

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

УДК 539.1,2;532.783.548-14.196

На правах рукопису

ШТИФАНІУК Петро Петрович

АНІЗОТРОПНІ МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ І ФАЗОВІ  
ПЕРЕХОДИ ІЗОТРОПНА РІДИНА - РІДКИЙ КРИСТАЛ

01.04.02 - теоретична фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків - 1995



Дисертація є рукопис

Робота виконана в Інституті монокристалів  
Національної Академії наук України

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук  
академік НАН України  
Семиноженко Володимир Петрович  
доктор фізико-математичних наук  
Лисецький Лонгін Миколайович

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор  
Маломуж Микола Петрович  
доктор фізико-математичних наук, професор  
Лузанов Анатолій Віталійович

Провідна організація: Інститут фізики НАН України

Захист відбудеться "20" XII 1995 р. о 14.00  
на засіданні спеціалізованої ради Д 02.11.01  
в Інституті монокристалів НАН України  
Адреса: 310001, м. Харків, пр. Леніна, 60

З дисертацією можна ознайомитися  
в бібліотеці Інституту монокристалів  
НАН України

Автореферат розіслано "20" XI 1995 року

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
Д 02.11.01  
кандидат технічних наук

Л. В. Атрощенко

2

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

### Загальна характеристика роботи

Актуальність проблеми. Сучасний стан дослідження рідких кристалів (РК) окрім суто академічного набув також технологічного характеру внаслідок швидкого розширення області їх застосування в новітніх технологіях, медицині, тощо. Подальший поступ в їх застосуванні зумовлений перш за все рівнем аналізу (а відтак і контролю) зв'язків між макроскопічними властивостями РК та структурою відповідних молекул-мезогенів. Специфічні властивості РК визначаються анізотропією міжмолекулярних взаємодій (ММВ). Тому важливим є насамперед встановлення залежності енергії ММВ від особливостей будови молекул.

В існуючих теоріях рідкокристалічного стану молекули моделюють твердими тілами певної форми. Це дало змогу пояснити найбільш загальні властивості РК. Проте в більшій частині отримані результати мають якісний характер або є вислідом феноменологічних моделей, а тому не дають достатніх умов для розрахунків конкретних молекулярних систем.

При застосуванні методів статистичної механіки до проблем мезоморфізму виникають нелінійні рівняння на функції розподілу і (або) параметри порядку. Як правило їх вирішують числовими методами. Але при цьому доводиться конкретизувати вид потенціалу ММВ. Отже отримані результати не є загальними, - втрачається також і певна якісна інформація. Водночас є ряд праць, в яких відповідні рівняння досліджувались аналітичними методами. Наприклад, розглядалися системи з частинок, що мають своїм конфігураційним простором тривимірний дійсний простір  $R^3$ , або двовірну сферу  $S^2$ . Однак для мезогенних систем, де відповідна група є щонайменше повна евклідова, теорія бифуркацій та інші методи вирішення й аналізу нелінійних рівнянь потребують певної реконструкції і подальшого розвитку.

Метою дисертації є теоретичне вивчення зв'язків між стереохімічною та електронною будовою мезогенних молекул і термодинамічними властивостями відповідних мезофаз. У зв'язку з

цією метою виникають наступні завдання дослідження:

1. Розробити методи обчислення коефіцієнтів  $S_0(3)$  інваріантних розкладів енергії парних ММВ на далеких та близьких відстанях з урахуванням як дискретної, так і неперервної моделі молекул.
2. Дослідити трансформаційні властивості ММВ.
3. Розглянути можливості врахування внутрішніх ступенів свободи в статистичному описі РК.
4. Розробити мікроскопічну теорію фазових переходів з ізотропної рідини в РК.

Наукова новизна. В дисертаційній роботі вперше отримано такі результати:

Знайдено аналітичне представлення коефіцієнтів  $S_0(3)$  - інваріантних розкладів ММВ на далеких та близьких відстанях.

Доведено, що на малих відстанях для анізотричних молекул порушується відоме мультипольне правило відбору для електростатичних взаємодій, що призводить до появи прямого їх вкладу в орієнтаційне впорядкування в моделях середнього поля.

Вивчені трансформаційні властивості молекулярних тензорів, на підставі чого дано аналітичне представлення анізотропних взаємодій молекул з урахуванням внутрішніх (конформаційних) ступенів свободи.

Знайдено новий "полярний" вклад в дисперсійні взаємодії, котрий існує лише для хіральних молекул і зумовлений наявністю в них псевдовекторного вкладу в поляризованість.

Побудована загальна схема дослідження розгалуження повносиметричних розв'язків рівняння молекулярного поля. Встановлено зв'язок цих розгалужень з фазовими переходами. На базі цього підходу дано опис фазових переходів з ізотропної рідини в модульовані структури та нематики різних типів, а також в кубічну фазу.

Запропоновано використовувати в якості параметрів мезогенності інваріанти лінеаризованого оператора молекулярного поля.

Представлено молекулярну модель, котра дозволяє аналізувати наслідки з відмінностей ближнього і далекого порядку, - модель з неспівпадаючими молекулярними системами координат.

Наукове та практичне значення роботи. Результати роботи можуть бути використані в фізичних і хімічних дослідженнях енергетики молекулярних систем та макроскопічних проявів особливостей структури молекул.

На захист виносяться наступні положення:

1. Метод обчислення анізотропних парних міжмолекулярних взаємодій для молекул довільної форми.

2. Кінематика молекулярних тензорів.

3. Особливості ММВ на близьких відстанях. Електростатичні сили і їх роль в орієнтаційному впорядкуванні.

4. Кулонівські сили (дисперсійні, індукційні) між багатоатомними молекулами. Система зв'язків: стереохімічна структура молекул  $\leftrightarrow$  анізотропні ММВ  $\leftrightarrow$  термодинаміка РК, може бути ефективно пройдена в середньопольовому наближенні із застосуванням кінематики молекулярних тензорів.

5. Теорія розгалуження повносиметричних розв'язків рівнянь середнього поля на довільній групі; зв'язок з фазовими переходами в РК. Параметри мезогенності.

Особистий внесок автора в одержанні наукових результатів полягає в наступному: ним виконано повний обсяг аналітичних розрахунків, потрібних для вирішення проблем, що розглядаються в дисертації; особисто проведено аналіз отриманих результатів для перевірки їх узгодженості з результатами інших авторів; в роботах, виконаних у співавторстві і включених в дисертацію, йому належить загальна постановка завдань та теоретичне їх вирішення з відповідними аналітичними розрахунками.

Апробація роботи. Матеріали дисертації були представлені на XVIII Міжнародній конференції із статистичної фізики (Берлін, 1992), XIV Міжнародній конференції з рідких кристалів (Піза, 1992), Європейській конференції з рідких кристалів (Курмайор, Італія, 1991), VII Всесоюзному симпозиумі з міжмолекулярних

взаємодій і конформацій молекул (Новосібірськ, 1990), Європейській літній конференції з рідких кристалів (Вільнюс, 1991), IX, X, XI Семінарах з міжмолекулярних взаємодій і конформацій молекул (Коломна, 1988; Одеса, 1993; Харків, 1994), VI Всесоюзній конференції з рідких кристалів (Чернігів, 1988), а також на наукових семінарах в Інституті фізики НАН України (Київ), Інституті фізики АН РФ (Красноярськ), Інституті прикладних фізичних проблем ім. А. Н. Севченко (Мінськ) та в інших установах.

**Публікації.** По темі дисертації опубліковано 12 наукових праць.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти глав, висновків і списку цитованої літератури. Вона викладена на 148 сторінках друкованого тексту і містить 9 малюнків і 3 таблиці. Бібліографія містить 166 найменувань.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтовується актуальність теми досліджень, сформульована мета роботи і вказані задачі дослідження; показана новизна отриманих результатів, їх наукове значення та викладені положення, що захищаються. Кожна глава має стислий огляд літератури, який стосується предмету дослідження.

#### Глава 1. Методи обчислення адитивних ММВ.

Перша глава присвячена дослідженню асимптотики анізотропних потенціалів ММВ, кінематиці молекулярних тензорів, віднаходженню  $S_0(3)$  - інваріантних розкладів для молекул з внутрішніми ступенями свободи і трансформаційним властивостям ММВ.

Розклад енергії ММВ по інваріантам групи  $S_0(3)$  має вигляд:

$$E(1,2) = \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_2}^{1,1,2,1,3}(R_{12}) \Theta_{m_1 m_2}^{1,1,2,1,3}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) \quad (1)$$

Тому постає задача обчислення коефіцієнтів  $U_{m_1 m_2}^{1,1,2,1,3}(R_{12})$ . Адитивні

взаємодії можна подати в загальному вигляді як:

$$E(1,2) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) U(\vec{r}_{12}); \quad (2)$$

Для парних потенціалів  $U(\vec{r}_{12})$  степеневого типу:  $U(\vec{r}) = C_{2n} r^{-2n}$ , отримано асимптотику:

$$U_{m_1 m_2}^{1^1 2^1 3} (R_{12}) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{A_{1^1 2^1 3} C_{2n}}{R_{12}^{2n+1} 1^{1+2p}} \sum_{s_1+s_2=p} B_{0s_1 s_2}^{01 1^1 2^1 2s_1} (1) R_{12}^{2s_2} \quad (3)$$

Тут  $\{A\}$  і  $\{B\}$  - певні числа, а  $R_{1m}^{2s}$  - узагальнений момент, обчислюваний за формулою:

$$R_{1m}^{2s} = \left[ \frac{4\pi}{2l+1} \right]^{\frac{1}{2}} \int d\vec{r} r^{1+2s} Y_{1m}^*(\hat{r}) \rho_1(\hat{r}) \quad (4)$$

При  $s = 0$  узагальнені моменти переходять в добре знані мультипольні моменти.

Для потенціалів експоненційного типу:  $U(r) = A \exp(-ar)$ , отримано вираз, придатний для всіх  $R_{12}$ :

$$U_{m_1 m_2}^{1^1 2^1 3} (R_{12}) = -Z^{1^1 2^1 3} \{ k_1(aR_{12}) \Psi'(a) + \frac{\Psi(a)}{a} [(l_3+1)k_1(aR_{12}) - aR_{12}k_{l_1+1}(aR_{12})] \} \quad (5)$$

тут  $\Psi(a) = \{ i^{1^1+1^2} \rho_{1_1 m_1}(k; 1) \rho_{1_2 m_2}(k; 2) \}_{k=ia}$ ,  $k_1(x)$  - сферична функція Бесселя  $\{Z\}$  - певні числа

Для подальших застосувань необхідно знайти правило складання з фрагментарних (локальних) молекулярних тензорів  $\rho_{1m}(k)$ ,  $R_{1m}^{2s}$  і т. п., відповідного загальномолекулярного. Це конструювання, як доведено в роботі, відбувається за формулою:

$$R_{LM}^{2N(new)} = \sum_{\left[ \begin{smallmatrix} n_1, n_2, l \\ l_a, m, m', m_a \end{smallmatrix} \right]} \sum \sum B_{Nn_1 n_2}^{Ll_1 l_2} a^{l_a+2n_2} \times$$

$$\times R_{1m}^{2n_1(\text{old})} C_{101 a_0}^{LO} C_{1m_1 a_m a}^{LM} D_{m_a 0}^{1 a}(\hat{a}) D_{mm}^{1}(\Omega) . \quad (6)$$

Аналогічні формули отримані для інших тензорів. Їх можна використати також для складання сил різного типу: коли відрізняються силові константи  $C_{2n}, A$ , коли ці сили визначаються різними фізичними явищами і тому відповідні молекулярні системи координат (МСК) можуть не співпадати (тензор поляризованості, тензор інерції, тензор магнітної поляризованості і т. д.). В разі необхідності враховувати внутрішні ступені свободи складність задачі зростає, а шлях коректного її вирішення починається з 5-полярного розкладу для енергії ММВ, що має таку структуру:

$$E(1,2) \sum_{\xi, \eta} \epsilon_{12}(1\xi, 2\eta, R_{12});$$

$$\epsilon_{12}(1\xi, 2\eta; R_{12}) = \sum U_{m_1 m_2}^{1'1 a_1 (1_1) 1'2 a_2 (1_2) 1_3} (R_{12}) \times$$

$$\times \theta_{m_1 m_2}^{1'1 a_1 (1_1) 1'2 a_2 (1_2) 1_3} (\omega_{1\xi} \omega_{2\eta} \hat{a}_{1\xi} \hat{a}_{2\eta} \hat{R}_{12}), \quad (7)$$

$$\theta_{m_1 m_2}^{1'1 a_1 (1_1) 1'2 a_2 (1_2) 1_3} (\omega_{1\xi} \omega_{2\eta} \hat{a}_{1\xi} \hat{a}_{2\eta} \hat{R}_{12}) = \sum_{m_{a_1} m_{a_2}} \{G\} \times$$

$$\times D_{n_1 m_1}^{1'}(\omega_{1\xi}) D_{m_{a_1} 0}^{1 a_1}(\hat{a}_{1\xi}) D_{n_2 m_2}^{1'2}(\omega_{2\eta}) D_{m_{a_2} 0}^{1 a_2}(\hat{a}_{2\eta}) D_{n_3 0}^{1_3}(\hat{R}_{12}).$$

Коефіцієнти  $\{U\}$  в (7) обчислюються з використанням формул (6) і вписані в роботу, індекси  $\xi, \eta$  відповідають конформаціям молекул. Зауважимо, що для повного опису системи в цьому разі слід враховувати також внутрішньомолекулярну енергетику. Відповідні формули для енергій також подані в роботі.

Глава 2. Далекодійчі кулонівські взаємодії в молекулярних моделях мезофаз.

В цій главі розглянута задача обчислення коефіцієнтів  $\{U\}$  для електростатичних дисперсійних та індукційних сил на далеких відстанях і аналізується зв'язок між стереохімічною будовою молекул та мезоморфізмом. Детально розглядаються хіральні взаємодії і тісно пов'язана з цим гіпотеза аддитивності.

Для електростатичних сил ґрунтуючись на результатах 1 глави отримано добре знаний мультипольний розклад:

$$U_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_3}(R_{12}) e^l = \delta_{l_3, l_1 + l_2} (-1)^{l_1} [1_{l_3}] \left[ \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!} \right]^{1/2} \times \\ \times e_1 e_2 R_{1m_1}^0(1) R_{1m_2}^0(2) R_{1l_3}^{-l_1 - l_2 - 1} \quad (8)$$

Використовуючи (8) в другому порядку теорії збурень для дисперсійних сил знайдено співвідношення такого виду:

$$U_{M_1 M_2}^{L_1 L_2 L_3}(R_{12})^{disp} = - \frac{2h \omega}{\pi} \int_0^\infty d\xi \sum_{l_1 l_2} \sum_{l_1' l_2'} \{G\} \times \\ \times \frac{\beta_{M_1}^{L_1}(l_1, l_1', i\xi) \beta_{M_2}^{L_2}(l_2, l_2', i\xi)}{R_{12}^{l_1 + l_2 + l_1' + l_2' + 2}} \quad (9)$$

де  $\{G\}$  - певні заіндексовані числа; тензорні мультипольні поляризовності визначаються як

$$\beta_m^j(l, l', i\xi) = \frac{1}{h} \sum_{\nu} \frac{\omega_{0\nu}}{\omega_{0\nu}^2 + \xi^2} \sum_{n, n'} C_{lnl'n'}^{jm} \langle \mu | Q_{ln} | \nu \rangle \langle \nu | Q_{l'n'} | \mu \rangle, \quad (10)$$

$Q_{lm} = R_{lm}^0$  - мультипольний момент всієї молекули. Якщо молекулу можна представити як сукупність фрагментів заданих в МСК своїми радіус - векторами  $\vec{a}_i$  та орієнтаціями  $\Omega$ ; то скориставшись формулою (6), виразимо  $\rho_m^j$  через суму подвійних двохточкових

тензорів, що має таку будову:

$$\beta_m^j(1,1,i\xi) = \sum_{\substack{1',1'',1 \\ m',m'',m_a m_b n',n''}} \sum_{\substack{1 \\ m_a m_b n',n''}} \sum_{\substack{1 \\ m_a m_b n',n''}} \left\{ \gamma \right\} \sum_{1,j}^N \alpha_{m_0}^{j_0}(1',1'',i\xi) \times \\ \times a_i^1 a_j^1 D_{m_a 0}^1(\hat{a}_i) D_{m_b 0}^1(\hat{a}_j) D_{m',n'}^1(\Omega_i) D_{m'',n''}^1(\Omega_j) \quad (11)$$

Де  $\{\gamma\}$  - певні заіндексовані числа.

Тут введено нелокальний двохточковий тензор:

$$\alpha_{m_0}^{j_0}(1',1'',i\xi) = \frac{1}{h} \frac{\omega_{0\nu}}{\omega_{0\nu}^2 + \xi^2} \sum_{M',M''} C_{1',M',1'',M''}^{j_0 m_0} \langle 0 | Q_{1',M'}(\hat{a}_1) | \nu \rangle \times \\ \times \langle \nu | Q_{1'',M''}(\hat{a}_1) | 0 \rangle \quad (12)$$

Використовуючи теорему зсуву на зразок (6) для орбіталей водневого типу отримаємо співвідношення:

$$\alpha_{m_0}^{j_0}(1',1'',i\xi) \sim e^{-\gamma_{ij}(a_i + a_j)}, \quad (13)$$

що дає необхідну (але недостатню) умову для того, щоб знехтувати в (11) і (12) членами з  $i \neq j$ . Таким чином можна перейти до одноточкових тензорів, себто до адитивної моделі молекул, яка широко використовується в різних задачах. В роботі подано деякі коефіцієнти  $\{U\}$ , обчислені в адитивному наближенні і проаналізовано зв'язки між тензорними молекулярними полями  $\{\alpha_m^j\}$  та мезоморфізмом. Для хіральних молекул адитивною моделлю слід користуватись обережно, - для них існують ненульові  $\alpha_m^1(1,1,i\xi)$  та  $\beta_m^1(1,1,i\xi)$ , що входять також в інші тензори. В термінах індукованих диполів  $\vec{d}$  їх будова має вигляд векторного добутку:  $\vec{\alpha}^1(1,1,i\xi) \sim \vec{d} \times \vec{d}^*$

Окрім знайденого тут вкладу у власне хіральну частину ММВ зазначені тензори дають внесок в нехіральну частину ММВ. Залежно

від знаку хіральності вони також підсилюють або зменшують ті  $\{U\}$ , що відповідають орієнтаційному впорядкуванню. Як це подано в IV главі крок і знак холестеричної спіралі в середньосферичному наближенні можна обчислити із формули такої будови:

$$\rho \sim (-1)^{m_1+m_2} \int_0^{\infty} dr r^3 g(r) U_{m_1 m_2}^{221}(r) \quad (14)$$

Отже тензори  $\{\beta_m^2\}$  визначають і знак і крок спіралі. Окрім відомого члену Гусенса (диполь-квадрупольного) слід враховувати "полярні" вклади. Тут можлива конкуренція. І на рівні чисто орієнтаційного впорядкування!

Аналогічне дослідження проведено також для індукційних взаємодій.

Глава 3. Анізотропні молекулярні взаємодії анізотричних молекул на малих відстанях.

В 3 главі обчислені коефіцієнти  $\{U\}$  для електростатичних взаємодій (ЕВ) дискретних моделей молекул у всьому інтервалі міжмолекулярних відстаней  $R$ ; для ЕВ і для ММВ степеневого типу довільних моделей молекул на малих відстанях. Досліджено їх зв'язок з мезоморфізмом.

Якщо молекули 1 і 2 мають максимальні розміри  $L_1$  і  $L_2$  то, як доведено в роботі, коли відстань між ними  $R \leq L_1 + L_2 = L$ , порушується правило відбору в ЕВ, котре означене у формулі (8) символом Кронекера:  $\delta_{l_3, l_1+l_2}$ . В цьому разі треба користуватись точними, а не асимптотичними формулами, які подані в роботі. Показано, що, на відміну від твержень авторів більшості робіт, ЕВ таки вносять, і суттєвий, внесок в орієнтаційне впорядкування.

Загалом для анізотричних молекул в конденсованому стані насамперед виникають дві проблеми. Перша: в термінах яких молекулярних параметрів проводити обчислення. В роботі показано, що ними є сукупність узагальнених моментів. Далі, для проведення статистичного усереднення необхідно розбити множини внутрішньо- і міжмолекулярних відстаней на інтервали, що виділяються поведінкою

ММВ. Їх кількість вдається зменшити до 2:  $0 \leq R \leq L$ ,  $L \leq R \leq \infty$ .

Ввівши безрозмірні величини  $\eta = R/L$ ,  $r_{1m}^{2s}(1) = L^{-3-1-2s} R_{1m}^{2s}(1)$ , в роботі отримано коефіцієнти  $\{U\}$  для ЕВ, коли  $\eta \leq 1$ , такої будови:

$$U_{m_1 m_2}^{1_1 1_2 1_3}(R) = \eta^3 L^5 \sum_{\substack{q \geq 0 \\ (q, \eta) = 1}} (\gamma) {}_2F_1\left(m + \frac{1_1 + 1_2 + 1_3 + 1}{2}, -m - \frac{1_1 + 1_2 - 1_3 - 1}{2}; 1_3 + \frac{3}{2}; \eta^2\right) r_{1_1 m_1}^{2s}(1) r_{1_2 m_2}^{2t}(2) \quad (15)$$

Тут  $(\gamma)$  певні заіндексовані числа.

Формули подібної структури отримано також для потенціалів степеневого типу. Досліджено два крайніх випадки - великої і малої анізотрії. Доведено, що ряд в (15) швидко збігається, а для  $R = L$  (15) переходить в (8) для ЕВ і в (3) для потенціалів степеневого типу. Показано, що при зростанні анізотрії зростають внески ізотропної і чисто орієнтаційних компонент ММВ відносно інших. Це дозволяє природним чином пов'язати теорію Майєра-Заупе-Лакхерста з моделлю Онзагера і її подібних.

Глава IV. Аналіз біфуркацій рівнянь молекулярного поля і фазові переходи з ізотропної рідини в рідкий кристал.

В главі IV розглянуто загальний випадок, коли координати молекул  $(q)$  параметризують певну групу  $Q$ . В §1 з рівнянь молекулярного поля знайдено співвідношення для точок біфуркації. Дана схема для побудови малих рішень. В §2 ця схема застосована для  $Q = SO(3)$  і розглянуто фазовий перехід з ізотропної рідини (ІР) в НРК. В §3 побудовані і вивчені малі розв'язки для  $Q = T^*SO(3)$  в тому числі для одновимірних модульованих структур. В §4 встановлено зв'язок між біфуркаційним підходом до опису фазових переходів та феноменологічним підходом Гінзбурга-Ландау.

В просторі  $L_2$  на групі  $Q$  визначимо скалярний добуток:

$$\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = \int dq \overline{\psi_1(q)} \psi_2(q) \quad (16)$$

і оператор  $\hat{K}$ :

$$\hat{K}\varphi(q) = \int dq' K(q^{-1}q')\varphi(q'), \quad (17)$$

де  $K(q^{-1}q') = g(q^{-1}q')u(q^{-1}q)$ ,  $U()$  - енергія парної взаємодії,

$g()$  - парна кореляційна функція.

Виходячи з вільної енергії в одночастковому наближенні

$$F(f) = \frac{1}{2} N^2 \langle f, \hat{K}f \rangle + NT \langle f, \ln f \rangle + F_0(T), \quad (18)$$

рівнянню самоузгодженого поля можна надати вигляду:

$$\psi = \hat{A}(\beta, \psi); \quad \hat{A}(\beta, \psi) = \exp(-\beta \hat{K} \psi) \langle 1, \exp(-\beta \hat{K} \psi) \rangle^{-1} - \langle 1, 1 \rangle^{-1}. \quad (19)$$

Згідно теореми про неявні оператори, необхідна умова того, що  $\beta = \beta^*$  є точкою бифуркації впливає з наявності у похідної за Фреше  $\hat{A}(\beta, \psi)$  в точці  $\psi = 0$  одиничних власних векторів. Розв'язки, що виникають в точці  $\beta = \beta^*$  шукаємо в параметричному вигляді:

$$\beta = \beta^* + \beta_1 \epsilon + \beta_2 \epsilon^2 + \dots, \quad \psi = \psi_1 \epsilon + \psi_2 \epsilon^2 + \dots \quad (20)$$

З аналізу знайденої системи рівнянь:

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{\lambda} \hat{K} \psi_1, & \lambda^* = -\beta^* \langle 1, 1 \rangle^{-1} \\ \psi_p = \frac{1}{\lambda^*} \hat{K} \psi_p + G_p(\psi_1, \dots, \psi_{p-1}; \beta_1, \dots, \beta_{p-1}); \end{cases} \quad (21)$$

можна визначити симетрію малих розв'язків, їх кількість, топологічні особливості фазових діаграм. Спектр оператора  $\hat{K}$  визначає можливість фазового переходу IP-PK, себто мезогенність. Такий аналіз виконано для переходів у нематички і модульовані структури.

**Глава V. Моделі молекул і їх взаємодія. Молекулярні моделі мезоморфізму.**

В V гл. проведені аналітичні обчислення для молекулярних тензорів моделей молекул бензолу, дифеніла, скалярної та загальної тензорної моделі спіральних молекул. Як ілюстрація методів та положень теорії, викладеної в попередніх главах, проведені обчислення анізотропних МВВ для 4-аміл-(4'-ціанофеніл)циклогексану і оцінено різні вклади, спираючись на дані з молекулярного моделювання. При цьому вважалось, що фрагменти різних молекул взаємодіють за рахунок дисперсійних сил і описуються адитивною схемою. Тут головним, у контексті даної роботи, є доказ того, що запропонований метод досить ефективний у

використанні, а окрім того, показано необхідність врахування  $R_{1m}^{2s}$  з  $s \neq 0$ . В §3 розглянуто модель молекул, що взаємодіють двома типами сил, які описуються в МСК з різними орієнтаціями. З отриманих результатів зроблено висновок про можливість в такій моделі нового механізму утворення двофазного нематика, та впливу неспівності на термостабільність мезофази. В §4 проведено аналіз біфуркацій для континуальної моделі молекул у формі паралелепіпедів, заповнених силовими центрами, з парним потенціалом виду  $C_{2n} R_{12}^{-6}$ . Результати подано у вигляді якісних фазових діаграм, де вказано на можливість фазового переходу між двома типами нематиків,  $N^+$  і  $N^-$ , за рахунок зміни форми молекул, і без проходження через область двофазного нематика. У §5 аналізується вплив електростатичних взаємодій на термостабільність нематиків на дипольних моделях ціанофенілів (7ЦБ) та ціанофенілциклогексанів (ЦФЦГ-7). Показано, що наявність вкладу в константу Майера-Заупе від ЕВ дає якісне пояснення різниці між цими мезогенами навіть на рівні моделі середнього поля.

#### Основні результати і висновки.

1. На основі трансформаційних властивостей молекулярних тензорів розроблено метод розрахунку коефіцієнтів інваріантного розкладу ММВ різного типу як на далеких, так і на близьких відстанях, а також знайдено 5-полярний розклад анізотропних ММВ з урахуванням внутрішніх ступенів свободи.

2. Досліджено анізотропні електростатичні взаємодії для довільних відстаней. Знайдені формули для обчислення їх на малих відстанях для довільних моделей молекул. Показано, що при наявності виділеного розміру молекул, порушується мультипольне правило відбору ( $l_3 = l_1 + l_2$ ) на малих відстанях, що призводить до прямого вкладу електростатики в орієнтаційне впорядкування навіть в середньосферичному наближенні самоузгодженого поля.

3. Отримано формули для далекодіючих анізотропних дисперсійних та індукційних сил. Проаналізовано їх зв'язки з мезоморфізмом. В тому числі з утворенням двофазного нематика і

модульованих структур.

4. Знайдено новий тип ММВ - хіральна полярна дисперсійна взаємодія, що має місце лише для хіральних молекул і з'являється завдяки наявності в них псевдотензорних вкладів в поляризованість.

5. Побудована загальна схема дослідження розгалужень повносиметричних розв'язків рівнянь молекулярного поля для випадків, коли координати молекули параметризують певну групу. Встановлено зв'язок цих розгалужень з фазовими переходами. Детально вивчені розгалуження, які відповідають утворенню нематиків і модульованих структур. Встановлено зв'язок характеристик цих переходів (температур Кюрі, рід. симетрія утвореної фази) з енергією ММВ і парною кореляційною функцією.

6. Запропонована молекулярна модель, що демонструє наслідки з розбіжностей між далеким та близьким впорядкуванням - модель з неспівпадаючими МСК. Показано вплив неспівності на термостабільність та топологію фазової діаграми.

7. Вказано, що природними параметрами для характеристики мезогенності є інваріанти лінеаризованого оператора молекулярного поля.

Публікації по темі дисертаційної роботи.

1. Shtifanyuk P.P., Shramkov A.N., Yakovenko S.E., Geiger A. Additive anisotropic interactions in molecular liquids and liquid crystals. //Physika A: Stat.Theor.phys. 1993. V.195. P.398-416.
2. Герасимов А.А., Штифанюк П.П. Влияние особенностей химического строения молекул на термодинамическую стабильность ориентационного порядка в нематических жидких кристаллах. //Укр. физ. журн. 1985. Т.10. С.1495-1497.
3. Герасимов А.А., Штифанюк П.П. Анизотропное взаимодействие и ориентационное упорядочение молекул, обладающих сложной пространственной структурой. //Хим. физ. 1988. Т. 7. №12. С.1609-1614.
4. Shtifanyuk P.P., Shramkov A.N. Branchings of the fully symmetrical solution of the molecular field equation in liquid crystals. //Liq.Cryst. 1992. V.12. No.3. P.477-501.
5. Штифанюк П.П., Шрамков А.Н. Ветвления полносимметричного

решения уравнения молекулярного поля. //Теор. мат. физ. -1992. -т. 90. - 2. -С. 246-258.

6. Shtifanyuk P.P., Yakovenko S.Ye. Short-rang behaviour of  $SO(3)$ - invariant expansion coefficient of the intermolecular interaction energy. Abstracts. V.II. The 14th International Liquid crystal Conference. June 21-26. 1992. Pisa, Italy.

7. Kutulya L.A., Kuzmin V.E., Stelmakh I.B., Handrimailova T.V., Shtifanyuk P.P. The quantitative aspects of chirality. III. Description of the chiral compounds structure influence on the their twisting power in the nematic mesofase by means of the dissymmetry function. //J.Phys.Org.Chem.-1992. V.5.- P.308-316.

8. Штифанюк П.П., Шрамков А.Н. Аддитивные анизотропичные взаимодействия в моделях молекулярных жидкостей и жидких кристаллов. Ч.1., Препринт ИМК-89-7, Харьков, 1989, 40 с.

9. Shtifanyuk P.P, Shramkov A.N., Yakovenko S.E., Geiger A. Additive anisotropic interactions in molecular liquids and liquid crystals. //Preprint ISC-92-12.- 1992.-33p.

10. Shtifanyuk P.P., Shramkov A.N. Branchings of the fully symmetrical solution of the molecular field equation in liquid crystals. //Preprint ISC-91-14.-1991.-49p.

11. Shramkov A.N., Shtifanyuk P.P. Transformational properties of molecular tensors. //Preprint ISC-92-5.-1992.-47p.

12. Штифанюк П.П., Шрамков А.Н. Аддитивные анизотропные взаимодействия в моделях молекулярных жидкостей и жидких кристаллов. Ч. II. Взаимодействия анизометричных молекул. 1989. Препринт ИМК-89-8. 12С.

Штифанюк П. П.

Анизотропные межмолекулярные взаимодействия и фазовые переходы изотропная жидкость - жидкий кристалл.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 - теоретическая физика, Институт монокристаллов ИАН Украины, Харьков, 1995.

Защищено 12 научных работ, которые содержат метод расчета анизотропных взаимодействий на основе трансформационных свойств молекулярных тензоров. Дано  $SO(3)$ -инвариантное разложение энергии взаимодействия, учитывающее внутренние степени свободы. Обнаружены новые вклады в дискриминационные взаимодействия. Исследованы особенности взаимодействий анизометричных молекул на малых расстояниях. Доказано наличие прямого вклада электростатических сил в ориентационное упорядочение. Построена теория фазовых переходов в жидких кристаллах основанная на анализе бифуркаций в уравнениях молекулярного поля.

Shtifanyuk P.P. Anisotropic intermolecular interactions and phase transition isotropic liquid-liquid crystal.

Thesis submitted for the degree of Candidate in physico-mathematical sciences. Specialization: 01.04.02. - theoretical physics. Kharkiv, Institute for Single Crystals NAS of Ukraine, 1995.

12 scientific publications are submitted comprising calculations method of anisotropic interactions based on the transformational properties of molecular tensors.  $SO(3)$  - invariant expansion for interaction energy of molecules with internal degrees of freedom is given. New contributions to the discriminational interactions are found. The characteristic properties of interaction between anisometric molecules for small distances are investigated. It is proved that electrostatic interactions make a contribution to orientational pseudopotential. A theory of phase transitions in liquid crystals, based on bifurcation analysis for molecular field equations, is constructed.

**Ключові слова:**

міжмолекулярні взаємодії, рідкі кристали, хіральність, дисперсійні, індукційні, дискримінаційні взаємодії, фазові переходи, анізотропія, нелінійні рівняння, біфуркації, молекулярне поле.

Штифанюк Петро Петрович

Анізотропні міжмолекулярні взаємодії і фазові переходи ізотропна рідина - рідкий кристал.

Подписано к печати 25.10.95 г. Формат 60x84 I/16  
Уч.-изд.л. I,I. Тираж 100. Зак. 34  
Ротапринт Института монокристаллов НАН Украины  
Харьков, пр. Ленина, 60. 30-70-97.

АНС И. В. Стефанюк  
И. В. Стефанюк

150150

AB 33.601

**AB 33.601**