Національна Академія Наук України
Інститут монокристалів

На правах рукопису

ФЕДОРЧЕНКО Дмитро Володимирович

Фазові переходи в статистичній механиці класичних рівноважних систем частинок, що не деформуються, з дальнодіючою взаємодією.

Спеціальність 01.04.02
Теоретична фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 1997

Дисертація є рукописом.

Дисертація виконана в Інституті монокристалів НАН України, м. Харків.

Наукові керівники:	кандидат фізико-математичних наук **Вірченко Ю.П.** доктор фізико-математичних наук **Герасимов О.А.**
Офіційні опоненти:	доктор фізико-математичних наук **Єрмолаєв О.М.** доктор фізико-математичних наук **Бакай О.С.**
Провідна организація:	Донецький фізико-технічний інститут НАН України.

Захист відбудеться 21 травня 1997 р. о 14 годині на засіданні Спеціалізованої ради Д.02.11.01 в Інституті монокристалів НАН України.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту монокристалів НАН України.

Автореферат розісланий "11" квітня 1997 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради Д.02.11.01
кандидат технічних наук Атрощенко Л.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми.

Статистична теорія фазових переходів у класичних системах з великою густиною, таких як прості рідини та анізотропні середовища типу рідких кристалів, викликає стійкий інтерес протягом тривалого періоду часу. Особливо це стосується фазових переходів в рідких кристалах, які характеризуються значним різноманіттям відносно зміни симетрії системи. Слід зазначити, що побудова статистичної теорії фазових переходів в таких системах пов'язана з рядом принципових труднощів. Для розрахунків в рамках статистичної механіки таких систем, що грунтується на густині імовірностей Гіббсу, потребно введення той чи іншої теорії збурень, що має передумовою наявність малого параметру. Однак, при характерній для цих систем густині та температурі існування рівноважного стану, введення такого параметру є досить складною проблемою. Необхідність приймати до уваги орієнтаційні ступені свободи частинок для рідких кристалів завдає додаткових труднощів статистичній теорії таких систем.

Такий стан справ призводить до того, що практично єдиним методом статистичного дослідження систем рідкокристалічного типу є метод середнього поля. У той же час, очевидно, що для густих систем середньопольовий підхід є неадекватним, бо він не враховує парні кореляції, які суттєво впливають на властивості системи. Можна стверджувати, що точність цього методу відносно його застосування для опису рідких кристалів та аналогічних неперервних систем не має повного розуміння.

Виходячи з сказаного вище, розробка методу розрахунку статистичних характеристик систем рідкокристалічного типу, який являє собою аналог стандартного наближення середнього поля щодо можливості одержання рівнянь самоузгодженості, але у той же час враховує міжчастинкові кореляції, та статистичне обгрунтування його застосування до систем, що розглядаються, уявляється досить актуальною.

Треба вказати ще на один аспект статистичної теорії, що пов'язаний з міжчастинковою взаємодією. Вимогою термодинамічної стійкості системи, як відомо, є наявність у потенціалі взаємодії "жорсткого" стеричного ядра. Розгляд стеричних ефектів в рамках статистичної механіки рідких кристалів ставить принципову проблему аналітичного розрахунку анізотропного виключеного об'єму. Крім того, коректна процедура урахування симетрійних обмежень для конкретної мезоморфної системи потребує використання інваріантного відносно обертань вигляду потенціалу взаємодії як для притягальної, так і для стеричної його складової. Це ставить додаткові вимоги до методів розрахунку енергії міжчастинкової взаємодії для цілей статистичного опису.

Таким чином, для побудови послідовної статистичної теорії фазових переходів у системах рідкокристалічного типу з твердими частинками з анізотропним потенціалом взаємодії актуальною є розробка методів аналітичних розрахунків відповідних параметрів взаємодії. Це також має важливе значення для вирішення питання про співвідношення між цими параметрами, які фактично є константами взаємодії та індивідуальними характеристиками частинок, що складають систему.

Цілі дисертації.

1. Побудова теорії збурень для кореляційних функцій по оберненому радіусу взаємодії у статистичній механиці неперервних систем твердих частинок та одержання нульового наближення цієї теорії збурень.

2. Одержання модифікованого наближення типу наближення самоузгодженого поля на ефективній гратці, яке враховує міжчастинкові кореляції. Аналіз межі застосування цього методу стосовно до рідкокристалічного стану.

3. Теоретичне дослідження фазових переходів в рамках наближення модифікованого самоузгодженого поля у смектичних А рідких кристалах та їх сумішах, а також у холестеричних рідких кристалах.

Методика дослідження.

В роботі використано формалізм рівнянь Кірквуда-Зальцбурга, формалізм рівнянь Боголюбова-Борна-Гріна-Івона-Кірквуда для рівноважних систем, та формалізм $\mathbf{O}(3)$-інваріантних розкладів.

Наукова новизна.

1. Побудовано теорію збурень по параметру відношення радіусу частинки до радіусу взаємодії для неперервних систем статистичної механіки.

2. Введено модифіковане наближення самоузгодженого поля, та одержано оцінки межі його застосування. Доведено, що у граничному випадку слабкого потенціалу взаємодії модифіковане наближення переходить стандартне наближення самоузгодженого поля.

3. В рамках послідовного статистичного опису з використанням рівнянь ББГКІ у модифікованому наближенні самоузгодженого поля та формалізму O(3)-інваріантних розкладів розглянуто системи з симетрією смектичного А та холестеричного типу, в тому числі і багатокомпонентні.

4. В рамках модифікованого наближення самоузгодженого поля аналітично обчислено енергетичні параметри міжчастинкової взаємодії, зокрема для стеричного відштовхування, а також пружні константи холестеричної фази через індивідуальні характеристики частинок, що складають систему.

Теоретична та практична цінність.

Результати роботи, що стосуються методу самоузгодженого поля, мають принципове значення для статистичної теорії рідких кристалів щодо визначення межі застосування означеного методу та оцінки пов'язаних з ним суто статистичних похибок. Проведений розгляд конкретних мезогенних систем, як то смектичні А та холестеричні рідки кристали, з використанням введеного методу модифікованого самоузгодженого поля доводить, що в рамках цього підходу можлива побудова послідовної теорії рідкокристалічного стану для систем з потенціалом, що містить стеричне ядро.

Апробація роботи.

За матеріалами дисертації опубліковано чотири роботи, що вийшли з друку в 1994-1997 роках. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на 15-й міжнародній конференції по рідким кристалам (Будапешт, 1994) та на Європейській конференції по рідким кристалам (Бовєк, Словенія, 1995) та на семінарах в Інституті монокристалів НАН України та ННЦ ХФТІ.

Публікації.

Основні результати дисертації опубліковано у чотирьох роботах, список яких наведено в кінці автореферату.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається з вступу, п'яти глав, висновку, додатку та списку літератури, який містить в собі 68 найменувань. Обсяг роботи, включаючи 18 малюнків, складає 110 сторінок.

Особистий внесок дисертанта.

Особистий внесок у результати дисертації полягає у наступному.

У §2.2 автором сумісно з Вірченко Ю.П. отримано рівняння самоузгодження у наближенні модифікованого самоузгодженого поля. Автором впроваджено узагальнення рівнянь Кірквуда-Зальцбурга та відповідних співвідношень у модифікованому наближенні самоузгодженого поля на випадок систем с орієнтаційною залежністю потенціалу взаємодії (§2.3). Результати §2.4 стосовно введення еквівалентної гратковоі системи одержано разом з Вірченко Ю.П., а їх узагальнення на неперервні системи з орієнтаційною залежністю потенціалу (§2.5) дисертантом виконано особисто.

Результати §3.1 та §3.3 одержано у співавторстві з Герасимовим О.А. Автором самостійно вивчено стійкість рішень рівнянь самоузгодження (§3.2), розроблено схему аналітичних розрахунків енергетичних параметрів стеричної взаємодії (§3.4) та чисельно вивчено теператургні залежності параметрів порядку та фазові діаграми (§3.5).

У главі 4 автором виконано повний обсяг аналітичних та чисельних розрахунків, прісвячених вивченню фазових переходів у багатокомпонентних смектичних А системах.

У главі 5 дисертантом одержано рівняння самоузгодження для функції розподілу холестеричної фази та параметрів порядку (§5.1) у модифікованому наближенні самоузгодженого поля та одержано аналітичні вирази для пружних констант у цьому наближенні (§5.2).

Основні положення, які виносяться на захист.

1. Запропоновано метод дослідження неперервних систем частинок с твердою серцевиною шляхом зведення до еквівалентної граткової системи.

2. Запропоновано метод побудови розкладів кореляційних функцій неперервних систем статистичної механіки по параметру відношення радіусу частинки до радіусу взаємодії.

3. Введено *модифіковане* наближення самоузгодженого поля для неперервних систем як перше наближення теорії збурень по параметру відношення радіусу частинки до радіусу взаємодії.

4. В рамках модифікованого наближення самоузгодженого поля обчислено фазові діаграми неперевних одно- та багатокомпонентних систем, в яких реалізується фаза з симетрією смектичного А типу.

5. В рамках модифікованого наближення самоузгодженого поля обчислено пружні константи для системи частинок з твердою серцевиною та анізотропною взаємодією, в яких реалізується фаза з симетрією холестеричного типу.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обгрунтована актуальність питань, що розглядаються, сформульована мета роботи, наукова новизна та практична цінність роботи. Приведено короткий огляд змісту по главах.

Глава 1 містить огляд основних положень теорії рідкокристалічного стану, що потребні для постановки та розв'язання задач, які розглядаються у дисертації.

У розділі 1.1 введено основні поняття про мезоморфний стан.

У розділі 1.2 розглянуто класифікацію рідких кристалів за симетрійними властивостями. Зокрема, розглянуто структурні характеристики нематичних, смектичних А та холестеричних рідких кристалів, що розглядатимуться у наступних розділах роботи.

У розділі 1.3 приведено основні відомості про фазові переходи між смектичною А, нематичною та ізотропною фазами.

Глава 2 присвячена вивченню питання про застосування методу самоузгодженого поля стосовно до статистичного опису неперервних систем частинок з потенціалом взаємодії, що містить стеричне ядро.

У розділі 2.1 розглянуто застосування формалізму рівнянь Кірквуда-Зальцбурга (КЗ) для гратчастої системи. Одержано рівняння КЗ для такої системи для випадку парного потенціалу взаємодії.

У розділі 2.2 на базі рівнянь Кірквуда-Зальцбурга вивчено наближення самоузгодженого поля. Виявлено, що традиційне наближення самоузгодженого поля, що відповідає факторизованому вигляду багаточастинкових функцій розподілу $\rho(x_1,\ldots,x_n) = \rho(x_1)\cdots\rho(x_n)$, не є розв'язком рівнянь КЗ для гратчастої системи. Це є наслідком того, що у гратчастій системи завжди суттєві кореляції, обумовлені неможливістк для двох частинок одночасно займати один й той же вузол гратки. В той же час, це наближення можна розглядати, як нульову ітерацію по міжчастинковим кореляціям для рівнянь КЗ. Тоді, для парної кореляційної функції ми одержуємо таке співвідношення

$$\rho(x_1, x_2) = \rho(x_1)\,\rho(x_2) \exp\{-\beta\Phi(x_1, x_2)\} ,$$

де $\beta = (kT)^{-1}$, $\Phi(x_1, x_2)$ — потенціал парної взаємодії. Аналогічні співвідношення мають місце і для вищих кореляційних функцій. Для одночастинкової функції розподілу в цьому наближенні з рівнянь КЗ виходить замкнене рівняння, що є рівнянням самоузгодження для системи, яка розглядається. Фактично, ми вводимо *модифіковане* наближення самоузгодженого поля. Це рівняння може бути записано у вигляді, що є подібним до аналогічного рівняння самоузгодження для неперервної системи (яке можна отримати, наприклад, з рівнянь ББГКІ), якщо припустити, що малою є величина $|\rho(x)\, \mathfrak{f}(x, x')|$, де $\mathfrak{f}(x, x') = \exp\{-\beta\Phi(x, x')\}$ — функція Майера.

Далі розглянуто граничний випадок слабкого потенціалу притягання з нескінченим радіусом взаємодії (ван-дер-ваальсівська границя). Ми доводимо, що для потенціалу $\tilde{\Phi}(x) = \gamma^\nu \Phi(\gamma x)$ при переході до границі $\gamma \to 0$, з модифікованого наближення виходить стандартне наближення самоузгодженого поля, яке відповідає відсутності кореляцій.

У розділі 2.3 розглянуто гратчасту систему з орієнтаційними ступенями свободи. Одержано рівняння Кірквуда-Зальцбурга для такої системи. За допомогою цього рівняння, результати попереднього розділу узагальнено на систему з орієнтаційними ступенями свободи. Зокрема, одержано рівняння самоузгодження для одночастинкової фукнції розподілу, та парної кореляційної функції. Доведено, що при переході до слабкого потенціалу з нескінченим радіусом взаємодії, ці рівняння фактично являють собою гратковий аналог рівнянь Майера-Заупе, що використовуються в теорії рідких кристалів.

У розділі 2.4 впроваджено процедуру переходу від неперервної системи до еквівалентної гратчастої. Для цього ми вводимо систему однакових комірок такого розміру, що для будь-якої орієнтації частинок системи у кожну комірку потрапляє не більше однієї частинки. З такою системою комірок можна ототожнити гратку, вузли якої знаходяться в центрах комірок. Ми доводимо, що статистичний опис неперервної системи еквівалентній статистичному опису введеної таким чином граткової системи, якщо ввести у розгляд додаткові ступені свободи, які характеризують зсув частинки відносно центру відповідної комірки. Якщо знехтувати цими додатковими ступенями свободи, можна ввести наближену процедуру переходу до граткової системи. Ми доводимо, що при такому переході до підсумовування по вузлах гратки з неперервних рівнянь Кірквуда-Зальцбурга виходять рівняння КЗ для гратчастої системи, але з перенормованим хімічним потенціалом $\mu^* = \mu - \frac{1}{\beta}\ln(\lambda\,\rho_{\Pi\Pi})$, $\rho_{\Pi\Pi}$ — густина найщільнішого пакування. При цьому, точність переходу визначається величиною $(\bar{r}/\bar{r}_{int})^{\nu}$, де $\bar{r}$ — характерний радіус частинки, $\bar{r}_{int}$ — характерний радіус потенціалу взаємодії. Таким чином, ми можемо використовувати результати розділу 2.2, зробивши формальні заміни хімпотенціалу та функцій розподілу $\rho(x_1,\ldots,x_n) \to \rho(x_1,\ldots,x_n)/(\rho_{\Pi\Pi})^n$. З цього, зокрема, витікає, що ефективним параметром, який визначає можливість використання введеного наближення самоузгодженого поля є $|f(x,x')|(\rho/\rho_{\Pi\Pi})$.

У розділі 2.5 впроваджено узагальнення результатів попереднього розділу на систему з орієнтаційними ступенями свободи. Доведено, що і для цього випадку, ефективним параметром, по якому фактично здійснюється розклад кореляційних функцій, є величина $|\exp\{-\beta\bar{\Phi}_{disp}\} - 1|\rho/\rho_{\Pi\Pi}$, $\bar{\Phi}_{disp}$ — мінімальне значення потенціалу дисперсійної взаємодії.

Глава 3 присвячена мікроскопічній статистичній теорії фазових переходів у системі з симетрією $\mathbb{D}_{\infty h} \times \mathbb{T}(2)$, що відповідає рідкокристалічній фазі смектичного типу.

У розділі 3.1 в рамках модифікованого наближення самоузгодженого поля побудовано статистичну теорію систем з упорядкуванням смектичного типу. Статистичний розгляд грунтується на системі рівнянь Боголюбова-Борна-Гріна-Івона-Кірквуда (ББГКІ) для рівноважних функцій розподілу. Для одержання замкненого рівняння для одночастинкової функції розподілу ми використовуємо півві дношення для парної функції у модифікованому набліженні самоузгодженого поля

$$F^{(2)}(x_1,x_2) = F^{(1)}(x_1)\,F^{(1)}(x_2)\,\exp\left\{-\frac{\Phi(x_1,x_2)}{kT}\right\},$$

x — сукупність просторових та орієнтаційних координат частинки, $\Phi(x_1,x_2)$ — потенціал парної взаємодії. Таке наближення дає змогу врахувати двохчастинкові кореляції та одночасно отримати рівняння самоузгодження для функції $F^{(1)}(x_1)$.

Як потенціал взаємодії було розглянуто парний потенціал, що містить "жорстке" стеричне ядро та дисперсійну складову $\Phi(x_1,x_2) = \Phi^{ster}(x_1,x_2) + \Phi^{disp}(x_1,x_2)$. Коректна процедура переходу до розгляду системи з конкретним типом симетрії потребує використування $\mathbb{O}(3)$-інваріантних розкладів цих потенціалів. Слід зазначити, що $\Phi^{ster}(x_1, x_2)$ фактично являє собою нескінчений потенціал відштовхування, тому замість нього доцільно розглядати розклад функції Майера $f^{ster}(x_1, x_2) = \exp\{(-kT)^{-1}\Phi^{ster}(x_1, x_2)\} - 1$, що є обмеженою в області визначення.

Урахування симетрійних властивостей системи грунтується на введенні у розгляд одночастинкових функцій розподілу, що є інваріантними відносно перетворень відповідної групи симетрії системи. При цьому параметри порядку можуть бути означені як коефіцієнти розкладу цих функцій в ряд Фур'є по просторовим координатам та по D-функціям Вігнера по орієнтаційним. Використання $\mathbb{O}(3)$-інваріантних розкладів дисперсійного потенціалу та функції f^{ster} дозволяє виразити псевдопотенціал системи через параметри порядку і таким чином отримати замкнені рівняння самоузгодження відносно цих параметрів. При цьому, енергетичні параметри псевдопотенціалу суттєво залежать від температури

$$V_{\nu}^{\lambda_i \lambda_j} = \mathcal{W}_{\nu}^{\lambda_i \lambda_j} - kT\, \mathcal{U}_{\nu}^{\lambda_i \lambda_j} ,$$

де коефіцієнти $\mathcal{W}_{\nu}^{\lambda_i \lambda_j}$ та $\mathcal{U}_{\nu}^{\lambda_i \lambda_j}$ є функціями коефіцієнтів розкладів Φ^{disp} та f^{ster} відповідно.

У розділі 3.2 розглянуто питання про стійкість розв'язків рівнянь самоузгодження. Одержано умову на енергетичні параметри притягальної складової потенціалу взаємодії, за якою розв'язок рівнянь самоузгодження буде термодинамічно стійким. Доведено, що для дисперсійного потенціалу взаємодії та набору параметрів порядку, що розглядаються, розв'язок, який відповідає впорядкованому стану, якщо він існує, буде мати термодинамічну стійкість.

У розділі 3.3 одержані аналітичні вирази для коефіцієнтів $\mathbb{O}(3)$-інваріантного розкладу потенціалу дисперсійної взаємодії та для коефіцієнтів $\mathcal{W}_{\nu}^{\lambda_i \lambda_j}$. Для цього використано техніку двохцетрового розкладу потенціалу взаємодії. Результати проведених розрахунків встановлюють співвідношення між енергетичними параметрами $\mathcal{W}_{\nu}^{\lambda_i \lambda_j}$ та індивідуальними полярізуємостями частинок для діполь-діпольного дисперсійного потенціалу.

У розділі 3.4 розглянуто метод аналітичного розрахунку коефіцієнтів $\mathcal{U}_{\nu}^{\lambda_i \lambda_j}$ для стеричного відштовхування частинок. Слід зазначити, що розв'язання цієї проблеми близько пов'язано з проблемою аналітичного обчислення анізотропного виключеного об'єму. Для систем з симетрією смектичного типу ця проблема ускладнюється наявністю трансляційної моди.

Як доведено у розділі 3.2, для розрахунку коефіцієнтів $\mathcal{U}_\nu^{\lambda_i\,\lambda_j}$ потребно обчислити коефіцієнти $\mathbb{O}(3)$ -інваріантного розкладу функції Майера $\mathfrak{f}^{ster}$. Прямі аналітичні розрахунки цих коефіцієнтів пов'язані із значними трудношами, тому замість цього ми розглядаємо коефіцієнти розкладу функції

$$I_\nu(k)(o_1,o_2) = \int_V d\vec{r}\, \mathfrak{f}^{ster}(\vec{r},o_1,o_2) \exp\left\{\frac{-2\pi i\nu z}{d}\right\} =$$
$$= -\int_{\tau_{excl}} d\vec{r} \exp\left\{\frac{-2\pi i\nu z}{\cdot\, d}\right\},$$

τ_{excl} – анізотропний виключений об'єм, V — об'єм системи, d,— період трансляції.

Ми доводимо, що коефіцієнти розкладу функції I_ν з точністю до постійного множника збігаються з коефіцієнтами $\mathcal{U}_\nu^{\lambda_i\,\lambda_j}$. З іншого боку, якщо обмежитися значеннями λ_i, $\lambda_j = 0, 2$, а також зафіксувати чотири незалежні взаємні орієнтації частинок, то можна одержати лінійну систему рівнянь для коефіцієнтів $\mathcal{U}_\nu^{\lambda_i\,\lambda_j}$, яка встановлює зв'язок між цими коефіцієнтами та значеннями функції I_ν для обраних орієнтацій. Для частинок з простою геометричною формою типу сфероциліндрів та еліпсоїдів обертання для певних орієнтацій функції I_ν, а, відповідно, і коефіцієнти $\mathcal{U}_\nu^{\lambda_i\,\lambda_j}$ можуть бути обчислені аналітично в термінах параметрів, що характеризують анізометрію форми частинки.

У розділі 3.5 приведено результати чисельних розрахунків температурних залежностей параметрів порядку та фазові діаграми для модельної системи з використанням енергетичних параметрів, обчислених у попередніх розділах. Одержані залежності параметрів порядку відповідають відомим фазовим переходам у смектичних А рідких кристалах (*A-I*, *A-N*, *N-I*). Фазові діаграми на якісному рівні добре відображають тенденції, що властиві реальним мезоморфним системам.

Глава 4 присвячена статистичній теорії багатокомпонентних систем з симетрією смектичного А типу.

У розділі 4.1 в рамках канонічного ансамблю впроваджено статистичний розгляд багатокомпонентної системи за допомогою формалізму рівнянь ББГКІ. Введено багаточастинкові функції розподілу, що відповідають різним компонентам системи. Для цих функцій розподілу можна одержати систему зчеплених рівнянь, яка фактично є узагальненням класичної системи рівнянь ББГКІ на випадок багатокомпонентної системи.

У розділі 4.2 одержано систему рівнянь самоузгодження для функцій розподілу для різних компонент системи та парціальних параметрів порядку. Для цього використано одержану у розділі 4.1 систему рівнянь для одно- та двохчастинкових функцій розподілу. Розщіплення системи рівнянь здійснюється згідно з розглянутим у попередніх главах модифікованим наближенням самоузгодженого поля.

Перехід до одночастинкових функцій розподілу, які враховують симетрію системи, дає змогу аналогічно розділу 3.1 ввести у розгляд параметри порядку як відповідні коефіцієнти їх розкладу в ряд Фур'є по просторовим координатам та по D-функціям Вігнера по орієнтаційним. Формалізм $\mathbb{O}(3)$-інваріантних розкладів потенціалу дисперсійної взаємодії Φ^{disp} та функції Майера f^{ster} сумісно з розкладом функції розподілу дозволяє виразити псевдопотенціал системи через парціальні параметри порядку для всіх компонент системи, що одразу ж дає самоузгоджені рівняння для цих параметрів. Одержана система рівнянь має певну особливість, яка полягає в тому, що згідно з нею, фазові переходи в усіх компонентах системи відбуваються за однієї тієї ж температури. Це є наслідком використаного нами наближення типу самоузгодженого поля, у якому фазовий перехід у будь-якій компоненті системи спричиняє полярізацію середовища і тим викликає фазові переходи у решті компонент системи.

У розділі 4.3 проведено аналітичні розрахунки енергетичних параметрів багатокомпонентної системи для дисперсійної та стеричної взаємодії з метою встановлення їх співвідношення з індивідуальними характеристиками частинок системи, такими як полярізуємость та анізометрія геометричної форми. Для цього ми впроваджуємо узагальнення формул розділів 3.2 та 3.3 на випадок взаємодії частинок, що відрізняються за своїми електронними властивостями та за геометрічними розмірами. Для дисперсійного потенціалу ця процедура є досить очевидною, і не має особливостей. Щодо стеричного відштовхування, то слід зазначити, що з формальної точки зору схема розрахунків використана в розділі 3.3 без змін може бути перенесена на випадок частинок з різними геометричними розмірами. Геометричні міркування дають змогу стверджувати, що у цьому випадку не відбувається істотних змін у просторовій конфігурації виключеного об'єму, змінюються лише деякі розміри. Таким чином, розрахунки коефіцієнтів стеричної взаємодії можуть бути здійснені при узагальненні методу, розглянутого у попередній главі, що дає можливість вивчати вплив стеричних ефектів на діаграми стану для багатокомпонентних систем.

У розділі 4.4 представлено результати чисельних розрахунків для системи рівнянь самоузгодження, одержаної в розділі 4.2, з використанням енергетичних параметрів розділу 4.3 для випадку двохкомпонентної системи. Одержано температурно-концентраційні залежності параметрів порядку та фазові діаграми. На підставі одержаних залежностей можна стверджувати, що фазовий стан системи суттєво залежить від співвідношення між анізотропією взаємодії для частинок різних складових системи. Так, збільшення концентрації компоненти з меншою анізотропією взаємодії (як дисперсійної, так і стеричної, що пов'язана з анізометрією форми частинки) призводить до зменшення термічної стабільності більш упорядкованої фази, а також до зниження упорядкування, що виражається у зменшенні числових значень відповідних параметрів порядку. Цей результат збігається з відомими експеріментальними результатами для рідкокристалічних систем.

Глава 5 присвячена мікроскопічній статистичній теорії систем з симетрією холестеричного типу. Статистичний опис холестеричних рідких кристалів має ряд особливостей, пов'язаних з особливостями структури холестеричної фази. Так, найбільш характерною рисою холестеричних рідких кристалів є наявність макроскопічної спіральної структури по відношенню до напряму середньої орієнтації частинок в даній точці (директору), яка значно (на кілька порядків) перевищує характерні міжмолекулярні відстані. Специфічна симетрія фази дає певні обмеження на вибір параметрів порядку та на вигляд функції розподілу.

У розділі 5.1 одержано функцію розподілу та систему рівнянь самоузгодження для системи холестеричного типу. Виходячи з першого з системи рівнянь ББГКІ для рівноважних функцій розподілу, ми формулюємо рівняння для одночастинкової функції розподілу у стандартному наближенні самоузгодженого поля та у модифікованому, яке розглядалося у попередніх главах. Виконуючи перехід до функції розподілу, що задовольняє умовам симетрії, та використовуючи розклад цієї функції у ряд Фур'є та по D-функціям Вігнера, ми одержуємо найбільш загальний вигляд такого розкладу для даної симетрії, та, одночасно, вводимо коректні мікроскопічні параметри порядку як коефіцієнти цього розкладу. Роблячи стандартне припущення, що фазовий перехід може бути охарактеризований тензором 2-го рангу, одразу одержуємо, що у загальному випадку фазовий перехід у холестеричний стан описується п'ятикомпонентним параметром порядку.

Вводячи параметр характерної довжини кореляції орієнтацій частинок, ми розглядаємо два випадки: коли ця довжина одного порядку з кроком спіралі, та коли вона набагато менша за нього. В останньому випадку можна розглядати локальне упорядкування нематичного типу ($\mathbb{D}_{\infty h}$), що дає змогу зменшити число параметрів, що відповідають фазовому переходу, до трьох.

Використовуючи $\mathbf{O}(3)$-інваріантний розклад потенціалу сумісно з одержаним співвідношенням для функції розподілу, ми одержуємо псевдопотенціал системи як функцію параметрів порядку, що разом з формулою для функції розподілу дає систему рівнянь самоузгодження для параметрів порядку, яка визначає їх рівноважні значення для даної температури.

У розділі 5.2 аналітично обчислено пружні константи, що відповідають за утворення холестеричної структури, та одержано співвідношення для хвильового вектору спіралі у термінах коефіцієнтів $\mathbf{O}(3)$-інваріантного розкладу потенціалу дисперсійної взаємодії Φ^{disp}. Для цього ми розглядаємо внутрішню енергію системи як функцію хвильового вектору спіралі k. Після цього, за допомогою термодинамічного співвідношення між вільною енергією та внутрішньою ми одержуємо вільну енергію холестеричної фази як функцію хвильового вектору спіралі. Завдяки тому, що крок спіралі набагато більший за характерний радіус міжчастинкової взаємодії, ми маємо змогу зробити розклад вільної енергії системи по малим значенням хвильового вектору з точністю до членів, пропорційних k^2. Встановлюючи відповідність між членами цього розкладу та доданками у вільній енергії спотвореного стану холестеричної фази при збуренні спірального типу з хвильовим вектором k, одержуємо потрібні співвідношення для пружних констант K_2 та K_{22} через параметри порядку та коефіцієнти розкладу дисперсійного потенціалу. Крім того, мінімум вільної енергії відносно k визначає його рівноважне значення через пружні константи, тому ми також отримуємо формулу для k, до якої входять виключно коефіцієнти розкладу Φ^{disp}. Використання явного виду для цих коефіцієнтів дає змогу виразити k через поляризуємості частинок: диполь-дипольну та диполь-квадрупольну. Слід зазначити, що згідно з одержаними співвідношеннями, пружна константа K_2 при хіральному доданку у вільній енергії та, відповідно, хвильовий вектор k визначаються хіральною диполь-квадрупольною компонентою дисперсійного потенціалу ($\sim r^{-7}$).

У висновку сумуються основні результати, що одержані в дисертації та виносяться на захист.

У додатку наведено позначення, що використовуються в дисертації.

Публікації за темою дисертації.

1. Герасимов А.А., Тугай Ю.В., Федорченко Д.В. *Структурное упорядочение анизометричных фуллеренов.* // ФНТ, – 1994 – Т. 20, № 6, С.579-585.
2. Герасимов А.А., Тугай Ю.В., Федорченко Д.В. *Структурное упорядочение пластических и жидких кристаллов, обладающих одномерным трансляционным порядком.* // Журнал физ. химии, – 1995 – Т. 69, № 3, С.464-471.
3. Gerasimov A.A., Tugai U.V., Fedorchenko D.V. *Orientational ordering in anisotropic fullerides.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1995 – V. 265 – P.225-236.
4. Fedorchenko D.V. *Statistical theory of smectic liquid crystals mixtures.* // Functional Materials – 1997 – V. 4, № 1, P.100-108.

ФЕДОРЧЕНКО Д.В. "Фазовые переходы в статистической механике классических равновесных систем недеформируемых частиц с дальнодействующим взаимодействием." Рукопись. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина, 1997.

В диссертации рассмотрена статистическая теория фазовых переходов в непрерывных системах твёрдых несферических частиц с дальнодействующим потенциалом притяжения. Построена теория возмущения по обратному радиусу потенциала взаимодействия и введено модифицированное приближение самосогласованного поля, учитывающее межчастичные корреляции. В рамках этого приближения рассморены фазовые переходы в жидкокристаллических системах смектического А и холестерического типов, а также в многокомпонентных системах смектического А типа.

Ключові слова: статистична механіка, самоузгоджене поле, орієнтаційні фазові переходи, рідкі кристали.

FEDORCHENKO D.V. "Phase transitions within the stactistical mechanics of classical equilibrim systems of hard particles with long-range interaction". Manuscript. Ph.D. on the speciality 01.04.02 – Theoretical physics. Institute for Single Crystals of National Academy of Sciences, Kharkov, Ukraine, 1997.

The work deals with statistical theory of phase transitions in the continuous systems of hard-core non-spherical particles with long-range attractive interaction. The perturbation theory on the inverse interaction radius was constructed and modified selfconsistent field approximation with account to interparticle correlations was introduced. In the framework of this approximation phase transitions in liquid crystal systems such as smectic A, cholesteric and multicomponent smectic A systems were considered.

Keywords: statisitical mechanics, selfconsistent field, orientational phase transitions, liquid crystals.

Підп. до друку II.04.97. Формат 60 х 84 I/I6.
Обсяг: I,0 ум.-друк.арк., I,0 обл.-вид.арк. Тираж I00.
Зам. I8I.

Дільниця оперативного друку УЮАУ. 3I0I3I, м.Харків,
п/в "КомунІст-I", уч6.містечко.