود و با محاسبه فاصله مرکز جرم‌های این دو ذره، حجم ممنوعه قابل محاسبه خواهد بود.

شکل ۴. الف ساختارهای فازی ذرات مکعب مستطیل مربوط به فاصله صفحات $H/D = 1/9$ و $1/1 \leq L/D < 1/9$ را نشان می‌دهد که در آن تنها یک لایه پلنار (1PL) یا یک لایه هومئوتروپیک (1HL) می‌تواند در منافذ تشکیل شود. این شکل منحنی سیاه رنگ مرزی را نشان می‌دهد که در آن ساختار از 1PL به 1HL تغییر می‌کند. این تغییر ساختار یک انتقال فاز واقعی نبوده و آن را با استفاده از یافتن η ‌ای که در

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

۳. نتایج

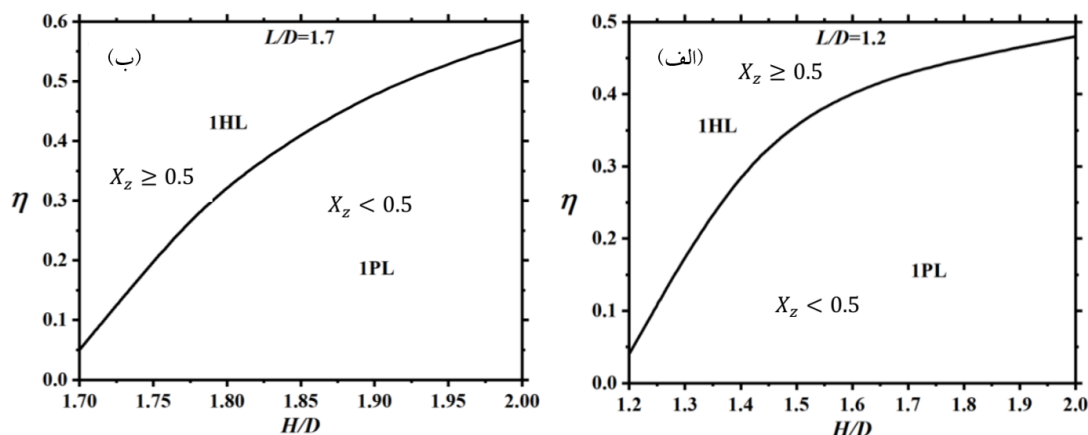
شکل ۱ طرحواره‌ای از سامانه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد که در آن ذرات میله‌ای شکل بین دو صفحه قرار گرفته‌اند و مجاز به جهت‌گیری تنها در سه جهت x ، y و z هستند. در شکل ۲ نحوه محاسبه حجم ممنوعه بین دو ذره مکعب مستطیل در جهت z و در شکل ۳ نحوه محاسبه حجم ممنوعه بین دو ذره استوانه‌ای در جهت x و y نشان داده شده است. برای محاسبه

دو محوره مرتبه دوم را نشان می‌دهند. باید دقت کرد که در این حالت هیچ ذره‌ای نمی‌تواند در راستای محور z قرار گیرد و $X_z = 0$ برای مثال در شکل ۴. ب نمودار گذار فاز مربوط به $H/D = 1/1$ و $L/D \leq 10$ نمایش داده شده است. در این حالت میله‌ها نمی‌توانند فاز هومئوتروپیک تشکیل داده و فقط می‌توانند یک لایه پلنار تشکیل دهند اما با افزایش چگالی، این لایه پلنار گذار فاز نوع دوم تک محوره-دومحوره را خواهد داشت. این امر از شکل ۴. د نیز مشخص می‌شود که در آن نمودار کسرهای مولی مربوط به X_x و X_y برای $L/D = 1/5$ و $H/D = 1/1$ بر حسب چگالی ترسیم شده‌اند. همانگونه که مشخص است در $\eta \geq 0.85$ کسر مولی $X_x > X_y$ که به معنی رخداد گذار تک محوره-دومحوره است.

همچنین رفتار فازی چنین ذراتی را زمانی که $L/D = 1/2$ و $L/D = 1/7$ (یعنی $1 < L/D < 2$) ثابت است و فاصله صفحات در حال تغییر است ($L/D < H/D < 2$) در شکل ۵. الف و ۵. ب ترسیم شده‌اند. از این شکل‌ها مشخص است هیچ گونه انتقال فاز واقعی در چنین منافذی وجود ندارد. منحنی‌های این شکل‌ها مرزهای تقریبی را نشان می‌دهند که با افزایش چگالی آن ساختار به طور پیوسته و آرام از IPL به IHL تغییر می‌کند. همانطور که واضح است با افزایش فاصله صفحات، فاز IHL در چگالی‌های بالاتری پایدار می‌شود.

در این بخش به بررسی رفتار میله‌های استوانه‌ای شکل می‌پردازیم که رفتار آنها در شکل‌های ۶ و ۷ ترسیم شده‌اند. در مجموع رفتار فازی آنها شبیه ذرات مکعب مستطیل است، هرچند تفاوت‌های مهمی نیز وجود دارند. در اینجا به بیان این تفاوت‌ها می‌پردازیم. تشکیل فاز هومئوتروپیک زیرخط قرمز رنگ (شکل ۶. الف) و در چگالی‌های پایین‌تر نسبت به ذرات مکعب مستطیل نشان از پایداری کمتر فاز پلنار و پایداری بسیار زیاد فاز هومئوتروپیک برای ذرات استوانه‌ای دارد. بنابراین فاز IHL سریع‌تر تشکیل می‌شود که علت این امر بزرگ‌تر بودن سطح ممنوعه ذرات استوانه‌ای شکل به نسبت ذرات مکعب مستطیل است؛ چرا که با بزرگ‌تر بودن سطح ممنوعه جمله دوم در معادله (۲) در رقابت با جمله اول زودتر

آن $X_z = 0.5$ ترسیم کرده‌ایم؛ یعنی چگالی‌ای که در آن تعداد ذرات در راستای محور z بیش از ۵۰ درصد کل ذرات خواهند شد. همانگونه که مشخص است این تغییر ساختار یک نقطه کمینه در $L/D = 1/5$ دارد، یعنی دو ناحیه گسترده از پایداری فاز پلنار وقتی که $L/D \rightarrow 1/1$ و $L/D \rightarrow 1/9$ وجود دارد. علت پایداری فاز پلنار در میله‌های بلندتر ناشی از این واقعیت است که فضای موجود در فاز هومئوتروپیک برای میله‌های بلندتر کاهش می‌یابد و بنابراین ساختار IHL در چگالی‌های بالاتر رخ می‌دهد، اما علت این امر برای ذرات کوتاه‌تر این است که برای L/D کوچک‌تر، فاز IHL برای تثبیت به چگالی بالاتری نیاز دارد. این بدان معناست که با افزایش چگالی فاز IHL در $L/D = 1/5$ سریع‌تر رخ می‌دهد. خط نقطه چین قرمز رنگ حداکثر کسر انباشتگی ساختار IPL را نشان می‌دهد یعنی $\eta_{\max}^{\text{IPL}} = 1D/H = 1/1/9 \approx 0.53$ [۳۶]. تشکیل فاز هومئوتروپیک زیرخط قرمز رنگ در نواحی میانی حاکی از پایداری بسیار زیاد این فاز در این قسمت‌هاست. همانطور که آشکار است در برخی L/D ها، مرز 1PL-1HL میله‌ها از این خط فراتر می‌رود. خط آبی رنگ خط چین در این شکل حداکثر کسر انباشتگی فاز IHL را نشان می‌دهد ($\eta_{\max}^{\text{IHL}} = L/H = L/1/9$) که مرز پایداری این فاز است. همانگونه که واضح است انتقال فاز تک محوره-دو محوره مرتبه دوم نیز در این نواحی رخ نمی‌دهد، و به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت جایی که تنها یک لایه پلنار یا یک لایه هومئوتروپیک از ذرات مکعب مستطیل می‌تواند در منافذ تشکیل شود (یعنی $L/D < H/D < 2$) هیچگونه گذار فازی وجود ندارد. این امر در شکل ۴. ج نیز مشاهده می‌شود. در این شکل کسرهای مولی مربوط به $L/D = 1/5$ (و $H/D = 1/9$) بر حسب چگالی ترسیم شده‌اند. تغییرات آرام کسرهای مولی نشان دهنده عدم رخداد گذار فاز نوع اول است. به‌علاوه از آنجا که $X_x = X_y$ گذار فاز تک محوره-دومحوره نیز رخ نمی‌دهد، با کاهش فاصله بین صفحات به قدری که طول ذرات، بزرگ‌تر از فاصله بین صفحات باشد (یعنی $H/D < L/D$)، این میله‌ها انتقال فاز تک محوره-



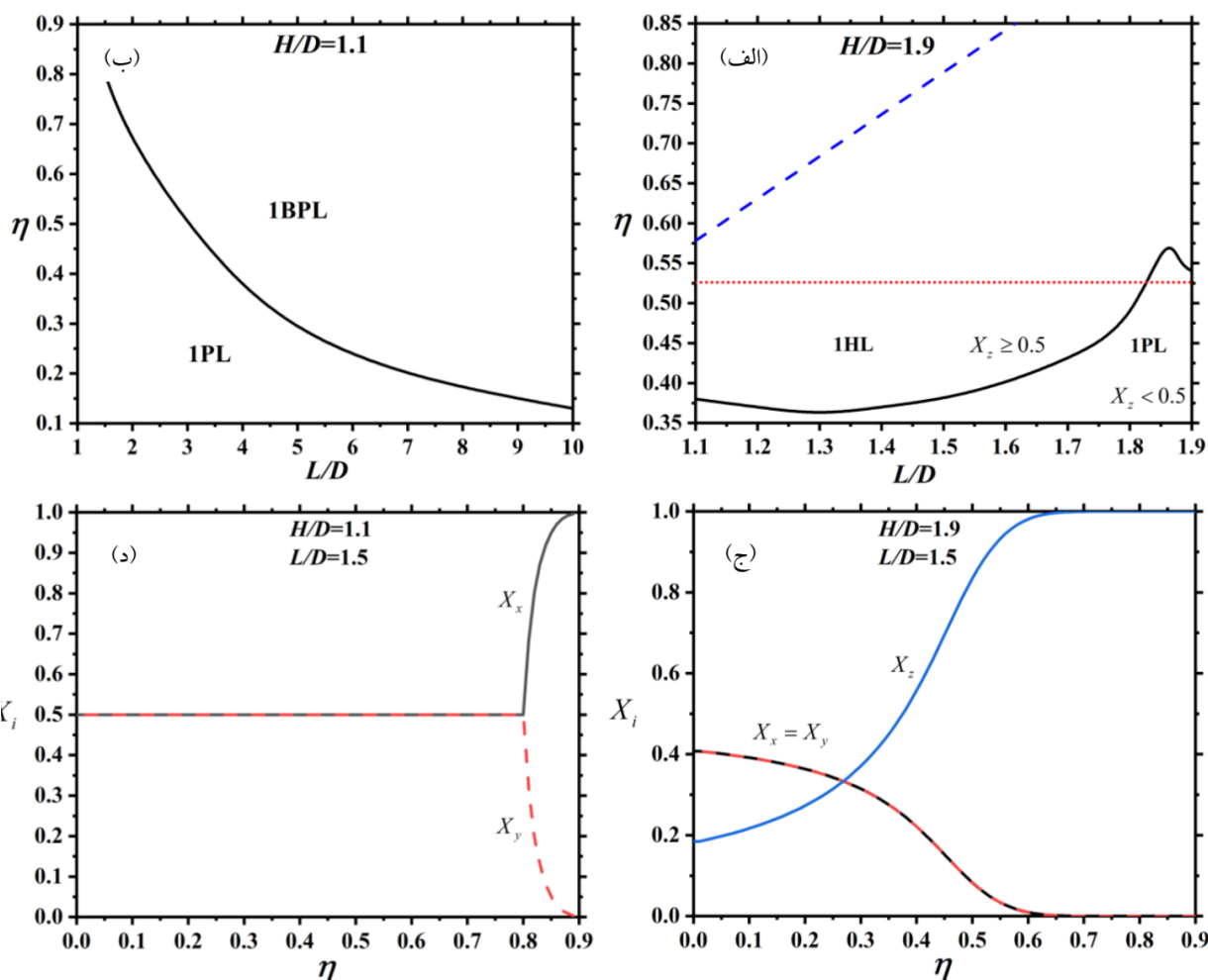
شکل ۵. (الف) نمودار تغییر فازهای ذرات مکعب مستطیل مربوط به $L/D=1/2$ و $1/2 < H/D \leq 2$ با این مقادیر هیچگونه گذار فازی دیده نمی‌شود و فاز ذرات به طور پیوسته از حالت پلنار به حالت هومئوتروپیک تغییر می‌کند که مرز تقریبی این رخداد با خط مشکی رنگ ترسیم شده است. (ب) نمودار تغییر فازهای $L/D=1/7$ و $1/7 < H/D \leq 2$ با این مقادیر نیز هیچگونه گذار فازی دیده نمی‌شود و فاز ذرات به طور پیوسته از حالت پلنار به حالت هومئوتروپیک تغییر می‌کند که مرز تقریبی این پدیده با خط مشکی رنگ ترسیم شده است.

گذارفاز همسانگرد-نماتیک ذرات بیضی شکل و ذرات مستطیل شکل ته گرد^۱ دو بعدی در شبیه سازی‌های مونت کارلو گزارش شده است [۳۷ و ۳۸]. به علاوه در مطالعه نظری این گذارفاز با استفاده از نظریه انزاگر بر روی سامانه شبه دو بعدی متشکل از ذرات استوانه‌ای شکل محدود بین دو دیواره، چنین رفتاری مشاهده شده است [۳۹].

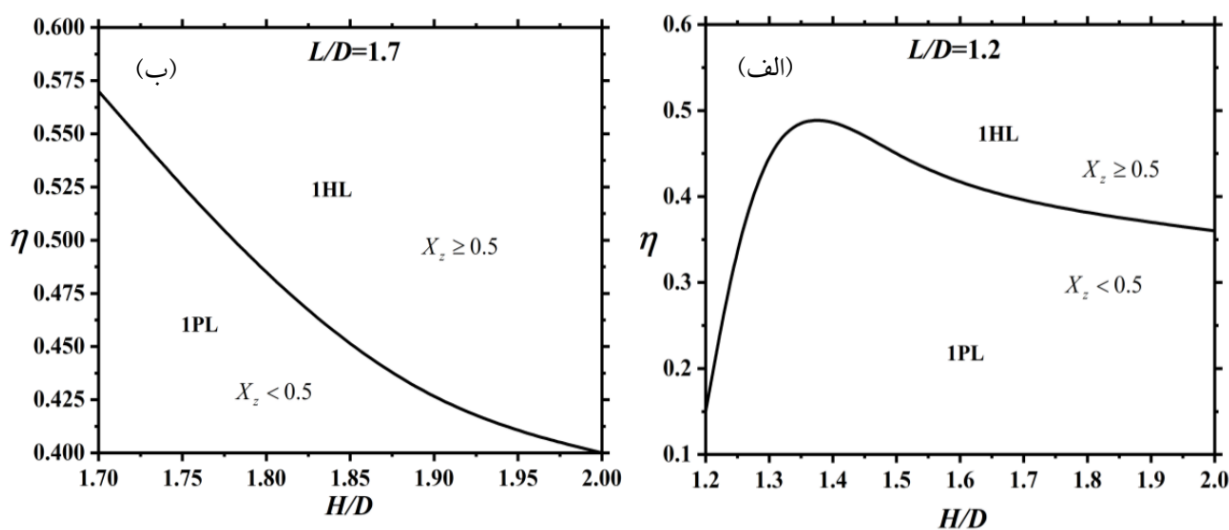
۴. بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی رفتار فازی میله‌هایی با سطح مقطع مربعی و میله‌هایی با سطح مقطع دایره‌ای در بین دو دیواره سخت با استفاده از نظریه پارسونز-لی و به کار بردن تقریب زوانزیگ پرداختیم. با توجه به بررسی مقالات، نظریه پارسونز-لی نتایج بسیار خوبی برای سامانه‌های سه بعدی ارائه کرده است. تمرکز ما یافتن فاصله‌ای از صفحات (H) و اندازه‌ای از ذرات است که در آنها فاز سامانه بدون رخداد گذارفاز تغییر می‌کند. مشخص شد در صورتی که فاصله صفحات از طول ذرات کوچک‌تر باشد برای هر ذره‌ای که نسبت طول (L) آن به

برنده می‌شود و فاز جدید شکل می‌گیرد. مشاهده می‌شود که در شکل ۶. الف برای $1/9 < L/D < 1/85$ رفتار IPL- IHL با افزایش L/D کاهش می‌شود، اگرچه انتظار منطقی این است با توجه به کاهش فضای لازم برای فاز IHL برای ذرات بلندتر، این فاز در چگالی‌های بالاتر خود را نشان بدهد و به طور مداوم با افزایش L/D افزایش یابد. چنین رفتاری در شکل ۷. الف مربوط به ذراتی با $L/D=1/2$ نیز مشاهده می‌شود. در اینجا نیز انتظار می‌رفت با افزایش فاصله صفحات، فاز IHL در چگالی‌های بالاتری رخ دهد حال آن که پس از یک نقطه بیشینه در حوالی $H/D \approx 1/35$ ، این فاز در چگالی‌های پایین‌تری رخ می‌دهد و با افزایش فاصله بین دو دیواره فاز IHL سریع‌تر تشکیل می‌شود و تعداد ذرات کمتری برای تشکیل این فاز با بزرگ‌تر شدن این فاصله نیاز است. همچنین در شکل ۷. ب فاز IHL برای فواصل بزرگ‌تر بین دیواره‌ها در چگالی کمتری رخ می‌دهد که خلاف انتظار است. بنابراین با افزایش اندازه این ذرات، عملاً نقطه بیشینه حذف می‌شود و تغییر IPL به IHL به طور یکنواخت با افزایش فاصله صفحات کاهش می‌یابد. چنین رفتاری در بررسی



شکل ۶. (الف) نمودار تغییر فازهای $H/D=1/9$ و $1/1 \leq L/D < 1/9$ مربوط به میله‌های استوانه‌ای شکل. (ب) نمودار گذار فاز میله‌های استوانه‌ای شکل 1PL و 1HL مربوط به $H/D=1/1$ و $1/1 < L/D \leq 10$. (ج) نمودار کسر مولی بر حسب افزایش η مربوط به $H/D=1/9$ و $L/D=1/5$ (د) نمودار کسر مولی بر حسب افزایش η مربوط به $H/D=1/1$ و $L/D=1/5$.



شکل ۷. (الف) نمودار تغییر فازهای $L/D=1/2$ و $1/2 < H/D \leq 2$ مربوط به میله‌های استوانه‌ای شکل و (ب) نمودار تغییر فازهای $L/D=1/7$ و $1/7 < H/D \leq 2$ مربوط به میله‌های استوانه‌ای شکل.

- برای $H/D=1/9$ و $L/D < 1/9$ و $L/D \leq 1/85$ با افزایش بلندی ذرات، چگالی رخداد فاز 1HL کاهش می‌یابد.
 - برای $L/D=1/2$ و $1/35 \leq H/D \leq 2$ با افزایش فاصله صفحات چگالی رخداد فاز 1HL کاهش می‌یابد.
 - برای $L/D=1/7$ و $1/7 < H/D \leq 2$ به طور کلی با افزایش فاصله صفحات چگالی رخداد فاز 1HL کاهش می‌یابد.
- رفتارهای غیرمنتظره ذرات استوانه‌ای می‌تواند ناشی از عملکرد نامناسب نظریه پارسونز-لی برای ذرات استوانه‌ای در سامانه‌های شبه دوبعدی باشد [۴۰] و یا واقعیتی فیزیکی که به نوبه خود قابل توجه خواهد بود. طبعاً برای ارائه نظر دقیق در این خصوص نیاز به مطالعات بیشتری با استفاده از نظریه‌هایی چون FMT^۱ و شبیه سازی‌های مولکولی است.

D بیشتر از ۱ باشد گذارفاز مرتبه دوم رخ می‌دهد و بیشتر ذرات در جهت خاصی موازی با صفحات قرار می‌گیرند که چگالی رخداد این نوع گذارفاز با افزایش طول ذرات برای هر دو نوع ذره کاهش می‌یابد. همچنین در این مطالعه به این نتیجه رسیدیم در صورتی که فاصله بین صفحات از $2D$ بزرگ‌تر و $1D < L < 2D$ باشد علی‌رغم تغییر فاز سامانه، با افزایش چگالی ذرات هیچگونه گذارفازی برای این نوع ذرات رخ نمی‌دهد. برخلاف رفتارهای مشابهی که از ذرات میله‌ای شکل با سطوح مقطع مربعی و دایره‌ای که در بالا ذکر شدند تفاوت‌هایی نیز مشاهده شد و ذرات استوانه‌ای رفتارهایی دور از انتظار و متفاوت از خود نشان دادند که به طور خلاصه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

مراجع

1. L Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51** (1949) 627.
2. L Mederos, E Velasco, and Y Martínez-Ratón, *J. Phys. Condens. Matter.* **26** (2014) 463101.
3. H H Wensink and C Avendaño, *Phys. Rev. E.* **94** (2016) 62704.
4. G Cinacchi and S Torquato, *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 224506.
5. A Chrzanowska, P I C C Teixeira, H Ehrentraut and D J Cleaver, *J. Phys. Condens. Matter.* **13** (2001) 4715.
6. R J Bushby and O R Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7** (2002) 343.
7. P Huber, *J. Phys. Condens. Matter.* **27** (2015) 103102.
8. M M Piñeiro, A Galindo, and AO Parry, *Soft Matter* **3** (2007) 768.
9. P Poier, S A Egorov, C N Likos, and R Blaak, *Soft Matter* **12** (2016) 7983.
10. F Barmes and D J Cleaver, *Phys. Rev. E.* **69** (2004) 61705.
11. H Reich and M Schmidt, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 326103.
12. L Bellier-Castella, D Caprion, and J P Ryckaert, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 4874.
13. M P Allen, *Mol. Phys.* **117** (2019) 2391.
14. M P Allen, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 5447.
15. L A Madsen, T J Dingemans, M Nakata, and E T Samulski, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 145505.
16. G R Luckhurst, *Thin Solid Films* **393** (2001) 40.
17. H Mundoor, S Park, B Senyuk, H H Wensink, and I I Smalyukh, *Science* **360** (2018) 768.
18. R Alben, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 4299.
19. R Berardi, and C Zannoni, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 5971.
20. R A Skutnik, L Lehmann, S Püschel-Schlotthauer, G Jackson, and M Schoen, *Mol. Phys.* **117** (2019) 2830.
21. J C Eichler, R A Skutnik, A Sengupta, M G Mazza, and M Schoen, *Mol. Phys.* **117** (2019) 3715.
22. R Aliabadi, P Gurin, E Velasco, and S Varga, *Phys. Rev. E.* **97** (2018) 012703.
23. R van Roij, M Dijkstra, and R Evans, *Europhys. Lett.* **49** (2000) 350.
24. R Aliabadi, M Moradi, and S Varga, *Phys. Rev. E* **92** (2015) 032503.
25. H Salehi, S Mizani, R Aliabadi, and S Varga, *Phys. Rev. E.* **98** (2018) 032703.
26. H H Wensink, H Löwen, M Marechal, A Härtel, R Wittkowski, U Zimmermann, A Kaiser, and A M Menzel, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **222** (2013) 3023.
27. A Leferink op Reinink, E van Den Pol, A V Petukhov, G J Vroege, and H N W Lekkerkerker, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **222** (2013) 3053.
28. E Basurto, P Gurin, S Varga, and G Odriozola, *Phys. Rev. Res.* **2** (2020) 13356.
29. J M Kosterlitz and D J Thouless, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** (1973) 1181.
30. D Frenkel and R Eppenga, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1776.

31. R Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1714.
32. H Reich, M Dijkstra, R van Roij, and M Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 7825.
33. M Dijkstra, R van Roij, and R Evans, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 517031.
34. G. Rickayzen, *Mol. Phys.* **95** (1998) 393.
35. L Scolari, T T Alkeskjold, J Riishede, A Bjarklev, D S Hermann, M D Nielsen, and P Bassi, *Opt. Express* **13** (2005) 7483.
36. J D Parsons, *Phys. Rev. A* **19** (1979) 1225.
37. S Lee, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 7036.
38. R Aliabadi, S Nasirimoghadam, and H H Wensink, *Phys. Rev. E* **105** (2022) 064704.
39. J A Cuesta and D Frenkel, *Phys. Rev. A* **42** (1990) 2126.
40. M A Bates and D Frenkel, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 10034.
41. P Gurin, G Odriozola, and S Varga, *New J. Phys.* **23** (2021) 063053.
42. R Aliabadi, *Iran. J. Phys. Res.* **22** (2023) 911.