

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. Д. Эскин, Л. У. Бахтиева, О модели парсонса ориентационного фазового перехода в системе эллипсоидальных частиц, *Матем. моделирование*, 2000, том 12, номер 10, 3–18

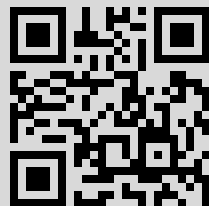
Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 178.213.240.7

28 ноября 2014 г., 12:43:26



МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

О МОДЕЛИ ПАРСОНСА ОРИЕНТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМЕ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

© Л.Д. Эскин, Л.У. Бахтиева

Казанский государственный университет, Казань

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований
(код проекта 97-01-346)

Изучается нелинейное интегральное уравнение Парсонса для плотности распределения ориентаций осей частиц, имеющих форму эллипсоида вращения. Для построения решений, описывающих анизотропные (нематические) состояния системы, используется теория ветвления решений нелинейных уравнений (теория Ляпунова–Шмидта) и численные алгоритмы. Полученные результаты применяются для изучения термодинамических свойств системы эллипсоидальных частиц (уравнение состояния) и для вычисления концентраций в изотропной и анизотропной (нематической) фазах, сосуществующих в условиях равновесия.

ON THE PARSON MODEL OF THE ORIENTATIONAL PHASE TRANSITION
FOR A SYSTEM OF ELLIPSOIDAL PARTICLES

L.D.Eskin, L.U.Bakhtieva

Kazan State University, Kazan
(with the partial support of Russian fund for fundamental research,
project N 97-01-346)

We study the Parson's nonlinear integral equation for the density of distribution of orientations of the axes of ellipsoidal particles. To construct the solutions describing anisotropic (nematic) states of the system, we use the theory of branching the solutions of nonlinear equations (the Lyapunov – Schmidt's theory) and numerical algorithms. The results obtained are used to study the thermodynamic properties of the system of ellipsoidal particles (the state equation) and to calculate the concentrations in isotropic and anisotropic (nematic) phases coexisting in the equilibrium state.

1. Введение

В 1949 г. Онзагер исследовал термодинамические свойства системы сильно вытянутых жестких неполярных цилиндрических стержней ($\delta = d/l \ll 1$, d – диаметр, l – длина стержня) с парным взаимодействием типа стерического отталкивания (модель Онзагера исключенного объема). Результаты Онзагера подробно

изложены в монографии [1]. Было показано, что в системе, ориентационно разупорядоченной при низких концентрациях, с увеличением концентрации происходит фазовый переход первого рода (со скачком концентрации) в анизотропную (ориентационно-упорядоченную) фазу, трактуемую как жидкокристаллический нематик. Все термодинамические свойства изотропной фазы описываются равномерной функцией распределения ориентаций осей частиц с плотностью $f_0(\mathbf{n}) = 1$ (\mathbf{n} – орт оси стержня), термодинамические свойства нематика описываются отличной от единицы плотностью $f(\mathbf{n})$, имеющей единственный максимум в направлении директора (направление преимущественной ориентации осей частиц), инвариантной относительно поворотов вокруг этого направления и замены $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$. Для $f(\mathbf{n})$ из условия минимума свободной энергии системы стержней Онзагер получил нелинейное интегральное уравнение, которое исследовалось, в основном численными методами, во многих физических работах.

Необходимо отметить, что Онзагер вычислил свободную энергию системы стержней лишь в приближении второго вириального коэффициента, то есть в предположении малости концентрации системы. Чтобы ориентационный фазовый переход в системе стержней мог произойти уже при низкой концентрации, и необходимо условие $\delta \ll 1$ – условие применимости модели Онзагера. Модель, свободная от этого ограничения и пригодная для любых осесимметричных частиц, была предложена Парсонсом [2]. В наиболее интересном случае частиц, имеющих форму эллипсоида вращения с полуосями $b \geq a$, интегральное уравнение для ориентационной плотности $f(\mathbf{n})$, полученное Парсонсом, имеет вид

$$\nu + \ln f(\mathbf{n}') + \lambda \int B(\mathbf{n}, \mathbf{n}') f(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = 0, \quad (1.1)$$

где ядро $B(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \sqrt{1 - \chi^2(\mathbf{nn}')^2}$, \mathbf{nn}' – скалярное произведение ортов \mathbf{n} и \mathbf{n}' , $\chi = (b^2 - a^2)/(b^2 + a^2)$ ($0 < \chi < 1$), неизвестная постоянная ν определяется условием нормировки для $f(\mathbf{n})$

$$\int f(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = 1. \quad (1.2)$$

Интегрирование в (1.1) и (1.2) производится по поверхности сферы с элементом поверхности $d\mathbf{n}$, который в сферической системе координат с полярной осью, совпадающей с директором нематика, задается соотношением $d\mathbf{n} = (4\pi)^{-1} \sin \theta d\varphi d\theta$ (φ, θ – сферические координаты орта \mathbf{n}). Параметр λ в уравнении (1.1) определяется соотношением $\lambda = 8J(\eta)/\sqrt{1 - \chi^2}$, где функция J монотонно возрастает по безразмерной объемной концентрации $\eta = V_0 c$, $c = N/V$ – плотность системы эллипсоидов, $V_0 = 4\pi a^2 b/3$ – объем эллипсоидальной частицы. Функция J определяется конкретным выбором модели парного потенциала и парной корреляционной функции, относительно которых в модели Парсонса предполагается скейлинговый характер [2] их зависимости от трансляционных и угловых переменных, что и позволило разделить трансляционные и ориентационные степени свободы и получить уравнение (1.1). Отметим, что уравнение Онзагера для $f(\mathbf{n})$ является частным случаем уравнения (1.1), оно получается, если в (1.1) $\lambda = 2cdl^2$, а ядро $B = \sqrt{1 - (\mathbf{nn}')^2}$.

Поскольку ориентационная функция $f(\mathbf{n})$ описывает нематик, то она должна быть решением нелинейного интегрального уравнения (1.1), удовлетворяющим, кроме условия нормировки (1.2), еще и следующим дополнительным условиям:

a) $f(\mathbf{n})$ не зависит от угла φ ($f(\mathbf{n}) = f(\theta)$),

b) $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ (следовательно, $f(\mathbf{n})$ разлагается в ряд Фурье по полиномам Лежандра с четными индексами $P_{2s}(\mathbf{n}) = P_{2s}(\cos \theta)$),

с) $f(0) = f(\pi) = \max$, других максимумов $f(\mathbf{n})$ не имеет.

З а м е ч а н и е. Среди полиномов P_2 , условию с) удовлетворяет лишь полином P_2 .

Это замечание весьма важно для дальнейшего.

В пункте 2 настоящей работы с помощью методов теории ветвления решений нелинейных уравнений [3] (теория Ляпунова–Шмидта) изучается близкое к изотропному анизотропное решение $f_1(\mathbf{n})$ уравнения (1.1), удовлетворяющее условию нормировки (1.2) и условиям а) – с). Это решение ответвляется от изотропного решения влево (имеет левое направление бифуркации). Используется методика, развитая для системы неполярных стержней (модель Онзагера) в [4] и для полярных в [5].

В пункте 3 рассматривается (с помощью численных методов) второе анизотропное решение $f_2(\mathbf{n})$, также описывающее нематик и ответвляющееся от решения $f_1(\mathbf{n})$ вправо.

В пункте 4 на основе результатов пунктов 2 и 3 исследуется уравнение состояния системы эллипсоидальных частиц (то есть зависимость давления P в системе от концентрации), показано, что всегда давление в изотропной фазе превосходит (для той же концентрации) давление в анизотропной фазе (аналогичный результат для модели Онзагера указан в [6]). Результаты пункта 4 представлены в графической форме, из них следует, что рассматриваемый ориентационный фазовый переход является фазовым переходом первого рода (со скачком концентрации). Вычисленные концентрации изотропной и анизотропной фаз, находящиеся в равновесии, что в сочетании с уравнением состояния представляет важнейшие термодинамические характеристики фазового перехода.

2. Ориентационная плотность $f_1(\mathbf{n})$

Поскольку нас будут интересовать лишь решения уравнения (1.1), описывающие нематик, то есть удовлетворяющие условиям а) – с), то будем рассматривать это уравнение в банаховом пространстве C непрерывных на сфере функций ($\|f\|_C = \sup |f(\mathbf{n})|$), инвариантных относительно поворотов вокруг полярной оси сферической системы координат (то есть зависящих лишь от угла θ между вектором \mathbf{n} и полярной осью – условие а)) и при замене $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ ($\theta \rightarrow \pi - \theta$, условие б)). Учитывая, что ядро B зависит лишь от угла α между векторами \mathbf{n} и \mathbf{n}' (следовательно, оно инвариантно при одновременном повороте этих векторов), причем $B(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = B(\mathbf{n}, -\mathbf{n}') = B(-\mathbf{n}, \mathbf{n}')$, а мера $d\mathbf{n}$ инвариантна относительно вращений, нетрудно доказать, что оператор

$$A_\lambda h = \lambda \int B(\mathbf{n}, \mathbf{n}') h(\mathbf{n}) d\mathbf{n}$$

отображает пространство C в себя.

Полагая $f_1(\mathbf{n}) = 1 + h(\mathbf{n})$, где $|h(\mathbf{n})|$ мал (напомним, что в пункте 2 мы рассматриваем лишь анизотропные ориентационные функции $f_1(\mathbf{n})$, близкие к изотропной), получим из (1.1) для $h(\mathbf{n}) \in C$ нелинейное интегральное уравнение

$$\nu + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} h^l / l + A_\lambda h = 0 \tag{2.1}$$

и условие нормировки

$$\int h(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = 0. \tag{2.2}$$

Снова учитывая свойства инвариантности ядра B и условие (2.2), нетрудно из (2.1) получить для $h(\mathbf{n})$ интегральное уравнение

$$h + A_\lambda h + \sum_{l=2}^{\infty} (-1)^{l-1} l^{-1} (h^l - \int h^l d\mathbf{n}) = 0, \quad (2.3)$$

не содержащее неизвестной постоянной ν .

Левая часть уравнения (2.3) является интегро-степенным рядом по h и λ , регулярно сходящимся при $\|h\| \leq q < 1$, $|\lambda| \leq \lambda_0$ (λ_0 произвольно). Малые по норме решения $h(\mathbf{n})$ таких уравнений исследуются с помощью методов теории ветвления решений нелинейных уравнений – теории Ляпунова–Шмидта [3]. При любом λ уравнение (2.3) имеет решение $h = 0$. В теории Ляпунова–Шмидта доказывается возможность существования в некоторой окрестности точки бифуркации $\lambda = \lambda_b$ ненулевого решения h_λ , стремящегося к нулю при $\lambda \rightarrow \lambda_b$.

Ядро B интегрального оператора A_λ можно разложить в ряд Фурье по полиномам Лежандра

$$B = C_0(\chi) - K_1(\mathbf{n}, \mathbf{n}'),$$

где

$$C_0(\chi) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 (1 - \chi^2 x^2) dx, \quad K_1 = \sum_{k=1}^{\infty} (4k+1) C_k(\chi) P_{2k}(\mathbf{n}\mathbf{n}'), \quad (2.4)$$

$$C_k(\chi) = -\frac{1}{4} \int_{-1}^1 (1 - \chi^2 x^2) P_{2k}(x) dx.$$

Согласно известной теореме Гобсона [7] ряд (2.4) для ядра K_1 сходится равномерно по α ($|\cos \alpha| \leq 1$).

Нетрудно убедиться, учитывая справедливость равенства

$$\int K_1(\mathbf{n}, \mathbf{n}') d\mathbf{n}' = 0,$$

что любое решение $h(\mathbf{n}) \in C$ уравнения (2.3), удовлетворяющее условию нормировки (2.2), будет удовлетворять и уравнению

$$h - \lambda \int K_1(\mathbf{n}, \mathbf{n}') h(\mathbf{n}') d\mathbf{n}' = \sum_{l=2}^{\infty} (-1)^{l-1} l^{-1} \left(\int h^l d\mathbf{n} - h^l \right). \quad (2.5)$$

Обратно, любое решение $h(\mathbf{n}) \in C$ уравнения (2.5), удовлетворяет условию нормировки (2.2), а следовательно, и уравнению (2.3).

Для полиномов Лежандра справедлива теорема сложения [8]

$$P_l(\mathbf{n}\mathbf{n}') = P_l(\mathbf{n})P_l(\mathbf{n}') + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\mathbf{n})P_l^m(\mathbf{n}') \cos m(\varphi - \varphi') \quad (2.6)$$

(для сохранения записи формул мы снова обозначаем $P_l^m(\mathbf{n}) = P_l^m(\cos \theta)$, $P_l^m(\mathbf{n}') = P_l^m(\cos \theta')$, φ, θ и φ', θ' – сферические координаты ортов \mathbf{n} и \mathbf{n}').

Поскольку $h(\mathbf{n}) \in C$, то есть удовлетворяет условиям а) и б), то с учетом соотношения (2.6) уравнение (2.5) можно переписать в следующем окончательном виде:

$$h - \lambda \int K(\mathbf{n}, \mathbf{n}') h(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = \sum_{l=2}^{\infty} (-1)^{l-1} l^{-1} \left(\int h^l d\mathbf{n} - h^l \right), \quad (2.7)$$

где ядро

$$K(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \sum_{k=1}^{\infty} (4k+1) C_k(\chi) P_{2k}(\mathbf{n}) P_{2k}(\mathbf{n}'). \quad (2.8)$$

Из (2.8) и соотношений ортогональности для полиномов Лежандра получим

$$\int K(\mathbf{n}, \mathbf{n}') P_{2k}(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = C_k(\chi) P_{2k}(\mathbf{n}'). \quad (2.9)$$

Следовательно, полином $P_{2k}(\mathbf{n})$ является собственной функцией ядра K в C , принадлежащей собственному значению C_k , других собственных функций в C ядро K не имеет. В силу (2.9) точками бифуркации уравнения (2.7) являются $\lambda_b^{(k)} = (C_k(\chi))^{-1}$.

Лемма 1. При $k \leq 1$ и $0 < \chi < 1$ справедливо неравенство $C_k(\chi) > 0$.

Доказательство справедливости леммы 1 нетрудно получить с помощью соотношения (2.4) для коэффициентов C_k и формулы Родрига [9] для полиномов Лежандра

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n (x^2 - 1)^n}{dx^n}. \quad (2.10)$$

Подставляя (2.10) в соотношение (2.4) для C_k и интегрируя $2k$ раз по частям, найдем

$$C_k = -\frac{1}{2^{2k+2} (2k)!} \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^{2k} \frac{d^{2k} (1 - \chi^2 x^2)^{1/2}}{dx^{2k}} dx. \quad (2.11)$$

Очевидно, справедливо неравенство

$$\frac{d^{2k} (1 - \chi^2 x^2)^{1/2}}{dx^{2k}} < 0, \quad k = \overline{1, \infty},$$

откуда в силу (2.11) и следует справедливость леммы 1.

Лемма 2. Справедливы неравенства $C_k(\chi) > C_{k+1}(\chi)$, $0 < \chi < 1$, $k = \overline{1, \infty}$.

Для доказательства справедливости леммы 2 следует воспользоваться рекуррентным соотношением для полиномов Лежандра [8]

$$(x^2 - 1) \frac{dP_n}{dx} = \frac{n(n+1)}{2n+1} (P_{n+1} - P_{n-1})$$

и с помощью (2.4) получить

$$C_k(\chi) - C_{k+1}(\chi) = \frac{4k+3}{8(k+1)(2k+1)} I_k(\chi), \quad (2.12)$$

где

$$I_k = \int_{-1}^1 (1 - \chi^2 x^2)^{1/2} (x^2 - 1) \frac{dP_{2k+1}}{dx} dx. \quad (2.13)$$

Снова воспользуемся формулой Родрига (2.10). Подставив (2.10) при $n = 2k + 1$ в правую часть соотношения (2.13), а затем проинтегрировав $(2k + 2)$ раз по частям, получим

$$I_k = \frac{1}{2^{2k+1}(2k+1)!} \int_{-1}^1 (x^2 - 1)^{2k+1} \frac{d^{2k+2}[(x^2 - 1)\sqrt{1 - \chi^2 x^2}]}{dx^{2k+2}} dx.$$

Разлагая выражение в квадратных скобках в ряд Тейлора, после простых преобразований найдем

$$(1 - \chi^2 x^2)^{1/2} (x^2 - 1) = -1 + (1 - 0.5\chi^2)x^2 - 0.5\chi^2(1 - 0.25\chi^2)x^4 + \\ + \sum_{k=3}^{\infty} \frac{(2k-5)!!}{(2k-2)!!} \chi^{2k-2} [(1 - \frac{3}{2k})\chi^2 - 1] x^{2k}. \quad (2.14)$$

Поскольку $(1 - \frac{3}{2k})\chi^2 - 1 < 0$ ($0 < \chi < 1$, $k \geq 3$), то из (2.14) легко следует неравенство

$$\frac{d^{2k+2}[(1 - \chi^2 x^2)^{1/2} (x^2 - 1)]}{dx^{2k+2}} < 0, \quad k = \overline{1, \infty},$$

после чего получим $I_k > 0$, а затем из (2.12) следует справедливость утверждения леммы 2.

Из лемм 1 и 2 следует, во-первых, что $0 < \lambda_b^{(k)} < \lambda_b^{(k+1)}$, и, во-вторых, что каждая точка бифуркации $\lambda_b^{(k)}$ является для уравнения (2.7) точкой бифуркации с одномерным ветвлением.

Ниже мы будем рассматривать лишь решение $h(\mathbf{n}) \in C$ уравнения (2.7), отвечающее от изотропного решения в точке бифуркации $\lambda_b(\chi) = \lambda_b^{(1)}(\chi)$, так как только это решение будет давать ориентационную функцию $f_1 = 1 + h$, удовлетворяющую как условию нормировки (1.2), так и всем трем условиям а) – с). Из дальнейшего будет ясно, что решения, отвечающие в точках бифуркации $\lambda_b^{(k)}(\chi)$, $k \geq 2$, не будут удовлетворять условию с), а следовательно, не будут и описывать нематик.

Обозначим

$$\varphi_k(\mathbf{n}) = \sqrt{4k+1} P_{2k}(\mathbf{n}), \quad k = \overline{1, \infty}, \quad \text{так что} \quad \int \varphi_m(\mathbf{n}) \varphi_k(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = \delta_{km}$$

(δ_{km} – символ Кронекера) и положим

$$\lambda = \lambda_b + \mu, \quad E(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \lambda_b K(\mathbf{n}, \mathbf{n}') - \varphi_1(\mathbf{n}) \varphi_1(\mathbf{n}'), \quad \zeta = \int h(\mathbf{n}) \varphi_1(\mathbf{n}) d\mathbf{n}$$

(в физике величина ζ называется параметром порядка и представляет большой самостоятельный интерес).

В новых обозначениях уравнение (2.7) принимает вид

$$h - \int E(\mathbf{n}, \mathbf{n}') h(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = \zeta \varphi_1 + \mu \int K(\mathbf{n}, \mathbf{n}') h(\mathbf{n}) d\mathbf{n} + \sum_{l=2}^{\infty} (-1)^{l-1} l^{-1} (\int h^l d\mathbf{n} - h^l). \quad (2.15)$$

Поскольку ветвление в точке $\lambda = \lambda_b$ одномерно, то в силу леммы Шмидта [3] единица не является собственным значением ядра E и из теории Ляпунова–Шмидта в силу регулярной сходимости интегро–степенного ряда в правой части уравнения (2.15) получаем, что уравнение (2.7) при достаточно малых $|\zeta|$ и $|\mu|$ ($|\zeta| \leq \zeta_0$, $|\mu| \leq \mu_0$) имеет единственное малое решение $h(\mathbf{n}) \in C$ ($h(\mathbf{n})$ удовлетворяет условиям а) и б)), которое автоматически удовлетворяет условию нормировки (2.2) и представляется в виде равномерно сходящегося ряда

$$h(\mathbf{n}) = \zeta \varphi_1 + \sum_{r+s=2}^{\infty} \zeta^r \mu^s a_{rs}(\mathbf{n}), \quad \int a_{rs}(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = 0 \quad (2.16)$$

с неизвестными коэффициентами a_{rs} и параметром ζ – малым решением уравнения разветвления

$$\sum_{m=2}^{\infty} L_{m0} \zeta^m + \sum_{m=0}^{\infty} \zeta^m \sum_{r=1}^{\infty} L_{mr} \mu^r = 0, \quad L_{ij} = \int a_{ij}(\mathbf{n}) \varphi_1(\mathbf{n}) d\mathbf{n}. \quad (2.17)$$

Уравнение (2.17) не содержит слагаемого с первой степенью ζ и нулевой степенью μ , и его малые решения (а вместе с ними и решения (2.16) уравнения (2.15)) разлагаются при малых $|\mu|$ ($|\mu| \leq \mu_0$) в сходящиеся ряды по положительным степеням μ с рациональными показателями степени, имеющими один и тот же знаменатель. Мы покажем, что для решения $h(\mathbf{n})$ уравнения (2.15) эти показатели – целые числа.

Теорема 1. *Интегральное уравнение (2.15) имеет единственное малое решение $h(\mathbf{n}) \in C$, и это решение разлагается в сходящийся при достаточно малых $|\mu|$ степенной ряд по целым степеням μ .*

Докажем справедливость теоремы 1, исследуя убывающую часть диаграммы Ньютона уравнения разветвления (2.17). С этой целью нам понадобятся некоторые из коэффициентов L_{ij} .

Лемма 3. *Все коэффициенты L_{0j} , $j = \overline{1, \infty}$, уравнения (2.17) равны нулю.*

Доказательство. Подставим ряд (2.16) в уравнение (2.15) и положим $\zeta = 0$. В левой и правой частях полученного равенства будем иметь разложения по целым степеням μ . Если $a_{02} \neq 0$, то разложение в левой части будет содержать единственное слагаемое второй степени по μ , а именно слагаемое

$$[a_{02}(\mathbf{n}') - \int E(\mathbf{n}, \mathbf{n}') a_{02}(\mathbf{n}) d\mathbf{n}] \mu^2. \quad (2.18)$$

Поскольку единица не является собственным значением ядра E , коэффициент при μ^2 в (2.18) отличен от нуля. В то же время нетрудно видеть, что разложение в правой части в случае $a_{02} \neq 0$ будет содержать лишь слагаемые не ниже третьей

степени относительно μ . Следовательно, $a_{02} = 0$. Если теперь $a_{03} \neq 0$, то в левой части полученного разложения будет содержаться слагаемое

$$[a_{03}(\mathbf{n}') - \int E(\mathbf{n}, \mathbf{n}') a_{03}(\mathbf{n}) d\mathbf{n}] \mu^3,$$

в то же время, так как $a_{02} = 0$, разложение в правой части будет содержать лишь слагаемые не ниже четвертой степени относительно μ . Следовательно, $a_{03} = 0$. Продолжая эти рассуждения, получим $a_{0j} = 0 \Rightarrow L_{0j} = 0, j = \overline{1, \infty}$, что и требовалось.

Вычислим теперь коэффициенты L_{20} и L_{11} уравнения разветвления (2.17). Подставив ряд (2.16) в уравнение (2.15) и сравнив коэффициенты при ζ^2 в обеих частях полученного равенства, получим для определения a_{20} линейное неоднородное уравнение

$$a_{02} - \int E(\mathbf{n}, \mathbf{n}') a_{02} d\mathbf{n} = \frac{1}{2}(\varphi_1^2 - 1). \quad (2.19)$$

Ниже мы будем использовать формулу Клебша–Гордона [9]

$$P_m(\mathbf{n}) P_k(\mathbf{n}) = \sum_{l=|m-k|}^{m+k} C(l, m, k) P_l(\mathbf{n}), \quad (2.20)$$

где

$$C(l, m, k) = \frac{(2l+1)(l+m-k)!(l-m+k)!(m+k-l)!(g!)^2}{(1+m+k+l)![(g-m)!(g-k)!(g-l)!]^2},$$

$g = 0.5(m+k+l)$ (суммирование в (2.20) распространяется лишь на целые значения l той же четности, что и $(m+k)$).

С помощью соотношения (2.20) при $k = m = 1$ получаем

$$\frac{1}{2}(\varphi_1^2 - 1) = (\sqrt{5}\varphi_1 + \varphi_2)/7. \quad (2.21)$$

Полиномы Лежандра P_{2k} , а вместе с ними и φ_k , являются в силу (2.9) собственными функциями ядра E

$$\int E(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \varphi_k(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = \lambda_b \varphi_k(\mathbf{n}') / \lambda_b^{(k)}, \quad k = \overline{2, \infty}. \quad (2.22)$$

С учетом соотношений (2.21), (2.22) единственное решение уравнения (2.19) следует искать в виде

$$a_{20} = \alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2 \quad (2.23)$$

(напомним, что приведенное однородное уравнение для уравнения (2.19) имеет лишь нулевое решение, так как единица не является собственным значением ядра E).

После подстановки (2.23) в уравнение (2.19) с учетом соотношений (2.21), (2.22) найдем

$$\alpha_1 = \sqrt{5}/7, \quad \alpha_2 = (7(1 - \lambda_b/\lambda_b^{(2)}))^{-1},$$

причем $1 - \lambda_b/\lambda_b^{(2)} \neq 0$ (лемма 2). Теперь находим $L_{20} = \sqrt{5}/7$.

Чтобы найти a_{11} , а затем и L_{11} , надо после подстановки ряда (2.16) в уравнение (2.15) сравнить коэффициенты при произведении $\zeta\mu$ в полученном равенстве. В результате получим уравнение

$$a_{11} - \int E(\mathbf{n}, \mathbf{n}') a_{11} d\mathbf{n} = \varphi_1(\mathbf{n}')/\lambda_b.$$

Это уравнение имеет единственное решение $a_{11} = \varphi_1/\lambda_b$ и $L_{11} = 1/\lambda_b$.

Таким образом, мы нашли, что $L_{0j} = 0$ (лемма 3), $j = \overline{2, \infty}$, а L_{11}, L_{20} отличны от нуля. Следовательно, убывающая часть диаграммы Ньютона уравнения разветвления (2.17), определяющая его малые решения, состоит из одного отрезка, соединяющего точки (1,1) и (2,0). В этом случае, как известно [3], уравнение (2.17) имеет единственное малое решение $\zeta = \zeta(\mu)$, и оно разлагается в сходящийся в некоторой окрестности точки $\mu = 0$ степенной ряд по целым степеням μ

$$\zeta = \tau_1\mu + \tau_2\mu^2 + \dots, \tag{2.24}$$

где

$$\tau_1 = -L_{11}/L_{20} = -7/(\sqrt{5}\lambda_b) < 0.$$

Поскольку малое решение уравнения разветвления (2.17) единственно, единственно и малое решение $h(\mathbf{n}) \in C$ интегрального уравнения (2.15). Это решение получается в результате подстановки разложения (2.24) в ряд (2.16) и, следовательно, также разлагается в степенной ряд по целым степеням μ , сходящийся в некоторой окрестности точки $\mu = 0$. Теорема 1 доказана.

Построенное решение ответвляется от изотропного в точке бифуркации $\lambda = \lambda_b$ (то есть $\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_b} f_1(\mathbf{n}) = 1$), удовлетворяет условию нормировки и условиям а) и б) ($h(\mathbf{n}) \in C$). Из (2.16), (2.24) и замечания 1 следует, поскольку $\tau_1 < 0$, что условию с) это решение будет удовлетворять при достаточно малых $|\mu|$ лишь тогда и только тогда, когда $\mu < 0$, то есть при $\lambda < \lambda_b$. Это означает, что направление бифуркации анизотропной ориентационной плотности $f_1(\mathbf{n})$ – левое.

Аналогично строятся и малые решения $h(\mathbf{n})$, ответвляющиеся от изотропного решения $h = 0$, в точках бифуркации $\lambda_b^{(k)}$ ($k = \overline{2, \infty}$). Эти решения также представляются в виде рядов (2.16), в которых, однако, в первом слагаемом множитель $\varphi_1(\mathbf{n})$ придется заменить на φ_k , соответственно изменятся и остальные коэффициенты $a_{rs}(\mathbf{n})$. Так как при $k \geq 2$ полином P_{2k} в отличие от P_2 имеет локальные максимумы внутри отрезка $0 \leq \theta \leq \pi$, то для решений, ответвляющихся от тривиального в точках $\lambda = \lambda_b^{(k)}$, $k \geq 2$, условие с) выполняться не будет, следовательно, такие решения не будут описывать нематик.

Формальное разложение $h(\mathbf{n})$ в ряд по целым степеням μ (его сходимости следует из теоремы 1) удобно получить с помощью уравнения (2.7), записанного в виде

$$Ah = h - \lambda_b \int K(\mathbf{n}, \mathbf{n}') h d\mathbf{n} = \tag{2.25}$$

$$= \mu \int K(\mathbf{n}, \mathbf{n}') h d\mathbf{n} + \sum_{l=2}^{\infty} (-1)^{l-1} l^{-1} (\int h^l d\mathbf{n} - h^l).$$

Положим

$$h = \sum_{i=1}^{\infty} h_i(\mathbf{n}) \mu^i. \tag{2.26}$$

Для определения коэффициентов h_i формального степенного ряда (2.26) следует воспользоваться методом неопределенных коэффициентов. Подставим ряд (2.26) в уравнение (2.25) и сравним коэффициенты при одинаковых степенях μ в обеих частях полученного равенства. Для определения h_i получим линейное неоднородное уравнение

$$Ah_i = F(h_1, \dots, h_{i-1}) \quad (2.27)$$

с симметрическим ядром $\lambda_b K$ и правой частью, зависящей лишь от коэффициентов h_1, \dots, h_{i-1} . Необходимым и достаточным условием разрешимости уравнения (2.27) является ортогональность его правой части к функции φ_1 – решению приведенного однородного уравнения. Для определения h_1 получаем уравнение $Ah_1 = 0$, откуда $h_1 = \tau_1 \varphi_1$, τ_1 будет определено ниже при построении второго приближения h_2 , для которого получим уравнение

$$Ah_2 = \tau_1(C_1 + \tau_1\sqrt{5}/7)\varphi_1 + \tau_1^2\varphi_2/7. \quad (2.28)$$

Из условия ортогональности правой части уравнения (2.28) к φ_1 находим

$$\tau_1 = -7C_1/\sqrt{5} \quad (\text{если } \tau_1 = 0, \text{ то и } h = 0).$$

Решение h_2 уравнения (2.28) ищем в виде $h_2 = \tau_2\varphi_1 + \alpha_{21}\varphi_2$. После подстановки этого выражения в (2.28) сразу находим

$$\alpha_{21} = \tau_1^2/(7(1 - \lambda_b C_2)),$$

а τ_2 находится при построении решения h_3 , уравнение для которого имеет вид

$$Ah_3 = \left(\int h_1^3 d\mathbf{n} - h_1^3 \right) / 3 + h_1 h_2 - \int h_1 h_2 d\mathbf{n} + \int K(\mathbf{n}, \mathbf{n}') h_2 d\mathbf{n}. \quad (2.29)$$

С помощью формул Клебша–Гордона правая часть в (2.29) представляется в виде линейной комбинации функций $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, причем коэффициент при φ_1 должен быть равен нулю, откуда находим $\tau_2 = (5\tau_1^2 - 6\alpha_{21})/\sqrt{5}$.

Теперь коэффициент h_3 следует искать в виде

$$h_3 = \tau_3\varphi_1 + \alpha_{32}\varphi_2 + \alpha_{33}\varphi_3,$$

α_{32}, α_{33} находятся после подстановки h_3 в уравнение (2.29), а τ_3 находится при построении четвертого приближения h_4 . Опуская громоздкие выкладки, приведем окончательный результат

$$\alpha_{32} = (1 - \lambda_b C_2)^{-1} (22\tau_1\tau_2 + 20\sqrt{5}\tau_1\alpha_{21} + 77\alpha_{21}C_2 - 12\sqrt{5}\tau_1^3) / 77,$$

$$\alpha_{33} = 15\sqrt{5}/13 (\tau_1\alpha_{21} - 2\tau_1^3/7) (1 - \lambda_b C_3)^{-1} / 11,$$

$$\tau_3 = \frac{1}{7C_1} \left[\sqrt{5} \left(\frac{25}{11} \tau_1^4 + \tau_2^2 + 10\alpha_{21}^2 \right) + 6(\alpha_{32} + \tau_2\alpha_{21}) - \tau_1^2 \left(15\tau_2 + \frac{52}{7} \alpha_{21} \right) \right].$$

Для численных расчетов удобно выразить $f_1(\mathbf{n})$ через полиномы Лежандра. Из полученных для h_i ($i = 1, 2, 3$) результатов найдем

$$f_1(\mathbf{n}) = 1 + a_1 P_2 + a_2 P_4 + a_3 P_6 + O(\mu^4), \quad (2.30)$$

где

$$a_1 = \sqrt{5}(\tau_1 + \tau_2\mu + \tau_3\mu^2)\mu, \quad a_2 = 3(\alpha_{21} + \alpha_{32}\mu)\mu^2, \quad a_3 = \sqrt{13}\alpha_{33}\mu^3,$$

коэффициенты τ_i ($i = 1, 2, 3$), α_{21} , α_{32} , α_{33} определены выше.

Далее будет показано, что рассмотренное в данном пункте анизотропное решение $f_1(\mathbf{n})$ интегрального уравнения Парсонса (1.1) не единственно, его глобальное решение имеет еще одну анизотропную ветвь $f_2(\mathbf{n})$, также описывающую нематик (то есть удовлетворяющую условиям а) – с)).

3. Ориентационная плотность $f_2(\mathbf{n})$

В пункте 2 рассмотрено малое анизотропное решение $f_1(\mathbf{n})$ уравнения (1.1), ответвляющееся от изотропного в точке бифуркации $\lambda = \lambda_b$. Численный эксперимент, проведенный в [6], посвященный изучению глобального решения уравнения, описывающего фазовый переход в системе неполярных стержней (модель Онзагера), показал, что уравнение Онзагера имеет две ветви анизотропных решений – малое решение $f_1(\mathbf{n})$ и решение с большей нормой $f_2(\mathbf{n})$. Для отыскания второй анизотропной ветви $f_2(\mathbf{n})$ авторами [6] была использована итерационная процедура. Аналогичный подход мы используем здесь с целью построения численного алгоритма для определения второй анизотропной ветви $f_2(\mathbf{n})$ глобального решения уравнения (1.1).

Записав уравнение (1.1) в виде

$$\nu + \ln f(\mathbf{n}') + A_\lambda f(\mathbf{n}) = 0 \quad (\text{оператор } A_\lambda \text{ введен в пункте 2})$$

и потенцируя, получим

$$f(\mathbf{n}') \exp \nu = \exp(-A_\lambda f(\mathbf{n})). \quad (3.1)$$

Неизвестную постоянную ν , входящую в левую часть (3.1), можно исключить, воспользовавшись условием нормировки (1.2). В результате уравнение (3.1) примет вид

$$f(\mathbf{n}') = \exp(-A_\lambda f(\mathbf{n})) / \int \exp(-A_\lambda f(\mathbf{n})) d\mathbf{n}'. \quad (3.2)$$

В силу условий а) – б) пункта 1 функция $f_2(\mathbf{n})$ разлагается в ряд Фурье по полиномам Лежандра с четными индексами, поэтому положим

$$f_2(\mathbf{n}) = 1 + h(\mathbf{n}) = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j P_{2j}(\mathbf{n}). \quad (3.3)$$

С помощью соотношения (2.9) получим

$$A_\lambda f_2(\mathbf{n}) = \lambda(C_0 - \sum_{j=1}^{\infty} C_j a_j P_{2j}(\mathbf{n})) \quad (3.4)$$

(коэффициенты Фурье C_0, C_1 ядра B легко находятся в замкнутой форме

$$C_0 = \frac{1}{2}(\sqrt{1 - \chi^2} + \frac{\arcsin \chi}{\chi}), \quad C_1 = \frac{(3\chi - 2\chi^3)\sqrt{1 - \chi^2} + (4\chi^2 - 3) \arcsin \chi}{32\chi^3},$$

выражения для последующих коэффициентов слишком громоздки, и мы их не приводим).

С учетом (3.3) и (3.4), уравнение (3.2) приводит к итерационной процедуре для определения неизвестных коэффициентов a_j в разложении (3.3)

$$1 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j^{(i+1)} P_{2j}(\mathbf{n}) = E^{(i)} / \int E^{(i)} d\mathbf{n}', \quad (3.5)$$

где

$$E^{(i)} = \exp\left(\lambda \sum_{j=1}^{\infty} C_j a_j^{(i)} P_{2j}(\mathbf{n}')\right).$$

Воспользовавшись соотношениями ортогональности для полиномов Лежандра, из (3.5) получим удобные итерационные формулы для определения коэффициентов Фурье функции $f_2(\mathbf{n})$

$$a_j^{(i+1)} = (4j + 1) \frac{\int E^{(i)} P_{2j}(\mathbf{n}') d\mathbf{n}'}{\int E^{(i)} d\mathbf{n}'} \quad (3.6)$$

Расчеты по формулам (3.6) проводились при различных значениях λ в окрестности $\lambda = \lambda_b$, а следовательно, при различных значениях безразмерной концентрации η . При этом значение η_b (бифуркационное значение концентрации) определялось с помощью соотношений

$$\lambda_b = 1/C_1(\chi), \quad \lambda_b = 8J(\eta_b)/\sqrt{1 - \chi^2},$$

а функция $J(\eta)$ согласно [2] выбиралась в виде

$$J(\eta) = \frac{4\eta - 3\eta^2}{4(1 - \eta)^2}. \quad (3.7)$$

Для определения η_b получаем квадратное уравнение, из которого находим

$$\eta_b = (\Phi + 2 \mp \sqrt{\Phi + 4})/(\Phi + 3), \quad \Phi = 0.5\sqrt{1 - \chi^2}/C_1(\chi).$$

Следует выбрать решение $\eta_b = (\Phi + 2 - \sqrt{\Phi + 4})/(\Phi + 3)$, так как должно быть $\eta < 1$. Зная коэффициенты Фурье a_j , можно вычислить гильбертову норму

$$\|h\| = \sqrt{\int h^2(\mathbf{n}) d\mathbf{n}},$$

где функция $h(\mathbf{n})$ определяется формулой (3.3). Точность расчетов по формулам (3.6) и (3.3) зависит как от выбора числа слагаемых в сумме (3.3), так и от того, на каком шаге прекращается итерационный процесс (3.6). Нами проводились вычисления до десяти слагаемых включительно (значения $\|h\|$ при десяти слагаемых отличаются от полученных при девяти слагаемых менее чем на 10^{-6}). Итерационный процесс прекращался, когда норма разности между двумя итерациями становилась меньше 10^{-12} . В качестве начальных значений в точке бифуркации выбирались $a_j^{(0)} = 1$, $j = \overline{1, 10}$, а при других η значения a_j , полученные для предыдущего значения концентрации. Шаг по η был выбран 0.01.

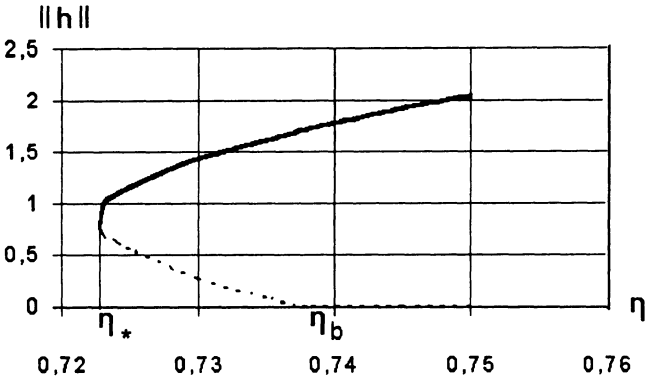


Рис. 1. Зависимость $\|h\|$ от концентрации.

Результаты вычислений по формулам (3.3) и (2.30) представлены в виде графика зависимости $\|h\|$ от концентрации η при $\chi = 0.7$ (рис.1). Можно заметить, что между значениями η_b (при $\chi = 0.7$ $\eta_b = 0.738$) и η^* (точка возврата, при $\chi = 0.7$ $\eta^* = 0.723$) существует две анизотропные ветви решений, причем итерационная процедура, описанная в данном пункте, всегда приводит к решению $f_2(\mathbf{n})$ с большей нормой (сплошная линия), тогда как алгоритм, описанный в пункте 2 (формула (2.30)) приводит к решению с малой нормой (пунктирная линия), которое ответвляется от изотропного решения в точке бифуркации $\eta = \eta_b$. При $\eta < \eta^*$ итерационная процедура приводит к изотропному решению $h = 0$.

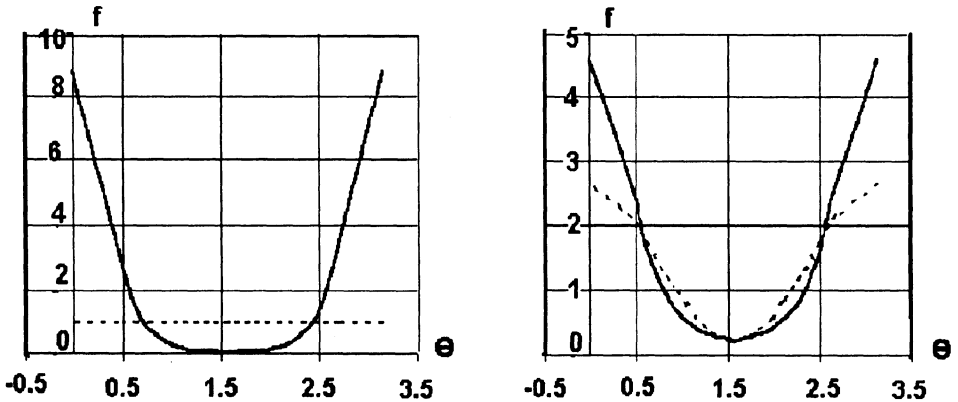


Рис. 2. Зависимость функций f_1 и f_2 от угла θ .

На рис.2 приведены графики зависимости функций $f_1(\mathbf{n})$ (пунктирные линии) и $f_2(\mathbf{n})$ (сплошные линии) от угла θ при $\eta = \eta_b$ и $\eta = \eta^*$ ($\chi = 0,7$), которые наглядно иллюстрируют нематические свойства полученных решений $f_1(\mathbf{n})$ и $f_2(\mathbf{n})$.

4. Уравнение состояния

Полученные в пунктах 2 и 3 результаты позволяют изучить важнейшие термодинамические свойства рассматриваемой системы.

Свободная энергия системы (с точностью до слагаемого, содержащего неизвестную функцию температуры и не влияющего на дальнейшие выкладки) выражается формулой [2]

$$F = NkT(\ln \eta + \int f(\mathbf{n}) \ln f(\mathbf{n}) d\mathbf{n} + \frac{\lambda}{2} \int B(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \chi) f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}') d\mathbf{n} d\mathbf{n}'). \quad (4.1)$$

Из (4.1) получаем соотношение, определяющее давление в системе

$$\bar{P} = \beta V_0 P = \eta \left(1 + \frac{\eta}{2} J'(\eta) I \right), \quad (4.2)$$

где \bar{P} – безразмерное давление, $\beta = 1/kT$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, функция $J(\eta)$ задается формулой (3.7), через I обозначен интеграл

$$I = \frac{8}{\sqrt{1-\chi^2}} \int B(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \chi) f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}') d\mathbf{n} d\mathbf{n}'.$$

Разлагая ядро B и ориентационную плотность $f(\mathbf{n})$ в ряд Фурье по полиномам Лежандра и используя соотношение (2.9), получим

$$I = \frac{8}{\sqrt{1-\chi^2}} \left[C_0(\chi) - \sum_{j=1}^{\infty} C_j(\chi) a_j^2 / (4j+1) \right].$$

Формула для давления (4.2) теперь принимает вид

$$\bar{P} = \bar{P}_0 - \frac{1}{2} \eta^2 J'(\eta) \sum_{j=1}^{\infty} \bar{C}_j(\chi) a_j^2 / (4j+1), \quad \bar{C}_j(\chi) = \frac{8}{\sqrt{1-\chi^2}} C_j(\chi), \quad (4.3)$$

где давление в изотропной фазе

$$\bar{P}_0 = \eta + \frac{1}{2} \bar{C}_0(\chi) \eta^2 J'(\eta). \quad (4.4)$$

Так как функция $J'(\eta) > 0$ при любом $\eta < 1$ и коэффициенты $C_j(\chi) > 0$ (лемма 1), то из формулы (4.3) следует, что давление в каждой из анизотропных фаз с ориентационными плотностями $f_1(\mathbf{n})$ и $f_2(\mathbf{n})$ всегда меньше давления в изотропной фазе при тех же концентрации и температуре (аналогичный результат для модели Онзагера был получен в [6]).

Результаты расчетов по формулам (4.3), (4.4) представлены на рис.3 в виде графика зависимости безразмерного давления \bar{P} от $1/\eta$ (уравнение состояния) при $\chi = 0.7$. Вследствие существования на интервале (η^*, η_b) двух анизотропных решений (коэффициенты a_j в формуле (4.3) для решения $f_1(\mathbf{n})$ с малой нормой вычисляются по формулам (2.30) (пунктирная линия), а для решения $f_2(\mathbf{n})$ с большей нормой с помощью итерационной процедуры (3.6) (сплошная тонкая линия)), анизотропное давление в этом интервале двузначно.

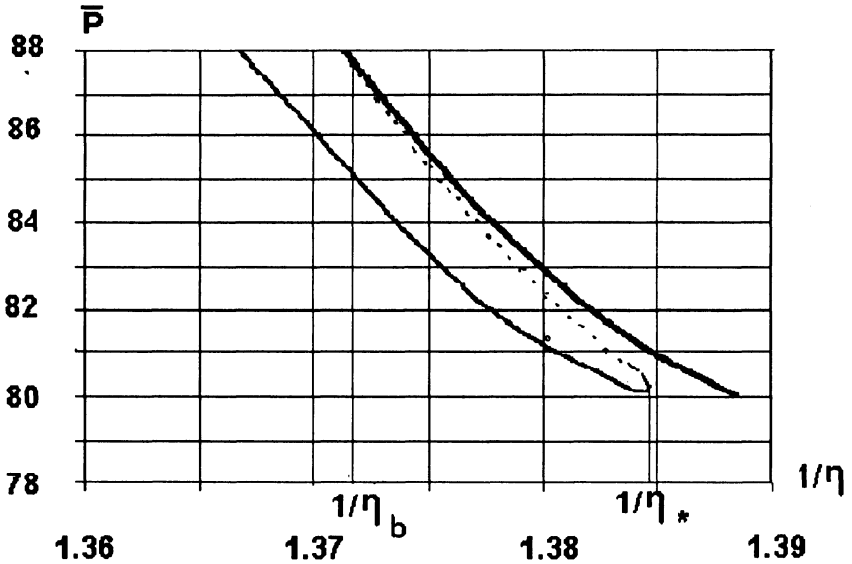


Рис. 3. График давления как функция от $1/\eta$ при $\chi = 0.7$.

Условием сосуществования изотропной и анизотропной фаз в устойчивом равновесии является равенство их давлений и химических потенциалов. Для определения равновесных концентраций воспользуемся следующим соотношением для химического потенциала [6]

$$\beta\mu = - \int_{1/c_b}^{1/c} \beta P d\left(\frac{1}{c}\right) + \frac{\beta P}{c} = \int_{\eta_b}^{\eta} \frac{\bar{P}}{\eta^2} d\eta + \frac{\bar{P}}{\eta}.$$

С учетом (4.4) для химического потенциала в изотропной фазе получаем

$$\beta\mu_0 = 1 + \ln \frac{\eta}{\eta_b} + \frac{1}{2} \bar{C}_0(\chi) [\eta J'(\eta) + J(\eta) - J(\eta_b)], \quad (4.5)$$

а для анизотропной фазы с учетом (4.3) будем иметь

$$\beta\mu = \beta\mu_0 - \frac{1}{2} [\eta J'(\eta) + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\bar{C}_j(\chi)}{4j+1} \int_{\eta_b}^{\eta} J'(\eta) a_j^2 d\eta]. \quad (4.6)$$

На рис.4 представлены графики зависимости химического потенциала $\beta\mu$ от давления \bar{P} в окрестности точки бифуркации η_b , полученные с помощью формул (4.4),(4.5) для изотропной фазы (сплошная линия) и (4.3),(4.6) – для анизотропной фазы (пунктирная линия). Точка, в которой эти кривые пересекаются, определяет равновесные концентрации

$$\eta_0 = 0.723 \quad (\text{объемная концентрация в изотропной фазе}),$$

$$\eta = 0.725 \quad (\text{объемная концентрация в анизотропной фазе}),$$

при которых

$$\bar{P} = \bar{P}_0 = 81.52, \quad \beta\mu = \beta\mu_0 = 110.4.$$

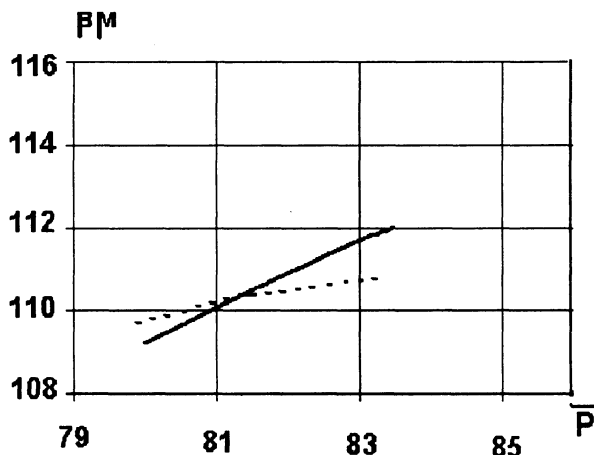


Рис. 4. График зависимости химического потенциала от давления при $\chi = 0.7$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П.Ж.Де Жен. Физика жидких кристаллов. – М.: Мир, 1977, 400с.
2. J.D.Parsons. Nematic ordering in a system of rods // Phys.Rev.A., 1979, v.19, N3, p.1225-1230.
3. М.М. Вайнберг, В.А.Треногин. Теория ветвления решений нелинейных уравнений. – М.: Наука, 1969, 528 с.
4. Л.Д. Эскин. Уравнение Онзагера как уравнение Ляпунова–Шмидта // Известия вузов. Математика, 1998, N8, с.71–78.
5. Л.Д.Эскин. Об интегральном уравнении теории фазовых переходов в системе магнитных стержней // ТМФ, 1996, т.109, N3, с.427–440.
6. R.F. Kayser, H.J. Raveche. Bifurcation in Onsager's model of the isotropic–nematic transition // Phys. Rev. A., 1978, v.17, N6, p.2067–2072.
7. Е.В.Гобсон. Теория сферических и эллипсоидальных функций. – М.: ИЛ, 1952, 476с.
8. И.С.Градштейн, И.М.Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. – М.: ГИФ МЛ, 1962, 1100с.
9. Н.Я.Виленкин. Специальные функции и теория представлений групп. – М.: Наука, 1965, 588с.

Поступила в редакцию 11.03.99.