



Teorie średniego pola molekularnego dla stanu ciekłokrystalicznego

ZBIGNIEW RASZEWSKI, JERZY ZIELIŃSKI, STANISŁAW KŁOSOWICZ

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
Instytut Fizyki Technicznej, Zakład Fizyki i Technologii Krysztalów, ul. gen. S. Kaliskiego 2,
00-908 Warszawa. zbigniew.raszewski@wat.edu.pl, jerzy.zielinski@wat.edu.pl,
stanislaw.klosowicz@wat.edu.pl

Streszczenie. W artykule omówiono teorie średniego pola molekularnego opracowane dla nematycznych ciekłych kryształów, a także podkreślono ich zalety i ograniczenia. Przedstawiono rolę parametru uporządkowania w opisie fazy ciekłokrystalicznej. Zaznaczono rolę molekularnych momentów dipolowych.

Słowa kluczowe: ciekłe kryształy, parametr uporządkowania, teorie molekularne, molekularny moment dipolowy

DOI: 10.5604/01.3001.0016.1476

1. Wprowadzenie

W związku z występowaniem w przyrodzie ciekłokrystalicznego (CK) stanu skupienia materii (mezofaz) pojawiają się pytania:

- jak uzasadnić fakt istnienia mezofazy i występowania przejść fazowych do tej mezofazy od strony cieczy izotropowej czy krystalicznego ciała stałego?
- jak wytłumaczyć „specyficzne” właściwości fizyczne poszczególnych faz mezmorficznych (np. właściwości optyczne i sprężyste w nematycznych czy smektycznych ciekłych kryształach)?

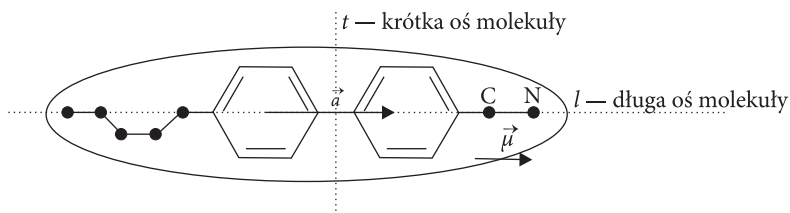
Do dziś nie udało się stworzyć ogólnej spójnej teorii, która opisywałaby wszystkie termotropowe fazy mezmorficzne z uwzględnieniem przejść fazowych zachodzących przy zmianie temperatury. Istnieje natomiast wiele niepełnych teorii opisujących na ogół tylko jedną fazę (najczęściej nematyczną) lub tylko wybrane właściwości CK (najczęściej sprężyste).

Wielokrotnie usiłowano zbudować molekularno-statystyczną teorię CK, tzn. próbowano wyjaśnić ich termodynamiczne właściwości, opierając się na charakterystycznych cechach budowy molekuł i ich struktury elektronowej. Transponując mikroskopowe właściwości cząsteczek do sfery oddziaływań międzymolekularnych, widzimy, że taki sposób opisu ośrodka ciekłokrystalicznego odpowiada przebywaniu cząstki w średnim (wypadkowym) molekularnym polu potencjału pochodzącym od wszystkich jej sąsiadów. Anizotropowe molekuły oddziałują ze sobą w sposób anizotropowy, tworząc osiowosymetryczne „makroskopowe pole potencjalne”. Energia potencjalna molekuł pogrążonych w średnim polu molekularnym zależy od wzajemnego ustawienia się kierunków ich długich osi. W pewnej temperaturze T energia układu osiągnie wartość minimalną, jeżeli w rozważanym ośrodku wytworzy się uporządkowanie orientacyjne (określone przez parametry molekularne i temperaturę). W uporządkowaniu tym długie osie molekuł preferują pewien kierunek w przestrzeni. Powstaje zatem w skali makroskopowej stan ciekłokrystaliczny, osiowosymetryczny względem kierunku uporządkowania. Uporządkowanie orientacyjne występujące w CK (nematyku) determinuje anizotropowe właściwości tego ośrodka. W tym miejscu należy wspomnieć, że naszkicowane powyżej na gruncie średniego pola molekularnego najprostsze mechanizmy powstawania uporządkowania w CK nie wykluczają płynności ośrodka, ale również nie wytwarzają uporządkowania translacyjnego.

2. Parametr uporządkowania

W nematycznym ciekłym kryształcie (NCK) „długie osie” wydłużonych, elipsoidopodobnych molekuł w określonej temperaturze T mają tendencję do ukierunkowywania się wzdłuż pewnego „wyróżnionego” kierunku w przestrzeni (w pierwszym przybliżeniu tego samego dla wszystkich cząsteczek), podczas gdy środki ich mas przyjmują całkiem przypadkowe położenia, tak jak to ma miejsce w zwykłej cieczy izotropowej. Przyjęto, że ten średni kierunek uporządkowania NCK powszechnie będzie oznaczany bezwymiarowym wektorem \vec{n} (o długości jednostkowej) zwanym w literaturze przedmiotu direktorem (ang. *director*).

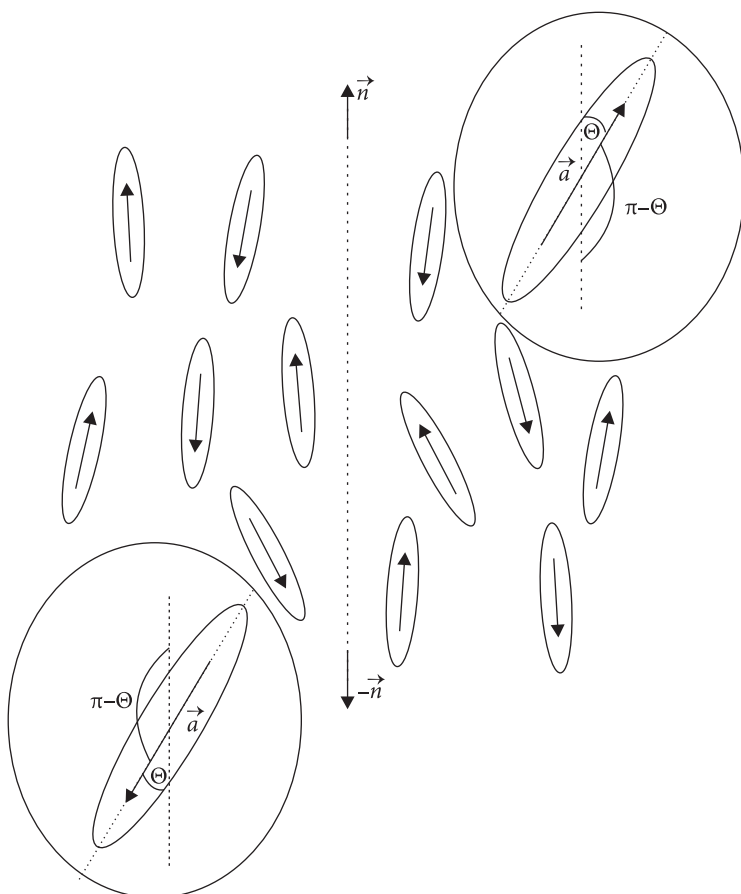
Wydłużony kształt dość dużej molekuły NCK upoważnia do jej modelowego opisu jako obiektu o kształcie elipsoidy obrotowej lub sztywnego pręta. Tak opisaną molekułę NCK możemy jednoznacznie scharakteryzować molekularnym wektorem jednostkowym \vec{a} . Kierunek tego wektora pokrywa się z kierunkiem długiej osi molekuły, zaś zwrot może być wyróżniony asymetrią rozmieszczenia grup funkcyjnych lub zwrotem wektora momentu dipolowego tej molekuły tak, jak to widzimy na rysunku 1 dla przypadku molekuły 5CB (4, 4'-n pentylo-cyjanodwufenyl).



Rys. 1. Molekuła 5CB z modelowo przypisanym jej wersorem molekularnym \vec{a} . Kierunek wektora \vec{a} pokrywa się z kierunkiem dłuższej osi l elipsoidy momentu bezwładności molekuli, zaś jego zwrot jest jednoznacznie określony zwrotem wektora momentu dipolowego

Bezustanne ruchy termiczne cząsteczek powodują ciągłe zmiany ich położenia i kierunków w przestrzeni. Dzieje się tak, ponieważ w nematyku rotacje molekuł względem ich długich (l), jak i krótkich (t) osi elipsoid bezwładności są całkowicie swobodne. W tej sytuacji, mimo że zwrot molekuł jest wyróżniony wektorem \vec{a} , to jednak w makroskopowej objętości NCK średni rzut wersorów molekularnych \vec{a} na kierunek direktora \vec{n} (lub jakiegokolwiek innej osi w przestrzeni) znika (tzn. $\langle \vec{a} \cdot \vec{n} \rangle = 0$). Schematycznie ten stan rzeczy przedstawiono na rysunku 2. W makroskopowej objętości NCK (np. w 1 mm^3 5CB o gęstości $\rho = 1026 \text{ kg/m}^3$ w $T = 293 \text{ K}$ znajduje się $2,5 \cdot 10^{18}$ cząsteczek) w dowolnej chwili t istnieje zawsze taka sama liczba molekuł o kącie θ pomiędzy wektorami \vec{n} i \vec{a} co molekuł o kącie $\pi - \theta$ pomiędzy tymi wektorami. Taki stan rzeczy powoduje, że średnie rzuty wersorów molekularnych \vec{a} molekuł z kątami θ należącymi do przedziału $[\theta + d\theta]$ i kątami $\pi - \theta$ należącymi do przedziału $[\pi - (\theta + d\theta)]$ zawsze się znoszą, bez względu na arbitralnie wybrany kierunek direktora \vec{n} . Stąd wniosek, że wybór zwrotu direktora nie ma najmniejszego znaczenia fizycznego i może być on zawsze dowolnie obrany. Przyjmuje się zatem, że w większości ciekłych kryształów wektor \vec{n} jest identyczny z wektorem odwróconym $-\vec{n}$ ($\vec{n} \equiv -\vec{n}$). Należy zaznaczyć, że tożsamość ta przestaje obowiązywać w przypadku określenia direktora w ciekłokrystalicznych ferroelektrycznych warstwach smektycznych, gdzie rotacja molekuł wokół ich długiej osi jest „nieco przyhamowana”, co sprawia, że wypadkowy moment dipolowy warstwy jest skierowany w jedną stronę.

Jak widać, kierunek direktora wyznacza lokalny (w skali makroskopowej) średni kierunek uporządkowania NCK i nie jest związany z kierunkiem momentu dipolowego molekuli czy rozmieszczeniem w niej pewnych grup funkcyjnych. Właściwości fizyczne tak ukierunkowanego zbioru „wydłużonych” molekuł (tak uformowanej fazy nematycznej) będą zatem inne, jeżeli dokonujemy pomiarów właściwości fizycznych NCK wzdłuż kierunku direktora, inne zaś, gdy prowadzimy pomiary w kierunku poprzecznym. Tak ukształtowany anizotropowy osiowosymetryczny (o symetrii $D_{\infty z}$) ośrodek ciekłokrystaliczny jest zatem optycznie jednoosiowy, a jego oś optyczna jest równoległa do kierunku direktora \vec{n} [1].



Rys. 2. Schemat orientacyjnego uporządkowania molekuł w nematycznym ciekłym kryształach

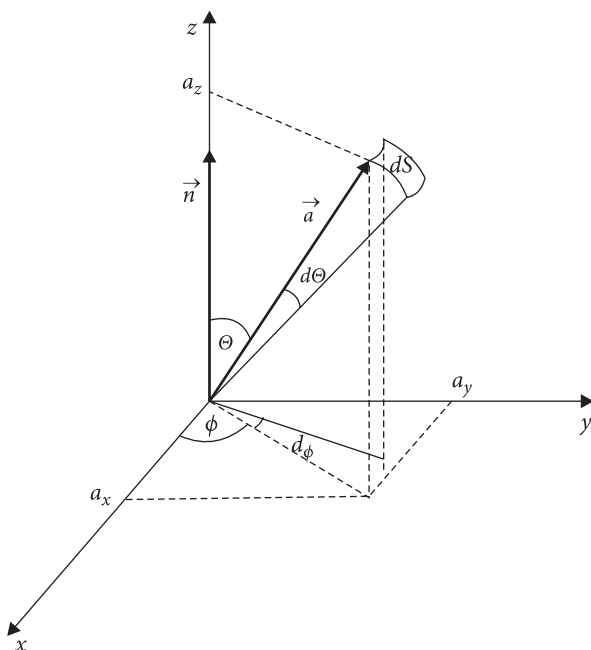
Aby opisać stopień orientacyjnego uporządkowania cząsteczek w stosunku do direktora \vec{n} , wprowadzamy laboratoryjny układ odniesienia $Oxyz$, w którym oś Oz pokrywa się z директором NCK. Z racji osiowej symetrii $D_{\infty z}$ tego ośrodka kątową orientację molekuły (scharakteryzowanej jednoznacznie wektorem \vec{a}) możemy łatwo opisać za pomocą kątów biegunowych θ i φ układu sferycznego (a, θ, φ) związanego z układem laboratoryjnym $Oxyz$ i molekułą tak, jak to pokazano na rysunku 3.

Znając kąty biegunowe θ i φ molekuły, współrzędne jednostkowego wektora molekularnego \vec{a} w układzie $Oxyz$ możemy zapisać:

$$a_x = \sin\theta \cos\varphi, a_y = \sin\theta \sin\varphi, a_z = \cos\theta, \quad (1)$$

a orientacyjne uporządkowanie molekuł można wyrazić przy pomocy pewnej funkcji rozkładu $f(\theta, \varphi)$. Funkcja rozkładu $f(\theta, \varphi)$ określa stosunek liczby cząstek o kierunku wyznaczonym przez kąty θ i φ do całkowitej liczby cząsteczek w zbiorze, którego

uporządkowanie jest opisane директором \vec{n} . W NCK mamy w sensie makroskopowym oś się symetrię względem kierunku uporządkowania. Oznacza to, że orientacje o określonym kącie φ_i są jednakowo prawdopodobne dla wszystkich kątów $\varphi \in [0, 2\pi]$, co sprawia, że funkcja rozkładu nematyczna jest niezależna od kąta φ .



Rys. 3. Kąty biegunowe θ i φ w układzie sferycznym (a, θ, φ) związany z układem laboratoryjnym Oxyz opisują jednoznacznie orientację molekuly w NCK

Znając funkcję rozkładu $f(\theta)$ gęstości prawdopodobieństwa, możemy obliczyć prawdopodobieństwo $dP(\theta)$ znalezienia się molekuly w położeniu o orientacji określonej kątami θ i φ należącymi odpowiednio do przedziałów $[\theta + d\theta]$ i $[\varphi + d\varphi]$.

$$dP(\theta) = f(\theta)d\Omega \quad (2)$$

gdzie $d\Omega$ jest elementem kąta bryłowego o postaci:

$$d\Omega = \frac{dS}{a^2} = \frac{ad\theta a \sin\theta d\varphi}{a^2} = \sin\theta d\theta d\varphi \quad (3)$$

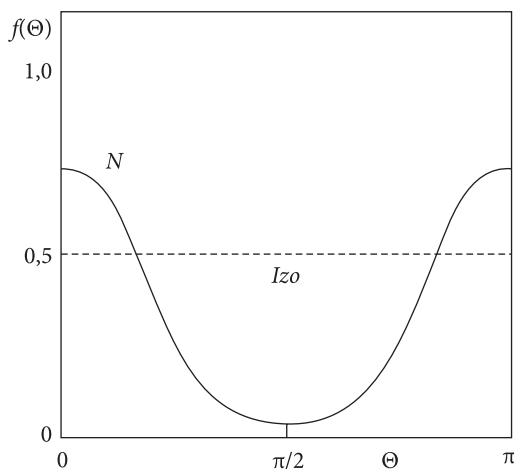
i wierzchołku umieszczonym w początku układu współrzędnych Oxyz (patrz rys. 3).

Aby funkcja rozkładu $f(\theta)$ miała sens fizyczny funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa, musi być „unormowana”. Zatem za funkcję rozkładu opisującą

uporządkowanie orientacyjne NCK będziemy uważać znormalizowaną funkcję $f(\theta)$, która spełnia poniższe równanie:

$$\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta \right] d\varphi = 2\pi \quad (4)$$

Kształt funkcji rozkładu $f(\theta)$ zależy głównie od rodzaju substancji, jej fazy skupienia i temperatury. Inny kształt (przebieg) będzie miała funkcja $f(\theta)$ w fazie nematycznej, a inny w warstwie smektycznej. Na rysunku 4 przedstawiono przybliżony kształt funkcji $f(\theta)$ dla fazy nematycznej i izotropowej (Izo).



Rys. 4. Kształt funkcji rozkładu $f(\theta)$ dla fazy nematycznej N (linia ciągła) i izotropowej Izo (linia przerywana)

Ze względu na symetrię osiową rozkładu cząsteczek w NCK wokół \vec{n} wszystkie funkcje rozkładu $f(\theta)$ w tej fazie nie zależą od kąta φ . Ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia molekuly w NCK o kierunku o orientacji θ jest równe prawdopodobieństwu przyjęcia przez nią zwrotu przeciwnego, to funkcja $f(\theta)$ jest symetryczna względem kąta $\theta = \pi/2$, tzn. $f(\theta) = f(\pi - \theta)$. Z wykresu funkcji rozkładu $f(\theta)$ znajdującego się na rysunku 4 wynika, że największa liczba molekuł przyjmuje pozycję równoległą do direktora \vec{n} , a więc tworzy z nim kąty $\theta = 0$ lub $\theta = \pi$. Możemy również zauważyć, że w każdej chwili pewna, stosunkowo niewielka, liczba molekuł ma kierunek prostopadły do wektora \vec{n} .

W fazie izotropowej wszystkie kąty θ są jednakowe prawdopodobne, a więc gęstość prawdopodobieństwa, czyli funkcja rozkładu, dla tej fazy przyjmuje pewną wartość stałą, $f(\theta) = C$. Warunek unormowania (4) dla fazy izotropowej możemy zapisać jako:

$$\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi C \sin \theta d\theta \right] d\varphi = C \int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi C \sin \theta d\theta \right] d\varphi = 2\pi \quad (5)$$

Z powyższego wyniku, że funkcja rozkładu dla fazy izotropowej wynosi:

$$f(\theta) = 0,5 \text{ dla } \theta \in [0, \pi] \quad (6)$$

Stopień orientacyjnego uporządkowania molekuł w NCK wokół direktora \vec{n} możemy również opisać ilościowo za pomocą pewnej liczby wprowadzonej po raz pierwszy przez Cwietkova [2]. Jest ona powszechnie nazywana parametrem uporządkowania i oznaczana literą S [3]. Parametr uporządkowania S określony jest wzorem:

$$S = \frac{1}{2} \left(\langle 3 \cos^2 \theta \rangle - 1 \right) = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right) \quad (7)$$

gdzie θ to kąt pomiędzy długą osią molekuly a kierunkiem direktora \vec{n} (rys. 3). Uśrednienie jest przeprowadzane po wszystkich molekułach należących do obszaru, który uważamy za jednorodnie uporządkowany, a jego uporządkowanie jest określone директором \vec{n} .

W przypadku ośrodka doskonale uporządkowanego wzdłuż osi Oz , w którym wszystkie molekuly przyjmują kąty $\theta = 0$ lub $\theta = 2\pi$, wartość średnia $\langle \cos^2 \theta \rangle$ wynosi dokładnie 3 i parametr uporządkowania S jest równy jedności ($S = 1$).

W przypadku ośrodka, w którym uporządkowanie orientacyjne nie występuje (w fazie izotropowej), wszystkie kąty θ są jednakowo prawdopodobne. Funkcja rozkładu w tym ośrodku (jak wykazano powyżej) przyjmuje wartość stałą, $f(\theta) = 1/2$. W tym przypadku wartość średnia $\langle \cos^2 \theta \rangle$ wynosi:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle &= \frac{\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi f(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right] d\varphi}{\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta \right] d\varphi} = \\ &= \frac{\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi \frac{1}{2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right] d\varphi}{\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi \frac{1}{2} f(\theta) \sin \theta d\theta \right] d\varphi} = \frac{2\pi \frac{1}{2} \frac{2}{3}}{2\pi \frac{1}{2} 2} = \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (8)$$

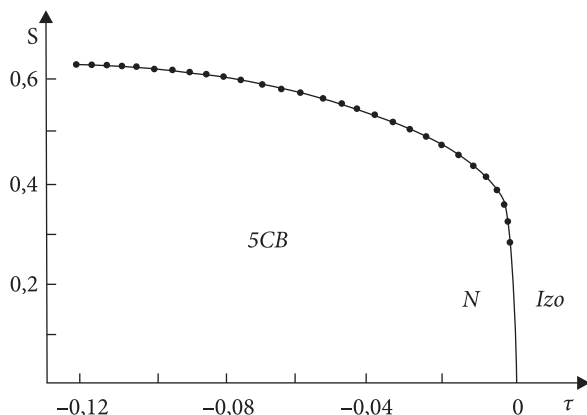
i wtedy parametr uporządkowania S jest dokładnie równy zero ($S = 0$).

Zatem w CK parametr uporządkowania $S \in (0, 1)$. W typowym NCK parametr S przyjmuje wartości od $S = 0,3$ do $S = 0,7$ [3–5]. Na rysunku 5 przedstawiono parametr uporządkowania S dla 5CB (4,4'-n-pentylo-cyjanodifenyłu) w funkcji temperatury zredukowanej τ

$$\tau = \frac{T - T_C}{T_C} \quad (9)$$

gdzie T to temperatura CK w skali bezwzględnej, a T_C to temperatura (klarowania) przejścia od fazy nematycznej (N) do fazy izotropowej.

Widzimy, że dla nematyków parametr S maleje wraz ze wzrostem temperatury zredukowanej τ , osiągając wartość najmniejszą w pobliżu przejścia od stanu N (nematycznego) do stanu Izo. W pobliżu przejścia dla $\tau = 0$ parametr uporządkowania jest mały ($S \approx 0,3$ dla 5CB), ale większy od zera. W temperaturze przejścia $\tau = 0$ ($T_C = 308,0$ K dla 5CB) parametr ten skokowo spada do zera, co widać wyraźnie na rysunku 5.



Rys. 5. Parametr S w funkcji temperatury zredukowanej τ dla 5CB [6]

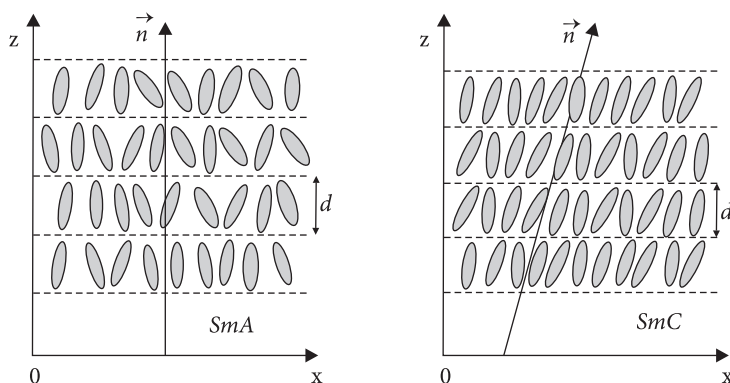
Parametr uporządkowania $S(T)$ charakteryzuje samoistne (samouzgodnione) uporządkowanie długich osi molekuł danego ciekłego kryształu pod wpływem oddziaływań międzymolekularnych i ruchów termicznych, jakie ustala się w danej temperaturze T w określonym (małym o objętości $h \sim 0,1 \mu\text{m}^2$) skupisku molekuł CK, wokół własnego, indywidualnego dla tego skupiska direktora \vec{n} .

Makroskopowa próbka CK o dostatecznie dużej objętości (\sim kilka mm^3), pozostawiona swobodnie sama sobie (nieobecne są zewnętrzne pola elektryczne i magnetyczne oraz oddziaływania powierzchniowe związane z ograniczeniem próbki), składa się z bardzo dużej ilości małych skupisk molekularnych. W każdym skupisku (niewielkim elemencie ośrodka CK przypominającym nieco rój pszczeli) pod wpływem tych samych oddziaływań międzymolekularnych i ruchów termicznych ustala się w danej temperaturze T wokół lokalnego, indywidualnego dla danego skupiska direktora \vec{n} takie samo uporządkowanie orientacyjne molekuł opisane parametrem $S(T)$. Ponieważ każde skupisko składa się z podobnej liczby identycznych molekuł, w skupiskach tych ustalają się jednakowe uporządkowania orientacyjne opisane takimi samymi parametrami $S(T)$, ale wokół dyrektorów o różnych kierunkach w próbce. Oczywiście każdy taki obszar przestrzenny („skupisko molekuł”, inaczej „rój molekularny” czy „domena ciekłokrystaliczna”) o jednorodnym uporządkowaniu orientacyjnym charakteryzuje się określoną anizotropią właściwości optycznych, dielektrycznych i magnetycznych.

Doświadczalnym przejawem takiego uporządkowania jest obserwowane zmętnienie substancji ciekłokrystalicznej przechowywanej w przezroczystym naczyniu o makroskopowej objętości.

Jednorodność uporządkowania (jednorodność wektorowego pola „lokalnych dyrektorów”) w całej makroskopowej próbce CK możemy uzyskać poprzez oddziaływanie na ciekłokrystaliczną warstwę porządkującymi czynnikami powierzchniowymi albo przez działanie zewnętrznych pól elektrycznych i magnetycznych. Zewnętrzne czynniki porządkujące mają wpływ na ukształtowanie jednorodnego pola wektorowego dyrektorów całej próbki („uformowanie jednej dużej domeny”), jednak nie są w stanie wpływać na ruchy pojedynczych molekuł, a tym samym nie mogą zmienić wartości parametru $S(T)$ mierzonego dla całej jednorodnie uporządkowanej próbki.

Trochę inaczej wygląda opis uporządkowania w smektycznych ciekłych kryształach (SCK). W ortogonalnym smektyku SmA czy w skośnym smektyku SmC (które przedstawiono schematycznie na rysunku 6) istnienie warstw smektycznych (porządku koordynacyjnego) nie wyklucza istnienia uporządkowania orientacyjnego molekuł w tych warstwach. Porządek ten możemy również opisać za pomocą funkcji rozkładu $f(\theta)$.



Rys. 6. Schematyczne przedstawienie uporządkowania orientacyjnego molekuł w warstwach smektycznych oraz uporządkowania koordynacyjnego warstw w smektyku SmA i SmC. Oś Oz jest prostopadła do płaszczyzn smektycznych, wektor \vec{n} wyznacza kierunek direktora w warstwie, a d określa grubość warstwy smektycznej

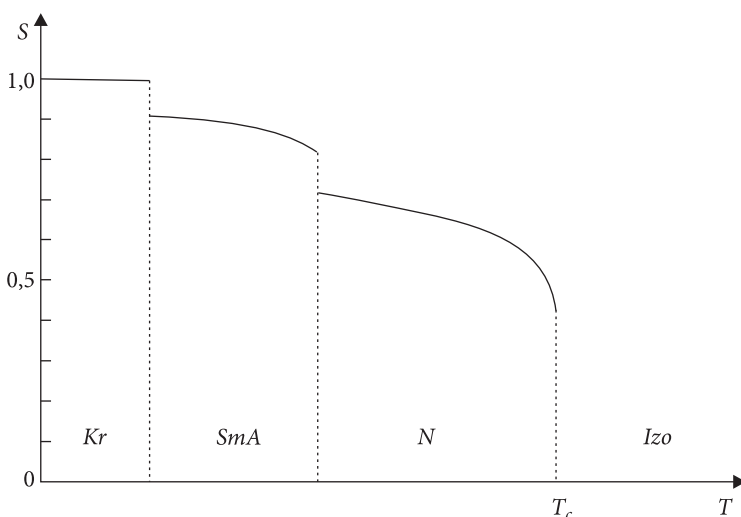
Opis uporządkowania smektyków powinien uwzględniać zatem zarówno orientacyjne uporządkowanie molekuł w warstwach, jak i „warstwowy” rozkład rozłożeń środków mas molekuł w CK. Opisu tego możemy dokonać, podając jednocześnie dwa parametry. Uporządkowanie orientacyjne opisujemy zazwyczaj za pomocą zwykłego parametru S zdefiniowanego wzorem (7), zaś drugi parametr σ ma postać [3, 4, 7, 8]

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[\left\langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle \right] \quad (10)$$

gdzie d to grubość warstwy smektycznej.

Parametr σ opisuje okresową zmianę gęstości SCK o strukturze warstwowej, z warstwami o grubości d . Jeżeli jednocześnie S i σ są równe zero ($S = 0$ i $\sigma = 0$), to mamy do czynienia z fazą izotropową. W nematyku mamy $S \neq 0$ i $\sigma = 0$, a w smektyku obydwa parametry są różne od zera ($S \neq 0$ i $\sigma \neq 0$). Idąc tym tropem, możemy powiedzieć, że kryształowi stałemu (Kr) należy przypisać $S = 1$ i $\sigma \neq 0$. Trzeba zaznaczyć, że dla smektyków parametr uporządkowania S jest znacznie wyższy niż dla nematyków i wynosi $S \cong 0,8 \div 0,9$. Typową zależność orientacyjnego parametru uporządkowania S od temperatury T dla substancji mającej fazy: stałą Kr o $S = 1$, smektyczną SmA o $S \in (0,7; 0,9)$, nematyczną N o $S \in (0,3; 0,7)$ i izotropową Izo o $S = 0$ przedstawiono schematycznie na rysunku 7.

Orientacyjne uporządkowanie molekuł w CK jest główną przyczyną pojawienia się w substancji ciekłokrystalicznej anizotropowych właściwości fizycznych. Pełny opis anizotropowych właściwości (np. optycznych, dielektrycznych, elektrycznych czy magnetycznych) otrzymamy, posługując się funkcją rozkładu $f(\theta)$ kątów θ ułożenia molekuł CK wokół direktora \vec{n} .



Rys. 7. Schematyczna zależność parametru uporządkowania orientacyjnego S od temperatury T dla substancji CK mającej fazy: stałą Kr o $S = 1$, smektyczną SmA o $S \in (0,7; 0,9)$, nematyczną N o $S \in (0,3; 0,7)$ i izotropową Izo o $S = 0$

Znajomość funkcji $f(\theta)$ w postaci jawnej, która dla każdego CK w każdej temperaturze T jest inna, jest niezbędna do zbudowania dostatecznie dokładnego modelu wiążącego daną makroskopową wielkość fizyczną próbki NCK (np. składowe tensorów ε_{ij} przenikalności elektrycznej czy współczynników depolaryzacji światła spolaryzowanego ρ_i) z parametrami molekularnymi molekuł budujących mezofazę (np. ich momentami dipolowymi i polaryzowalnościami elektronowymi wiązań) oraz sposobem jej uporządkowania. Ponieważ wyznaczenie funkcji rozkładu dla danego NCK jest przedsięwzięciem niezmiernie trudnym, poszukiwaną funkcję $f(\theta)$ możemy przybliżyć jej rozwinięciem w szereg stowarzyszonych wielomianów Legendre'a [4, 5, 7, 9].

$$f(\theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{2L+1}{2} \langle P_L(\cos\theta) \rangle P_L(\cos\theta) \quad (11)$$

gdzie L to stopień wielomianu.

W przypadku jednoosiowych (elipsoidalnych) cząsteczek budujących jednoosiową fazę nematyczną, w której na funkcję rozkładu narzucony jest warunek $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ (będący konsekwencją nierozróżnialności dwóch końców molekuly), funkcję $f(\theta)$ możemy zapisać jako kombinację liniową kolejnych wielomianów Legendre'a o parzystych wartościach parametrów L . W tej sytuacji (11) możemy zapisać:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \langle P_0(\cos\theta) \rangle P_0(\cos\theta) + \frac{5}{2} \langle P_2(\cos\theta) \rangle P_2(\cos\theta) + \frac{9}{2} \langle P_4(\cos\theta) \rangle P_4(\cos\theta) + \frac{13}{2} \langle P_6(\cos\theta) \rangle P_6(\cos\theta) + \dots \quad (12)$$

gdzie poszczególne wielomiany Legendre'a $P_L(\cos\theta)$ mają postać:

$$P_0(\cos\theta) = 1$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$$

$$P_6(\cos\theta) = \frac{1}{8}(693\cos^6\theta + 945\cos^4\theta - 315\cos^2\theta - 15)$$

.....

Widzimy, że w rozwinięciu funkcji $f(\theta)$ danym równaniem (12) współczynniki rozwinięcia są równe średnim wartościom $\langle P_L(\cos\theta) \rangle$ kolejnych wielomianów Legendre'a.

Oznaczając:

$$S_0 = \langle P_0(\cos\theta) \rangle = 1 \quad (13)$$

$$S_2 = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \right\rangle \equiv S \quad (14)$$

$$S_4 = \langle P_4(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \right\rangle \quad (15)$$

$$S_6 = \langle P_6(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{1}{8}(693\cos^6\theta + 945\cos^4\theta - 315\cos^2\theta - 15) \right\rangle \quad (16)$$

funkcję rozkładu możemy przedstawić w postaci:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{5}{2}S_2P_2(\cos\theta) + \frac{9}{2}S_4P_4(\cos\theta) + \frac{13}{2}S_6P_6(\cos\theta) + \dots \quad (17)$$

Funkcja rozkładu $f(\theta)$, a więc także anizotropowe właściwości fizyczne NCK, jest tym pełniej opisana, im więcej znamy współczynników rozwinięcia („parametrów uporządkowania S_i ”) w równaniu (17). Chociaż parametry uporządkowania zwykle dla dużej liczby cząsteczek CK spełniają poniższą relację:

$$S_2 > S_4 > S_6 > \dots$$

to szereg (17) nie jest „bardzo szybko” zbieżny, ze względu na stojące przed parametrami uporządkowania (S_2, S_4, \dots) dość duże współczynniki liczbowe ($5/2$ przed S_2 , $9/2$ przed S_4 czy $13/2$ przed S_6). Widzimy, że średnia wartość wielomianu Legendre’a drugiego stopnia $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ opisana (14) odpowiada parametrowi uporządkowania S_2 ciekłego kryształu, który jest tożsamy z parametrem uporządkowania Cwietkova S , zdefiniowanym wcześniej wzorem (7).

Pomimo faktu, że funkcja rozkładu zawierająca tylko dwa pierwsze człony równania (17) o postaci:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{5}{2}SP_2(\cos\theta) \quad (18)$$

jest dużym uproszczeniem matematycznym, to parametr uporządkowania $S \equiv S_2$ jest wystarczająco dobry, aby opisać anizotropowe właściwości optyczne, elektryczne, dielektryczne czy magnetyczne NCK.

Możemy łatwo przeprowadzić eksperyment myślowy lub komputerowy, tworząc kilka prostych konfiguracji molekuł o tej samej liczbie cząsteczek opisanych tym samym parametrem uporządkowania $S \equiv S_2$, a różniących się parametrami uporządkowania wyższych rzędów S_4 i S_6 . Dwa parametry uporządkowania S_2 i S_4

(zawierające czynniki $\langle \cos^2 \theta \rangle$ i $\langle \cos^4 \theta \rangle$) dają na tyle dobrą informację o istniejącej konfiguracji molekuł, że znajomość dwóch parametrów uporządkowania S_2 i S_4 pozwala wiarygodnie opisać współczynniki depolaryzacji światła spolaryzowanego.

Należy zaznaczyć, że do tej pory udało się eksperymentalnie wyznaczyć (z sensowną dokładnością) jedynie parametry uporządkowania S_2 i S_4 . Funkcja rozkładu zawierająca tylko trzy pierwsze człony o postaci:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{5}{2} S_2 P_2(\cos \theta) + \frac{9}{2} S_4 P_4(\cos \theta) \quad (19)$$

daje jednak na tyle dobry opis uporządkowania orientacyjnego, że jesteśmy w stanie opisać jakościowo i ilościowo prawie wszystkie fizyczne właściwości anizotropowe w NCK.

Trzeba podkreślić, że CK nie wykazują pełnej symetrii obrotowej, tzn. rotacje wokół długich molekuł nie są całkowicie swobodne, więc pojawia się uporządkowanie także wzdłuż osi Ox i Oy . Dlatego w ogólnym przypadku parametr uporządkowania CK jest wielkością tensorową i ma postać [8]:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\langle 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle - \delta_{ij} \right) \quad (20)$$

gdzie i, j to osie Ox i Oy układu współrzędnych $Oxyz$, w którym dyrektor \vec{n} jest równoległy do osi Oz .

2.1. Teoria średniego pola molekularnego

Wielokrotnie usiłowano zbudować molekularno-statystyczną teorię CK wyjaśniającą ich termodynamiczne właściwości na podstawie charakterystycznych cech budowy molekuł i ich struktury elektronowej. Generalnie istnieją trzy typy oddziaływań międzycząsteczkowych, tj. siły van der Waalsa, wiązanie wodorowe i oddziaływania jonowe. Tak więc całkowita siła działająca między dwiema wybranymi molekułami ośrodka jest sumą tych trzech oddziaływań. Między takimi samymi molekułami w CK występują głównie oddziaływania van der Waalsa o naturze elektrostatycznej, dyspersyjnej, indukcyjnej i odpychającej. Bazując na wyżej wymienionych siłach, można wyprowadzić formułę na potencjał średniego pola molekularnego, działający na nematogenną molekułę zanurzoną w ośrodku nematycznym, w funkcji jej orientacji względem direktora w NCK.

Pierwszą taką teorię zbudował Max Born w 1916 roku [10]. Założył on, że koniecznym warunkiem występowania mezofazy jest to, aby molekuły nematogenne posiadały stały (różny od zera) elektryczny moment dipolowy $\vec{\mu}$. Wybrał najrzadszy, ale za to najbardziej poglądowy przypadek, gdy molekuły CK mają momenty dipolowe skierowane wzdłuż długich osi. Wtedy i -ta molekuła (rys. 8) o momencie dipolowym $\vec{\mu}_i = \vec{e}_i \mu$, gdzie \vec{e}_i to wersor tej molekuły opisany kątami θ_i i φ_i , znajdująca

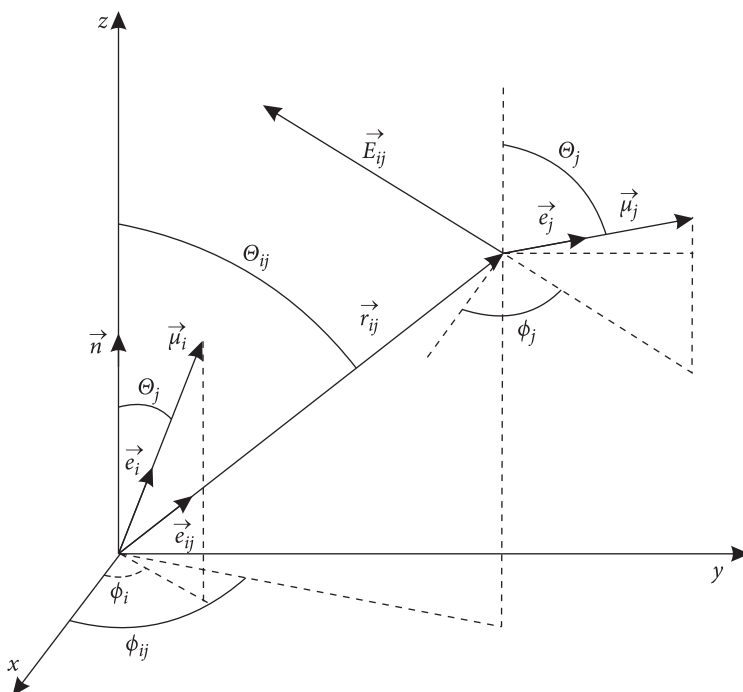
się w ośrodku o przenikalności elektrycznej ϵ , w punkcie określonym wektorem wodzącym $\vec{r}_{ij} = \vec{e}_{ij}r_{ij}$, wytwarza pole elektryczne \vec{E}_{ij} o postaci (patrz [P2], przypisy):

$$\vec{E}_{ij} = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \left[\vec{e}_i - 3(\vec{e}_i \cdot \vec{e}_{ij})\vec{e}_{ij} \right] \quad (21)$$

gdzie \vec{e}_{ij} to wersor wektora \vec{r}_{ij} opisany kątami θ_{ij} i φ_{ij} definiujący odległość pomiędzy środkami ciężkości rozpatrywanych molekuł.

Jeżeli j -ta molekula o momencie dipolowym $\vec{\mu}_j = \vec{e}_j\mu$ (gdzie \vec{e}_j to wersor tej molekuly opisany kątami θ_j i φ_j) znajdzie się w punkcie $(r_{ij}, \theta_{ij}, \varphi_{ij})$, gdzie panuje pole elektryczne \vec{E}_{ij} (pochodzące od i -tej molekuly), to otrzyma energię $U_{ij}^{dip} = \vec{E}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j$ (patrz P1, przypisy), którą możemy zapisać następująco:

$$U_{ij}^{dip} = \vec{E}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \left[\vec{e}_j \cdot \vec{e}_i - 3(\vec{e}_i \cdot \vec{e}_{ij})\vec{e}_j \cdot \vec{e}_{ij} \right] \quad (22)$$



Rys. 8. i -ta molekula NCK o momencie dipolowym $\vec{\mu}_i = \vec{e}_i\mu$, gdzie \vec{e}_i to wersor tej molekuly opisany kątami θ_i i φ_i , w punkcie ośrodka określonym wektorem wodzącym $\vec{r}_{ij} = \vec{e}_{ij}r_{ij}$ wytwarza pole elektryczne \vec{E}_{ij} , w którym zanurzona jest j -ta molekula o momencie dipolowym $\vec{\mu}_j = \vec{e}_j\mu$ (gdzie \vec{e}_j to wersor j -tej molekuly opisany kątami θ_j i φ_j)

Transformując to wyrażenie do współrzędnych sferycznych i uśredniając je po kątach θ_{ij} i φ_{ij} otrzymujemy:

$$U_{ij}^{dip} = \frac{\mu^2}{r_{ij}^3} A \left[\cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \right] \quad (23)$$

gdzie A jest pewną stałą, która zależy od rodzaju NCK oraz r_{ij} .

W NCK mamy w sensie makroskopowym osiową symetrię względem kierunku uporządkowania. Korzystając z tej właściwości, możemy „potencjał” U_{ij}^{dip} uśrednić po obrocie względem kierunku uporządkowania, a więc po kątach φ_i i φ_j . To uśrednienie prowadzi do kolejnego wyrażenia na U_{ij}^{dip} o postaci:

$$U_{ij}^{dip} = \frac{2\mu^2}{r_{ij}^3} D \cos \theta_i \cos \theta_j \quad (24)$$

gdzie nowa stała D zależy od „starej” stałej A (23), rodzaju NCK i r_{ij} .

Energia U_{ij}^{dip} dana wzorem (24) to tzw. potencjał Borna. Opisuje on tylko energię oddziaływania (w tym przypadku tylko od oddziaływania typu stały dipol — stały dipol) pojedynczej j -tej molekuly na inną pojedynczą i -tą molekułę w NCK. Na i -tą wybraną z ośrodka NCK molekułę o orientacji θ_i działają oczywiście siły międzycząsteczkowe pochodzące od pozostałych molekuł tego ośrodka. Siły oddziaływania typu stały dipol – stały dipol według Borna to „żywiol sprawczy” uporządkowania orientacyjnego w NCK. Born wyprowadził warunek (podobnie jak to zrobił P.E. Weiss w 1907 r. w prostej teorii ferromagnetyzmu), jaki powinien spełniać elektryczny moment dipolowy μ molekuly, aby te molekuly tworzyły uporządkowaną mezofazę:

$$\mu^2 = \frac{9kT_c M}{4\pi\rho N_A} \quad (25)$$

gdzie k to stała Boltzmanna, T_c jest temperaturą klarowania, ρ oznacza gęstość, a N_A wyraża liczbę Avogadro. Proste przeliczenia i pomiary momentów dipolowych w NCK wykazały, że otrzymywane z (25) wyniki różniły się znacznie od wyników eksperymentalnych. Stwierdzenie występowania w przyrodzie CK, w których molekuly mają zerowy moment dipolowy, podważyło ostatecznie tę teorię, burząc jej fundamentalne założenie.

Innym oddziaływaniem, które może występować w CK z molekułami obdarzonymi stałymi momentami dipolowymi, jest oddziaływanie indukcyjne. Polega na tym, że trwały moment dipolowy $\vec{\mu}_1$ jednej molekuly oddziałuje z indukowanym przez siebie momentem dipolowym drugiej molekuly $\vec{\mu}_j^{ind}$. Ponieważ $\vec{\mu}_j^{ind}$ jest wprost proporcjonalne do natężenia pola \vec{E} danego wzorem (21), to formalne wyrażenie na potencjał tego oddziaływania U_{ij}^{ind} ma postać:

$$U_{ij}^{ind} = \frac{\mu^2}{r_{ij}^6} \left[A + B(\cos^2 \theta_i + \cos^2 \theta_j) + C(\cos^2 \theta_i \cos^2 \theta_j) + \dots \right] \quad (26)$$

gdzie A, B, C, \dots są stałymi zależnymi od rodzaju NCK oraz w pewnym sensie od r_{ij} , a także tensorów polaryzowalności elektronowej molekuł.

Tak samo jak w przypadku oddziaływania stały dipol – stały dipol potencjał ten może być zaniedbany dla NCK, w których $\mu = 0$.

Rozpatrzmy oddziaływania dyspersyjne, które są efektem czysto kwantowym. Można je jednak interpretować jako wynik odpowiedniej korelacji ruchu elektronów. Elektrony w molekułach (te same, które są jednocześnie odpowiedzialne za dyspersję światła, stąd nazwa tego oddziaływania) poruszają się tak, aby całkowita energia układu, jaki tworzą, była możliwie mała. Ta korelacja nieco „rozpycha” rozkład gęstości elektronowej, można powiedzieć, że w rozwinięciu multipolowym tej gęstości odpowiada to indukowaniu chwilowych dipoli, kwadrupoli, oktopoli itd. Poszczególne multipole, oddziałując między sobą, wnoszą wkład do energii oddziaływania dyspersyjnego. S. Chandrasekhar i współpracownicy [11, 12] ograniczyli się do pierwszych dwóch udziałów, a więc: dipol – dipol (d, d) i dipol – kwadrupol (d, q).

Aby oszacować oddziaływanie dyspersyjne typu dipol – dipol pomiędzy parą anizotropowych molekuł posiadających symetrię cylindryczną, przyjęto model molekuly składający się z trzech wzajemnie prostopadłych drgających dipoli elektrycznych. Każdy z trzech drgających dipoli z jednej molekuly oddziałuje z każdym z trzech drgających dipoli drugiej molekuly, tak że całkowita energia tego oddziaływania składa się z dziewięciu członów. Energię potencjalną oddziaływania pomiędzy dwoma dipolowymi oscylatorami (przy czym jeden jest przyporządkowany i -tej, a drugi j -tej molekule) oddalonymi od siebie o $\vec{r}_{ij} = \vec{e}_{ij} r_{ij}$ (gdzie \vec{e}_{ij} to wektor kierunku \vec{r}_{ij}) możemy zapisać następująco (patrz P1, przypisy):

$$U_{ij} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \left[\vec{r}_j \cdot \vec{r}_i - 3(\vec{r}_i \cdot \vec{e}_{ij}) \vec{r}_j \cdot \vec{e}_{ij} \right] \quad (27)$$

gdzie q jest drgającym ładunkiem, a \vec{r}_j i \vec{r}_i to wektory wychYLENIA ładunków z ich położenia równowagi.

Wiedząc, że energię kwantowego oscylatora możemy zapisać:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (28)$$

gdzie ν jest częstością drgań własnych oscylatora, h oznacza stałą Plancka, a n to oscylacyjna liczba kwantowa ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$), energię układu E_0 , w którym molekuly są nieskończenie oddalone od siebie (a więc na siebie nie oddziałują), a ich oscylatory znajdują się w stanach podstawowych (tzn. $n = 0$), możemy wyrazić w postaci:

$$E_0 = \frac{1}{2}hv_{\parallel i} + hv_{\perp i} + \frac{1}{2}hv_{\parallel j} + hv_{\perp j} \quad (29)$$

E_0 jest sumą sześciu niezależnie drgających oscylatorów. Dwa oscylatory $\left(\frac{1}{2}hv_{\parallel i} + \frac{1}{2}hv_{\parallel j}\right)$ drgają równolegle do długich osi i -tej i j -tej molekuly, a cztery $\left(\frac{1}{2}hv_{\perp i} + \frac{1}{2}hv_{\perp i} + \frac{1}{2}hv_{\perp j} + \frac{1}{2}hv_{\perp j}\right)$ prostopadłe do tych osi.

Ponieważ molekuly znajdują się w skończonej odległości \vec{r}_{ij} od siebie, więc układ dziewięciu drgających oscylatorów jest zaburzony energią U_{ij} daną równaniem (27). Stosując stacjonarny rachunek zaburzeń i ograniczając się do drugiej kwantowej poprawki, otrzymujemy:

$$U_{ij}^{disp}(d, d) = \frac{1}{r_{ij}^6} \left[F + G(\cos^2 \theta_i + \cos^2 \theta_j) + H(\cos^2 \theta_i \cos^2 \theta_j) + \dots \right] \quad (30)$$

gdzie F, G, D, \dots są pewnymi stałymi zależnymi od rodzaju NCK i r_{ij} .

W podobny sposób oszacowano człon energii dyspersyjnej pochodzący od oddziaływań typu dipol – kwadrupol. Człon ten w ostatecznej formie ma postać:

$$U_{ij}^{disp}(d, q) = \frac{1}{r_{ij}^8} \left[K + L(\cos^2 \theta_i + \cos^2 \theta_j) + O(\cos^2 \theta_i \cos^2 \theta_j) + \right. \\ \left. + P(\cos^4 \theta_i + \cos^4 \theta_j) + Q(\cos^4 \theta_i \cos^2 \theta_j + \dots) \right] \quad (31)$$

gdzie K, L, O, P, Q, \dots są pewnymi stałymi zależnymi od rodzaju NCK i r_{ij} .

Drugim obok sił dyspersyjnych niezaniechanym składnikiem oddziaływań międzymolekularnych w CK są siły odpychające. Dla małych odległości pomiędzy molekulami pojawią się oddziaływania odpychające między powłokami elektronowymi, wynikające z natury zakazu Pauliego. Ta część potencjału ma krótki zasięg, a jej dokładne wyliczenie jest bardzo skomplikowane. Z tego powodu W. Maier i A. Saupe [13-15], prekursorzy teorii średniego pola molekularnego w NCK, pominieli ten człon w swoim potencjale. Pomimo braku „niewielkiego członu odpychającego” w rozważaniach Maiera–Saupego teoria ta w pierwszym przybliżeniu dawała dobre rezultaty i przewidywała przejście fazowe N–Izo (od fazy nematyczna do fazy izotropowej). Niestety dokładniejsze statystyczno-mechaniczne potraktowanie zagadnienia prowadzi (jak to wykazali J.C. Raich [16] i T.D. Schultz [17]) do braku istnienia przejścia fazowego N–Izo. W tej sytuacji uznano teorię Maiera–Saupego za bardzo przydatną w tej dziedzinie, a rozbieżności w przypadkach szczególnych interpretowano ogólnie jako wynik przybliżonego charakteru potencjału, a nie błędu tkwiącego w metodzie. Aby uwolnić teorię Maiera–Saupego od zarzutów

postawionych w pracach [16 i 17], konieczne jest więc poszukanie dokładniejszego potencjału oddziaływania molekuł NCK. S. Chandrasekhar i N.V. Madhusudana [12], w celu oszacowania zależności energii odpychającej od orientacji molekuł NCK, każdą molekułę zastąpili trzema centrami odpychającymi (dwa na końcach molekuły, a jedno w jej środku). Najbardziej powszechne substancje ciekłokrystaliczne (NCK) mają molekuły, które na początku wydają się symetryczne względem środka molekuły i dlatego założono, że centra oddziaływań na końcach molekuły są identyczne, lecz różne od centrum środkowego. Zgodnie z tym sumaryczna energia oddziaływania odpychającego U_{ij}^{rep} pomiędzy i -tą a j -tą molekułą (oddaloną od i -tej o \vec{r}_{ij}) o orientacjach określonych kątami (θ_i, φ_i) i (θ_j, φ_j) składa się z dziewięciu członów. Rozwijając tak skonstruowany potencjał w szereg Taylora względem wektora odległości \vec{r}_{ij} (między i -tą a j -tą molekułą) i po uwzględnieniu jedynie kilku pierwszych wyrazów oraz uśrednieniu po całej przestrzeni, w której znajdują się molekuły, a także po kątach φ_i i φ_j , Chandrasekhar i Madhusudana otrzymali:

$$U_{ij}^{rep} = R + R'(\cos^2 \theta_i \cos^2 \theta_j) + R''(\cos^4 \theta_i \cos^2 \theta_j) + R'''(\cos^4 \theta_i + \cos^4 \theta_j) \quad (32)$$

gdzie R , R' , R'' i R''' są pewnymi stałymi zależnymi od rodzaju NCK i r_{ij} .

Przyjmując addytywność całkowitej energii oddziaływania (zaniedbując efekty współzależnościowe), energię oddziaływania U_{ij} pomiędzy i -tą a j -tą molekułą otrzymano przez dodanie stosownych wkładów opisanych równaniami (25), (26), (30), (31) i (32):

$$U_{ij} = U_{ij}^{dip} + U_{ij}^{ind} + U_{ij}^{disp}(d, d) + U_{ij}^{disp}(d, q) + U_{ij}^{rep} \quad (33)$$

Po przekształceniach otrzymano ostatecznie wyrażenie przedstawiające potencjał oddziaływania dwóch molekuł NCK o postaci:

$$U_{ij} = \alpha + \beta(\cos \theta_i \cos \theta_j) + \gamma(\cos^2 \theta_i + \cos^2 \theta_j) + \delta(\cos^2 \theta_i \cos^2 \theta_j) + \Omega(\cos^4 \theta_i + \cos^4 \theta_j) \quad (34)$$

gdzie stałe α , β , γ , δ i Ω są funkcjami r_{ij} i poprzednich stałych R , A , B , C , D , F , G , K , L , O , P , Q , R' , R'' i R''' .

Znając możliwie pełne (uwzględniające siły dyspersyjne i odpychające) wyrażenie (34) na energię oddziaływania pojedynczej j -tej molekuły na inną pojedynczą i -tą molekułę w NCK, możemy policzyć całkowitą energię U_i oddziaływania wszystkich pozostałych molekuł ośrodka na wybraną i -tą molekułę tego ośrodka.

$$U_i = \sum_j U_{ij} \quad (35)$$

Po przeprowadzeniu szczegółowej analizy pola molekularnego opisanego równaniem (35), działającego na wybraną molekułę w PAA (p-azoksyanizolu) i PAP (p-azoksyfenetolu), wykazano, że decydujący wpływ na energię oddziaływania międzymolekularnego U_i pomiędzy anizotropowymi molekułami CK mają oddziaływania dyspersyjne. Pokazano również, że w niektórych przypadkach „oddziaływania odpychające” nie mogą być pomijane, zaś elektrostatyczne oddziaływania typu stały dipol – stały dipol i stały dipol – dipol indukowany nie mają większego znaczenia. Wobec tego, pomijając człony U_{ij}^{dip} , U_{ij}^{ind} oraz U_{ij}^{rep} , wyrażenie na U_i możemy zapisać następująco:

$$\begin{aligned}
 U_i = & \sum_j \left(\frac{A_0}{r_{ij}^6} + \frac{A_1}{r_{ij}^6} \cos^2 \theta_j + \frac{A_2}{r_{ij}^6} \cos^4 \theta_j + \dots \right) + \\
 & + \left\{ \sum_j \left(\frac{B_1}{r_{ij}^6} + \frac{B_2}{r_{ij}^6} \cos^2 \theta_j + \frac{B_3}{r_{ij}^6} \cos^4 \theta_j + \dots \right) \right\} \cos^2 \theta_i + \\
 & + \left\{ \sum_j \left(\frac{C_1}{r_{ij}^6} + \frac{C_2}{r_{ij}^6} \cos^2 \theta_j + \frac{C_3}{r_{ij}^6} \cos^4 \theta_j + \dots \right) \right\} \cos^4 \theta_i
 \end{aligned} \quad (36)$$

gdzie powyższe stałe A_0, A_1, A_2, \dots są wyrażone poprzez stałe F, G, H, \dots z równań (31) i (32).

Jak można zobaczyć, w (36) występują tylko parzyste potęgi kosinusów, co w przypadku funkcji $\cos^2 \theta_i, \cos^4 \theta_i, \dots$ jest odzwierciedleniem symetrii poszczególnych molekuł względem ich środka geometrycznego, a w przypadku $\cos^2 \theta_j, \cos^4 \theta_j, \dots$ opisem cylindrycznej symetrii uporządkowania orientacyjnego NCK wokół direktora \vec{n} .

Po uśrednieniu funkcji U_i po wszystkich możliwych kątach θ_j , jakie mogą przyjmować molekuły NCK z objętości molowej V , z wyjątkiem wybranej molekuły o ściśle określonej orientacji θ_i , na którą działają pozostałe, a następnie po zapisaniu tej funkcji przy pomocy wielomianów Legendre’a (12) i ograniczeniu się tylko do członów z wielomianami rzędu drugiego o postaci

$$\begin{aligned}
 P_2(\cos \theta_i) &= \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_i - 1) \\
 \langle P_2(\cos \theta_j) \rangle &= \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \theta_j \rangle - 1) \equiv S \equiv \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)
 \end{aligned}$$

potencjał U_i możemy zapisać:

$$U_i = -\frac{A}{V^2} S \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) = -\frac{A}{V^2} \left(1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle \right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i \right) \quad (37)$$

gdzie stała A , niezależna od ciśnienia i temperatury, zależy od rodzaju NCK (od parametrów molekularnych cząsteczek, m.in. od anizotropii polaryzowalności elektronowej), zaś V to objętość molowa, która wraz z gęstością ρ jest niezbędna do uśrednienia średniej odległości międzymolekularnej $\langle r_{ij} \rangle$.

Oznacza to, że jeśli jakakolwiek (i -ta) molekula o masie cząsteczkowej M z objętości molowej V uporządkowanego nematyka o gęstości ρ , którego uporządkowanie jest opisane parametrem uporządkowania S (uśrednionym po zbiorze molekuł zawartym w V), przyjmie orientację określoną kątem θ_i , to energia oddziaływania U_i tej cząstki ze wszystkimi innymi molekułami tego uporządkowanego ośrodka jest dana równaniem (37).

Taki stan rzeczy odpowiada przebywaniu jakiejkolwiek i -tej molekuly w średnim polu orientującym o „potencjale” U_i pochodzącym od jej wszystkich sąsiadów budujących uporządkowanie orientacyjne opisane parametrem uporządkowania S . Pole tego typu nazywamy średnim polem molekularnym.

Znając potencjał U_i (37), który jest tożsamy z potencjałem Maiera i Saupego [13], możemy wyznaczyć średnią w czasie $\langle \sin^2 \theta_i \rangle$ dla i -tej molekuly pogrążonej w średnim polu potencjału U_i . Stosując statystykę Boltzmanna i całkując po wszystkich („stanach”) kątach $\theta_i \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]$, jakie może przyjąć i -ta molekula w danej chwili t ,

otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \langle \sin^2 \theta_i \rangle &= \frac{\int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta_i \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) \sin \theta_i d\theta_i}{\int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) \sin \theta_i d\theta_i} = \\ &= \frac{\int_0^{\pi/2} \sin^3 \theta_i \exp\left(-\frac{A}{kTV^2} \left(1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle\right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i\right)\right) d\theta_i}{\int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{A}{kTV^2} \left(1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle\right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i\right)\right) \sin \theta_i d\theta_i} \end{aligned} \quad (38)$$

gdzie k to stała Boltzmanna.

Widzimy, że $\langle \sin^2 \theta_i \rangle$ zależy od temperatury poprzez parament $\frac{A}{kTV^2}$.

Wyliczając (numerycznie) wartości $\langle \sin^2 \theta_i \rangle$ wg wzoru (38) dla różnych wartości $\langle \sin^2 \theta \rangle$ dla zadanych przedziałów temperatury T , możemy otrzymać pewne rodziny krzywych:

$$\langle \sin^2 \theta_i \rangle = f\left(\langle \sin^2 \theta \rangle\right) \quad (39)$$

przedstawione graficznie linią ciągłą na rysunku 9. Jeżeli na tym samym rysunku zobrazujemy „warunek samouzgodnienia”, tzn. wykreślając przerywaną linię prostą daną równaniem:

$$\langle \sin^2 \theta_i \rangle = \langle \sin^2 \theta \rangle \quad (40)$$

to punkty przecięcia krzywych opisanych (39) i prostej opisanej (40) określają warunki tzw. samouzgodnienia. W punktach tych w każdej chwili i dla dowolnej molekuly spełniony jest warunek samozgodności (40), molekuly same przez się tworzą uporządkowany ośrodek. Zazwyczaj, jak widzimy na rysunku 9, występuje więcej niż jeden punkt przecięcia. Punkt $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$ daje rozwiązanie izotropowe. Zatem dla pewnej temperatury, gdy krzywe funkcji $f(\langle \sin^2 \theta \rangle)$, dane (39) przetną się z prostą $\langle \sin^2 \theta_i \rangle = \langle \sin^2 \theta \rangle$ w punkcie $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$, dana substancja istnieje w fazie izotropowej. Natomiast rozwiązania z $\langle \sin^2 \theta \rangle < 2/3$ dają warunki występowania fazy anizotropowej. Stany stabilne będą realizowane w danej temperaturze, kiedy energia swobodna układu osiągnie minimum, a to przekłada się na warunek, aby nachylenie krzywej (39) w punkcie przecięcia było mniejsze od jedności [5]:

$$\frac{d(\langle \sin^2 \theta_i \rangle)}{d(\langle \sin^2 \theta \rangle)} < 1 \quad (41)$$

Warunek ten jest niezbędny przy wyborze właściwego rozwiązania. Rozważmy teraz następujące przypadki:

- a) Dla „niskich temperatur”, gdy $T < \frac{A}{5kV^2}$, czyli dla $\frac{A}{kTV^2} > 5$, otrzymujemy trzy rozwiązania. Najniżej leży punkt z bardzo małą wartością $\langle \sin^2 \theta \rangle \approx 0$ odpowiadającą $S \approx 1$. Jest to rozwiązanie opisujące istnienie fazy nematycznej. Drugie rozwiązanie mogłoby być izotropowe, bo $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$, gdyby nie odrzucił go warunek stabilności fazy, gdyż w tym punkcie $\frac{d(\langle \sin^2 \theta_i \rangle)}{d(\langle \sin^2 \theta \rangle)} > 1$.

Fizycznie ten warunek stabilności oznacza, że faza izotropowa w tych warunkach nie jest trwała. Gdyby nawet mogła się pojawić, to najmniejsza fluktuacja by ją zniszczyła. Trzecie rozwiązanie dla $\langle \sin^2 \theta \rangle \approx 1$ odpowiada stanowi fizycznemu, w którym wszystkie osie molekuł są prostopadłe do direktora \vec{n} . Stan taki jest metatrwały, bo nie odpowiada minimum energii swobodnej układu. Podsumowując, dla $T < \frac{A}{5kV^2}$ mamy stabilny jeden

stan (oznaczony cyfrą 1 na rysunku 9), czyli mamy tu do czynienia tylko z istnieniem fazy nematycznej o prawie całkowitym uporządkowaniu $S \approx 1$.

- b) Dla temperatury granicznej T^* większej niż w przypadku a), tzn. gdy

$$T = T^* = \frac{A}{5kV^2}, \text{ dla } \frac{A}{kTV^2} = 5, \text{ widzimy tylko dwa rozwiązania odpowiadające tej temperaturze. Jedno rozwiązanie (oznaczone cyfrą 2), gdy}$$

$\langle \sin^2 \theta \rangle < 2/3$, odpowiada istnieniu stanu nematycznego. Drugie rozwiązanie

$$\text{(oznaczone cyfrą 3) jest izotropowe z warunkiem stabilności } \frac{d(\langle \sin^2 \theta_i \rangle)}{d(\langle \sin^2 \theta \rangle)} = 1$$

Oznacza to, że temperatura $T = \frac{A}{5kV^2}$ jest najniższą temperaturą, w której

może istnieć faza izotropowa jako faza metastabilna (przechłodzona), bez przejścia w stan nematyczny.

- c) Dla przedziału temperatury $\frac{A}{5kV^2} < T < \frac{A}{4,4876kV^2}$, czyli wzrostu temperatury w stosunku do przypadku b), otrzymujemy dwa (punkty 4 i 5)

rozwiązania anizotropowe. Rozwiązanie z punktu 5 nie spełnia warunku stabilności. Rozwiązanie izotropowe (6) odpowiada cieczy przechłodzonej.

- d) Dla temperatury (T^{**}) większej niż w przypadkach b), tzn. gdy

$$T = T^{**} = \frac{A}{4,4876kV^2}, \text{ dla } \frac{A}{kTV^2} = 4,4876 \text{ mamy dwa rozwiązania}$$

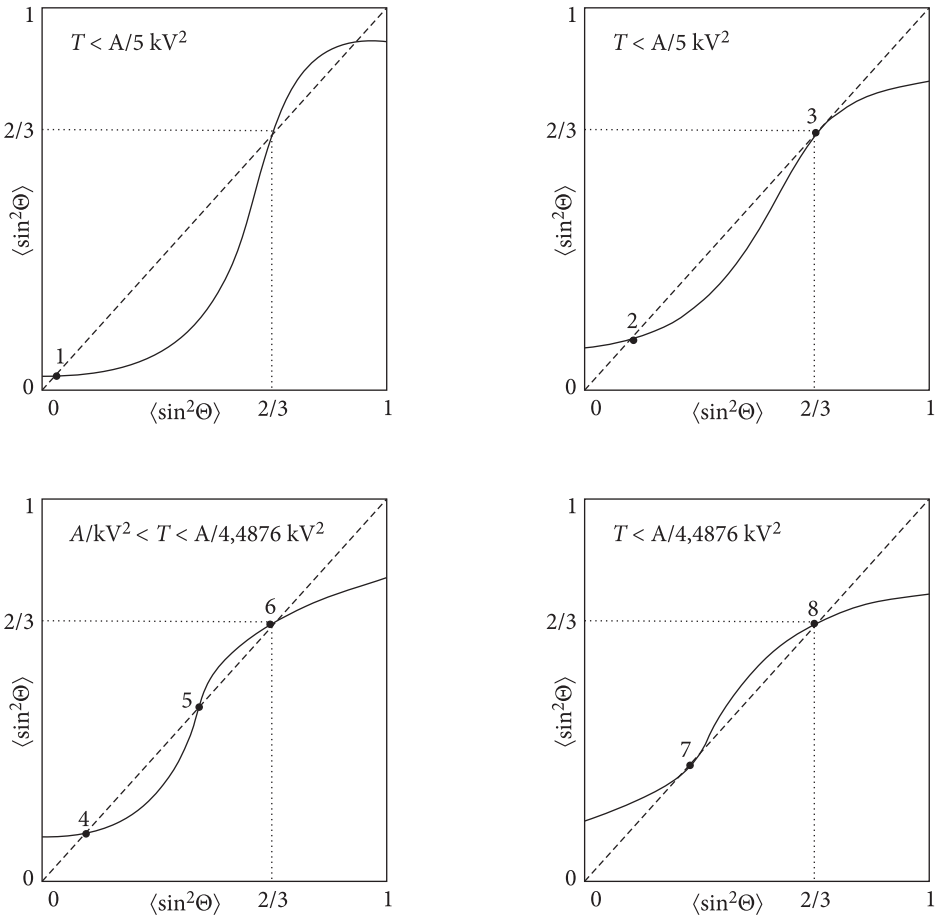
(punkty 7 i 8). W stanie anizotropowym (w punkcie 7) nachylenie krzywej

$$\frac{d(\langle \sin^2 \theta_i \rangle)}{d(\langle \sin^2 \theta \rangle)}$$

wynosi jeden. Oznacza to, że temperatura osiągnęła maksymalną wartość, powyżej której dla danej substancji nie może istnieć stan nematyczny. Mamy więc jeden punkt (7) odpowiadający fazie nematycznej. Oprócz tego punktu istnieje zwykłe dozwolone rozwiązanie izotropowe (punkt 8).

- e) Warunek istnienia tylko jednego rozwiązania (punkt 8) dla temperatury T (nieco wyższej od T^{**}) określa temperaturę T_C przejścia fazowego N–Izo.

Z powyższych rozważań wynika istnienie fazy nematycznej, fazy izotropowej oraz współistnienie fazy nematycznej i izotropowej. Z teorii Maiera–Saupego wynika również możliwość opisu charakteru i określenie temperatury przejścia fazowego N–Izo.



Rys. 9. Graficzna ilustracja rozwiązania równania samouzgodnienia dla czterech zakresów temperatury [5]

W granicznym przypadku przejścia fazowego N-Izo, gdy czynnik $\frac{A}{kTV^2} \rightarrow 4,4876$, odpowiadająca temu przejściu wielkość $\langle \sin^2 \theta \rangle$ nie dąży do wartości $2/3$. Z obliczeń wynika, że najmniejsza możliwa wartość parametru uporządkowania S (którą osiąga nematyk tuż przed przejściem do cieczy izotropowej) nie jest równa zero, lecz $S = 0,3235$. Nieciągłość S jako parametru termodynamicznego stanu ciekłokrystalicznego jest w zgodzie z faktami doświadczalnymi [1-5, 20], które potwierdzają, że powyższe przejście fazowe jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju.

Temperaturę T_C przejścia fazowego N–Izo można określić, rozpatrując energię swobodną F układu [5]

$$F = \mathcal{U} - TS \quad (42)$$

gdzie F jest energią swobodną układu przeliczoną na jedną molekułę, a \mathcal{U} i S to odpowiednio energia wewnętrzna i entropia układu.

Znając z teorii Maiera–Saupego funkcje stanu \mathcal{U} i S dla CK zarówno w fazie nematycznej, jak i izotropowej, możemy obliczyć, dla jakiej temperatury T_C energie swobodne obu faz się zrównają.

Teoria pola molekularnego jest spójna z teorią Landaua [19], w której (w pierwszym przybliżeniu) energię swobodną F przedstawia się w postaci szeregu potęgowego parametru uporządkowania S [5, 18, 21]

$$F = F_0 + C_2 S^2 + C_3 S^3 + C_4 S^4 \quad (43)$$

gdzie parametry F_0 , C_2 , C_3 , ... można związać z parametrami zdefiniowanymi wcześniej w teorii Maiera–Saupego.

Aby przejście fazowe N–Izo było przejściem fazowym pierwszego rodzaju, czyli aby w temperaturze $T^p \cong T_C$ nieco mniejszej od T_C (np. $T_C - T^p < 1^\circ\text{C}$ parametr uporządkowania $S^p = S(T^p)$ był większy od zera i ponadto formalnie rzecz biorąc w T_C parametr uporządkowania $S(T_C)$ był zerowy (rys. 5), energia swobodna F (43) powinna zawierać trzecią potęgę S . Wtedy w temperaturze $T^p \cong T_C$ energia swo-

bodna F osiąga swoje minimum $\left(\frac{\delta F}{\delta S^p} = 0 \right)$, a w temperaturze przejścia fazowego

$T_C \cong T^p$ energia swobodna $F(T_C)$ fazy izotropowej musi się równać energii swobodnej fazy nematycznej $F(T_C)$. Z powyższych uwarunkowań wynika teoretyczna (uniwersalna dla wszystkich NCK) zależność parametru uporządkowania S od temperatury:

$$S = \text{const} + k(T_C - T)^\beta \quad (44)$$

gdzie $\beta = 0,5$, podczas gdy dane eksperymentalne są najlepiej opisywane wykładnikiem $\beta \approx 0,25$ [5, 20, 21].

Wnikliwe badania teoretyczno–doświadczalne [21, 22, 23] wykazały, że parametr uporządkowania S w nematykach można opisać uniwersalną funkcją Hallera o postaci:

$$S(\tau) = (-\tau)^\beta \quad (45)$$

gdzie $\tau = \frac{T - T_C}{T_C}$ to temperatura zredukowana (9), a parametr β należy wyznaczać indywidualnie dla danego CK (np. dla 5CB $\beta = 0,19$) [6].

Teoria Maiera-Saupego i teoria Landaua dają poprawny opis fazy nematycznej i izotropowej. Dobrze opisują przejście fazowe N-Izo jako przejście fazowe pierwszego rodzaju oraz zmniejszanie się parametru uporządkowania $S(T)$ ze wzrostem temperatury T . W teoriach tych nie udało się wyjaśnić problemu przejścia fazowego kryształ-nematyk (Kr-N oraz zależności ciepła właściwego od temperatury, co jest głównym mankamentem tych teorii). Tym niemniej teorie te, mimo swoich niedoskonałości, dość dobrze opisują właściwości fizyczne anizotropowych NCK. Stanowią one dotąd podstawę do opracowywania (interpretacji) prawie wszystkich wyników doświadczalnych dla prętopodobnych substancji nematycznych.

Stwierdzone powyżej niektóre rozbieżności między teorią i doświadczeniem są jednym z wielu faktów wskazujących, że przyjęty przez Maiera-Saupego prosty model międzymolekularnego pola siłowego w nematykach, chociaż prowadzi do jakościowo poprawnych wyników, nie jest w stanie do końca poprawnie opisać organizacji molekuł nematyka, zwłaszcza w pobliżu temperatury klarowania T_C .

Humphries, James i Luckhurst [23] zmodyfikowali teorię pola molekularnego, wyodrębniając w poszczególnych członach potencjału U_{ij} oddziaływania pomiędzy dwiema prętopodobnymi molekułami nematyka części kątowe (opisane przez odpowiednie iloczyny wielomianów Legendre'a dla i -tej $P_L(\cos\theta_i)$ i j -tej $P_L(\cos\theta_j)$ molekuły) oraz część $u_{LL}(r)$ zależne od odległości r_{ij} między nimi. Uwydatnienie znaczenia „sił odpychających” powoduje, że współczynniki rozwinięcia $u_{LL}(r)$ gwałtownie spadają wraz ze wzrostem rzędu L wielomianów Legendre'a. Po zsumowaniu wszystkich molekuł (j -tych) otaczających i -tą molekułę i uśrednieniu po kątach θ i φ oraz ograniczeniu się tylko do rozwinięcia z $L = 2$ i $L = 4$ zmodyfikowany potencjał U_i można zapisać w postaci:

$$U_i = u_2 \left\{ \langle P_2(\cos\theta) \rangle P_2(\cos\theta_i) + \lambda \langle P_4(\cos\theta) \rangle P_4(\cos\theta_i) \right\} \quad (46)$$

gdzie: $\lambda = \frac{u_2}{u_4}$.

Wyniki tej teorii wykazują dużą zgodność z wynikami różnych eksperymentów [23], a także symulacji komputerowych [5].

Źródło finansowania pracy - pracę zrealizowano w ramach projektu UGB 22-793/WAT.

Artykuł wpłynął do redakcji 10.05.2022. Zatwierdzono do publikacji 16.08.2022.

Zbigniew Raszewski <https://orcid.org/0000-0003-4894-4775>

Jerzy Zieliński <https://orcid.org/0000-0002-4638-5271>

Stanisław Kłosowicz <https://orcid.org/0000-0002-2256-8428>

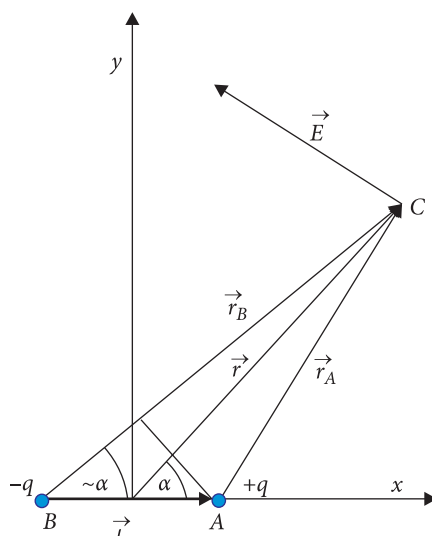
LITERATURA

- [1] OSWALD P., PIERAŃSKI P., *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, Taylor & Francis Group, Boca Roton, London, New York, Singapore 2005.
- [2] ZWETKOFF W., *Über die Molekülanordnung in der anisotrop-flüssigen Phase*, Acta Physicochimica U.R.S.S. 15, 1942, 132-147.
- [3] ADAMCZYK A., Z. STRUGALSKI, *Ciekłe kryształy*, PWN, Warszawa 1976.
- [4] ADAMCZYK A., *Niezwykły stan materii. Ciekłe kryształy*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1979.
- [5] COLLINGS P.J., HIRD M., *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Ltd, London 1997.
- [6] DERFEL G., *Podstawy fizyki ciekłych kryształów*, Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki, Łódź 2010.
- [7] BARAN J.W., BOROWSKI F., KĘDZIERSKI J., RASZEWSKI Z., ŻMIJA J., SADOWSKA K., *Optical Anisotropy and Molecular Parameters of Liquidcrystalline 4,4'-n-pentylcyanobiphenyl (PCB)*, Bull. Acad. Sci. Pol., 26, 1976, 117-125.
- [8] COOLINGS P.J., PATEL J.S., *Handbook of Liquid Crystal Research*, Oxford University Press, New York, Oxford 1997.
- [9] ŻMIJA J., ZIELIŃSKI J., PARKA J., NOWINOWSKI E., *Displeje ciekłokrystaliczne: fizyka, technologia, zastosowania*, PWN, Warszawa 1993.
- [10] DUNMUR A.D., FUKUDA A., LUCKHURST G.R., *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics*, INSPEC, London 2001.
- [11] BORN M., *Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten*, Annalen der Physik, 360, 1918, 177-240.
- [12] CHANDRASEKHAR S., KRISHNAMURTI D., MADHUSUDANA N.V., *Theory of Birefringence of Nematic Liquid Crystals*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 8, 1969, 45-69.
- [13] CHANDRASEKHAR S., MADHUSUDANA N.V., *Molecular Statistical Theory of Nematic Liquid Crystals*, Acta Cryst. A, 27, 1971, 303-313.
- [14] MAIER W., SAUPE A., *Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustands*, Zeitschrift Naturforschung, 13a, 1958, 564-566.
- [15] MAIER W., SAUPE A., *Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil I*, Zeitschrift Naturforschung, 14a, 1959, 882-889.
- [16] MAIER W., SAUPE A., *Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil II*, Zeitschrift Naturforschung, 15a, 1960, 287-292.
- [17] RAICH J.C., ETTERS R.D., FLAX L., *On the Orientational Transitions in Liquid Crystals*, Chem. Phys. Letters, 6, 1970, 491-493.
- [18] SCHULTZ T.D., *On the Validity of the Maier-Saupe Theory of the Nematic Transition*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 14, 1971, 147-164.
- [19] DE GENES P.G., PROST J., *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1993.
- [20] TER HALL D., *Collected Papers of L.D. Landau*, Gordon and Breach, New York 1965.
- [21] HALLER J., HUGGINS H.A., LILIENTHAL H.R., MCGUIRE T.R., *Order-Related Properties of Some Nematic Liquids*, J. Phys. Chem., 77, 7, 1973, 950-965.
- [22] HALLER J., *Thermodynamic and Static Properties of Liquid Crystals*, Solid-State Chemistry, 10, 2, 1975, 103-118.
- [23] BARAN J.W., *Molekularne aspekty fazy nematycznej*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 1984.
- [24] HUMPHRIES R.L., JAMS G.P., LUCKHURST G.R., *Molecular Field Treatment of Nematic Liquid Crystals*, J. Chem. Soc. Far. Trans. 2, 68, 1972, 1031-1044.

Przypisy

1. Potencjał V i natężenie pola elektrycznego \vec{E} pochodzące od dipola elektrycznego o momencie dipolowym $\vec{\mu}$

Obliczamy potencjał pola elektrycznego V i natężenie tego pola \vec{E} pochodzące od molekuly ciekłokrystalicznej obarczonej elektrycznym momentem dipolowym $\vec{\mu} = q\vec{l}$ w odległości \vec{r} (dużo, dużo większej od ramienia dipola \vec{l}), w przypadku kiedy molekula jest pograżona w ośrodku dielektrycznym (CK) o względnej przenikalności elektrycznej ϵ , a wektory odległości \vec{r} i momentu dipolowego $\vec{\mu}$ tworzą ze sobą kąt α .



Rys. P1. Moment dipolowy $\vec{\mu} = q\vec{l}$ umieszczony na początku układu współrzędnych Oxyz wytwarza w punkcie C pole elektryczne o potencjale V i natężeniu \vec{E}

W przestrzeni Oxyz w punkcie $(0, 0, 0)$ znajduje się molekula ciekłokrystaliczna z „punktowym” (bo $r \gg l$) momentem dipolowym $\vec{\mu} = [\mu_x, \mu_y, \mu_z]$. Dipol $\vec{\mu}$ w punkcie C wytwarza pole elektryczne o potencjale

$$V = V_C(A) = V_C(B),$$

gdzie potencjał $V_C(A)$ pochodzi od ładunku elektrycznego $+q$ umieszczonego w punkcie A, zaś $V_C(B)$ pochodzi od $-q$ umieszczonego w punkcie C.

Zatem

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_A} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_B} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{r_B - r_A}{r_B r_A}$$

gdzie ϵ_0 to przenikalność elektryczna próżni.

Dla $r \gg l$, kiedy $r_A \approx r_B \approx r$, a $r_B - r_A = l \cos \alpha$, potencjał V możemy zapisać:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{l \cos \alpha}{r^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{lr \cos \alpha}{r^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{r^3}$$

Jeżeli wektor $\vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z$ ma moduł $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, to potencjał V przyjmuje postać:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{r^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{x\mu_x + y\mu_y + z\mu_z}{(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2})^3}$$

Wiedząc, że pomiędzy wektorowym polem elektrycznym $\vec{E}(x, y, z)$ a jego skalarnym polem potencjału istnieje zależność:

$$\vec{E}(x, y, z) = -\text{grad } V(x, y, z) = -\left(\vec{i} \frac{\delta V}{\delta x} + \vec{j} \frac{\delta V}{\delta y} + \vec{k} \frac{\delta V}{\delta z} \right)$$

możemy obliczyć wektor natężenia pola elektrycznego \vec{E} w punkcie C pochodzący od punktowego dipola elektrycznego $\vec{\mu}$:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{\vec{\mu}}{r^3} - 3(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \frac{\vec{r}}{r^5} \right) \quad [\text{P1}]$$

2. Energia U dipola $\vec{\mu}$ umieszczonego w zewnętrznym polu elektrycznym $\vec{E}(x, y, z)$

Obliczamy energię $U(x, y, z)$ dipola $\vec{\mu}$ w zewnętrznym polu elektrycznym $\vec{E}(x, y, z)$.

Zgodnie z definicją potencjału pola elektrycznego $\left(V = -\frac{U}{q} \right)$ ładunek elek-

tryczny $+q$ (umieszczony w miejscu, gdzie pole elektryczne wykazuje potencjał V) ma energię U :

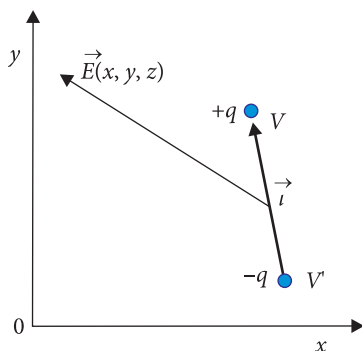
$$U = -qV$$

Podobnie ładunek elektryczny $-q$ (umieszczony w miejscu, gdzie pole elektryczne wykazuje potencjał V') ma energię U'

$$U' = +qV'$$

Zatem dipol o momencie dipolowym $\vec{\mu} = q\vec{l}$ jako układ dwóch ładunków $+q$ i $-q$ oddalonych od siebie o \vec{l} ma energię U

$$U = U + U' = q(V' - V)$$



Rys. P2. Dipol o momencie dipolowym $\vec{\mu} = q\vec{l}$ umieszczony w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}(x, y, z)$

Dla punktowego momentu dipolowego (dla małej „odległości” \vec{l}) zależność między V i V' możemy wyrazić jako:

$$V = V' + dV$$

gdzie dV jest różniczką zupełną potencjału $V(x, y, z)$ o postaci:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} l_x + \frac{\partial V}{\partial y} l_y + \frac{\partial V}{\partial z} l_z$$

Skoro dV jest iloczynem skalarnym dwóch wektorów: wektora $\vec{l} = \vec{i}l_x + \vec{j}l_y + \vec{k}l_z$ i

$$\text{wektora } \vec{E}(x, y, z) = -\text{grad} V(x, y, z) = -\left(\vec{i} \frac{\partial V}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial V}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial V}{\partial z}\right)$$

to dV wynosi:

$$dV = -\vec{E} \cdot \vec{l}$$

i wtedy U przyjmuje postać:

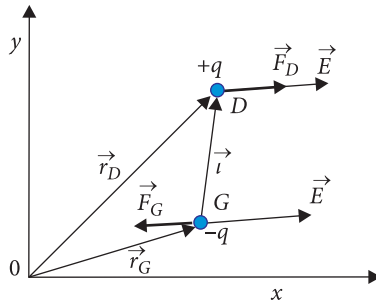
$$U = q(V' - V) = q(V' - V - dV) = -qdV = q\vec{E} \cdot \vec{l} = q\vec{l} \cdot \vec{E}$$

co ostatecznie możemy zapisać jako:

$$U(x, y, z) = \vec{\mu} \cdot \vec{E}(x, y, z) \quad [\text{P2}]$$

3. Moment siły \vec{M} działający na dipol $\vec{\mu}$ w zewnętrznym polu elektrycznym \vec{E}

Obliczamy moment siły \vec{M} działający na dipol o momencie dipolowym $\vec{\mu} = q\vec{l}$ umieszczony w zewnętrznym jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu \vec{E} .



Rys. P3. Moment dipolowy $\vec{\mu} = q\vec{l}$ umieszczony w zewnętrznym jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu \vec{E}

Na ładunek elektryczny $-q$ umieszczony w punkcie G, gdzie panuje pole elektryczne o natężeniu \vec{E} , działa siła:

$$\vec{F}_G = -q\vec{E}$$

Na drugi ładunek elektryczny dipola $+q$ umieszczony w punkcie D, gdzie panuje pole \vec{E} (takie samo jak w punkcie G), działa siła:

$$\vec{F}_D = +q\vec{E}$$

Para sił \vec{F}_G i \vec{F}_D działająca na ramieniu dipola \vec{l} wywołuje moment siły \vec{M} :

$$\vec{M} = \vec{r}_D \times \vec{F}_D + \vec{r}_G \times \vec{F}_G$$

Wiedząc, że

$$\vec{r}_D = \vec{r}_G + \vec{l}$$

moment siły \vec{M} możemy formalnie przedstawić jako:

$$\vec{M} = \vec{r}_G \times \vec{F}_D + \vec{l} \times \vec{F}_D + \vec{r}_G \times \vec{F}_G = \vec{r}_G \times q\vec{E} + \vec{l} \times q\vec{E} - \vec{r}_G \times q\vec{E} = \vec{l} \times q\vec{E}$$

co ostatecznie możemy zapisać:

$$\vec{M}(x, y, z) = \vec{\mu} \times \vec{E}(x, y, z) \quad [\text{P3}]$$

Z. RASZEWSKI, J. ZIELIŃSKI, S. KŁOSOWICZ

Theories of mean molecular field for liquid crystalline state

Abstract. Theories of a mean molecular field developed for nematic liquid crystals are discussed. Their advantages and disadvantages are highlighted. The role of the order parameter in the description of a liquid crystalline phase is shown. The role of molecular dipole moments is underlined.

Keywords: liquid crystals, order parameter, molecular theories, molecular dipole moment

DOI: 10.5604/01.3001.0016.1476

