НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

КРАВЦІВ Іван Ярославович

УДК 538.9

ЕФЕКТИ ФЛУКТУАЦІЙ І ПРОСТОРОВОГО ОБМЕЖЕННЯ В ТЕОРІЇ ПРОСТИХ ТА АНІЗОТРОПНИХ ПЛИНІВ

01.04.24 – фізика колоїдних систем

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2013

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

Наукові керівники: член-кореспондент Національної академії наук (НАН) України, доктор фізико-математичних наук, професор **Головко Мирослав Федорович**, завідувач відділу теорії розчинів Інституту фізики конденсованих систем НАН України (м. Львів)

габілітований доктор **Дунг ді Капріо**, дослідник лабораторії електрохімії, хімії поверхонь та моделювання енергії Вищої національної школи хімії Парижу Національного центру наукових досліджень (м. Париж, Франція)

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Лебовка Микола Іванович**, завідувач відділу фізичної хімії дисперсних мінералів Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України (м. Київ)

габілітований доктор **Аліна Цях**, професор відділу складних систем і хімічної обробки інформації Інституту фізичної хімії Польської академії наук (м. Варшава, Польща)

Захист відбудеться "25" вересня 2013 р. о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79011 м. Львів, вул. Свєнціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ІФКС НАН України за адресою: 79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат дисертації розісланий "23" серпня 2013 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,
кандидат фіз.-мат. наук Т.Є. Крохмальський

Актуальність теми. Розуміння структури плинів поблизу твердих поверхонь актуальне з точки зору багатьох прикладних застосувань, таких як гетерогенний каталіз, зберігання газу чи розробка колоїдних нано-структурованих матеріалів. Роль поверхні викликає також фундаментальний науковий інтерес, оскільки будь-який реальний плин є просторово-обмеженим. Поведінка зазначених систем визначається конкуренцією між створеним стінкою зовнішнім потенціалом і міжмолекулярними взаємодіями, що призводить до характерних поверхневих явищ - змочування, адсорбції, капілярної конденсації тощо. Для анізотропних плинів врахування ефектів просторового обмеження особливо актуальне з огляду на їхню надзвичайну чутливість до зовнішніх впливів. Внаслідок цього спостерігається велике різноманіття фізичних явищ навіть для найпростішої рідко-кристалічної фази - нематика. Багатство фізичних явищ, а також важливе прикладне значення рідких кристалів у виробництві екранів та рідко-кристалічних нано-колоїдних дисперсій, привертає значну увагу дослідників до вивчення нематичної фази в об'ємі та поблизу поверхні.

Застосування методів комп'ютерного моделювання до просторово-неоднорідних плинів істотно розширило наші знання про поверхневі ефекти. Разом з тим, внаслідок ресурсо-затратності комп'ютерного експерименту актуальним є розвиток теоретичних підходів, які давали б змогу швидко досліджувати такі системи у великих областях параметрів. В рамках сучасної теорії рідкого стану розвинуто два потужні інструменти опису просторово-обмежених систем - метод функціоналу густини (МФГ) та теорію інтегральних рівнянь. МФГ базується на побудові функціоналу термодинамічного потенціалу та чисельному знаходженні унарної функції, яка його мінімізує. Традиційною проблемою при конструюванні такого функціоналу є коректне врахування далекосяжних взаємодій. Як правило, для цього використовують так звану теорію середнього поля, яка нехтує флуктуаційними ефектами. В основі теорії інтегральних рівнянь лежить знаходження із рівняння Орнштейна-Церніке (ОЦ) парної кореляційної функції, яка описує просторову кореляцію двох частинок. Однак врахування квадратичних флуктуацій у цій теорії є непослідовним, оскільки залежить від вибраного для рівняння ОЦ замикання. Поширеним способом опису просторово-неоднорідних плинів є метод Гендерсона-Абрахама-Баркера (ГАБ), який зводиться до розв'язку рівняння ОЦ для двокомпонентної суміші твердих кульок та частинок плину [D. Henderson, F. Abraham, J. Barker // Mol. Phys., 1976, **31**, no. 1291, 5048]. У границі нескінченного розведення та нескінченного розміру твердих кульок така система моделює плин біля поверхні. Однак істотним недоліком методу ГАБ є те, що у найпростіших наближеннях типу середньо-сферичного наближення він не враховує впливу далекосяжних взаємодій на приповерхневу структуру плину.

Паралельно зі згаданими підходами, для опису просторово-неоднорідних плинів розвивався теоретико-польовий підхід [D. Di Caprio, J. Badiali // J. Phys. A: Math.

Theor., 2008, **41**, 125401]. Нещодавно було встановлено зв'язок цього методу із методом колективних змінних для випадку точкових частинок [O. Patsahan, I. Mryglod // Condens. Matter Phys., 2012, **15**, no. 2, 1]. Формалізм теорії поля базується на точному функціональному представленні термодинамічного потенціалу і дозволяє послідовно враховувати вклад флуктуацій у властивості системи. В рамках цього методу було показано нетривіальну роль флуктуацій для низки просторово-обмежених іонних систем. Зокрема, для розчинів електролітів було встановлено природу аномальної залежності електричної ємності подвійного електричного шару від температури, для розчинів асиметричних електролітів передбачено спонтанну поляризацію нейтральної поверхні. Зазначені ефекти підтверджувалися на комп'ютерному експерименті.

При розрахунках структурних властивостей просторово-обмежених плинів важливим моментом є відповідність отриманих результатів певним точним співвідношенням - правилам сум. Особливу роль відіграють контактні теореми для профілю густини та профілю заряду [M. Holovko, J. Badiali, D. di Caprio // J. Chem. Phys., 2005, **123**, 234705]. Внаслідок проблем із врахуванням далекосяжних взаємодій, підхід ГАБ не задовільняє умовам контактних теорем. Водночас, в рамках теоретико-польового опису виконуються контактні теореми як для густини, так і для заряду, що свідчить про коректне врахування кореляцій у цьому методі.

У даній роботі вперше застосовується теоретико-польовий підхід для опису просторово-обмежених плинів із потенціалами міжчастинкової взаємодії типу Юкави і до нематогенних плинів типу Майєра-Заупе. Слід зазначити, що нематогенні плини характеризуються аномально великими флуктуаціями орієнтацій. Тому при дослідженні нематиків особливо важливим є послідовний розрахунок кореляцій між трансляційними та орієнтаційними ступенями вільності, який є нетривіальним навіть у просторово-однорідному випадку. За наявності поверхні ця задача значно ускладнюється, оскільки в системі порушується не лише орієнтаційна, але й трансляційна симетрія. Внаслідок складності моделі, такі системи досліджуються в основному методами напів-феноменологічних теорій типу Ландау - Де Жена або континуальних підходів. У даній роботі аналітичні вирази для структурних властивостей нематика у приповерхневій області отримуються на основі теоретико-польового гамільтоніану.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України згідно з планами робіт в рамках держбюджетних тем "Статистико-механічні та комп'ютерні дослідження властивостей складних рідин" (2008-2012 рр., номер державної реєстрації 0108U001153), "Розвиток статистичної теорії та її застосування для досліджень фазової поведінки, рівноважних і динамічних властивостей складних рідин" (з 2013 р., номер державної реєстрації 0112U007762), "Багатомасштабність і структурна складність конденсованої речовини: теорія і застосування" (з

2012 р., номер державної реєстрації 0112U003119), “Розвиток і застосування методів аналітичної теорії та комп'ютерного експерименту для опису явищ переносу в іон-електронних системах” (2007-2011 рр., номер державної реєстрації 0107U002081).

Мета і завдання дослідження. *Метою дисертаційної роботи* є дослідження впливу флуктуацій поля густини і твердої поверхні на рівноважні властивості простих та анізотропних плинів. *Об'єктом дослідження* є обмежені твердою поверхнею плини із потенціалами міжчастинкової взаємодії типу Юкави і нематогенні плини типу Майєра-Заупе. *Предметом дослідження* є структурні, термодинамічні і пружні властивості простих та анізотропних плинів в об'ємі та поблизу твердої поверхні.

Методи дослідження. Дослідження проводиться в рамках теорії поля густини, яка базується на формально точному функціональному представленні вільної енергії системи. Метод дозволяє послідовно враховувати флуктуації та аналітично розраховувати кореляційні функції просторово-неоднорідних плинів.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше до вивчення просторово-обмежених нейтральних плинів застосовується теоретико-польовий підхід. Традиційним об'єктом застосування даного методу були іонні системи, у яких внаслідок умови загальної електронейтральності відсутній внесок від середнього поля. Таким чином, вперше в рамках даного формалізму досліджується внесок середнього поля у структурні властивості просторово-обмеженого плину. Показано, що наближення середнього поля (НСП) зводиться до нелінійної системи диференціальних рівнянь і отримані результати задовільняють умові контактної теореми.

Вперше за межами НСП аналітично досліджуються структурні та термодинамічні властивості просторово-обмежених плинів із потенціалами міжчастинкової взаємодії типу Юкави. Аналітично розраховано вирази для парних кореляційних функцій, профілів густини і коефіцієнтів адсорбції таких систем. Виявлено нетривіальний ефект збіднення плинів поблизу поверхні: на відміну від середньо-польового внеску, флуктуаційний внесок у профіль густини завжди від'ємний незалежно від параметрів парного потенціалу. В результаті, для деяких систем спостерігається осциляційна поведінка профілю густини і немонотонна залежність коефіцієнту адсорбції від густини та температури. На відміну від досліджень традиційними методами типу ГАБ, врахування гаусівських флуктуацій здійснене послідовно. Аналітично показано виконання контактної теореми для отриманих результатів.

Вперше теоретико-польовий підхід узагальнюється на випадок анізотропних плинів. Розраховано внесок гаусівських флуктуацій у структурні та термодинамічні властивості класичної моделі нематогенного плину із потенціалом Майєра-Заупе міжчастинкової взаємодії. Отримано аналітичні вирази для парної кореляційної функції і показано, що вони коректно описують моди Голдстоуна для нематичної фази. Виводяться аналітичні вирази для вільної енергії, тиску, хімічного потенціалу, унарної функції, параметра порядку та сталої пружності.

Для нематогенного плину Майєра-Заупе поблизу твердої поверхні сформульовано НСП. Отримано систему нелінійних диференціальних рівнянь, у якій фігурують узагальнені параметри порядку для опису двоосьової фази у приповерхневій області, а також кут між поверхнею та директором. Вперше в рамках НСП точно доведено контактну теорему для анізотропного плину. Для випадку перпендикулярного напряму директора, у лінеаризованому наближенні розраховано явні аналітичні вирази для профілів густини та параметра порядку. Передбачено ефект втрати нематичною фазою орієнтаційного впорядкування у приповерхневій області внаслідок просторового обмеження. Для випадку однакових показників загасання анізотропного та ізотропного потенціалів, виводяться аналітичні вирази для гармонік парної кореляційної функції. Розраховано профілі густини та параметра порядку, а також внесок флуктуацій у коефіцієнт адсорбції та надлишок параметра порядку за рахунок поверхні.

Практичне значення одержаних результатів. Дослідження структури плинів поблизу обмежуючих поверхонь може мати прикладне значення у таких традиційних галузях застосування як гетерогенний каталіз чи зберігання газу, а також у розробці сучасних нано-структурованих матеріалів. Розуміння поведінки рідких кристалів поблизу поверхні актуальне в індустрії рідко-кристалічних екранів, а також у новітніх дослідженнях дисперсій нано-колоїдних частинок у рідкокристалічних середовищах. З іншого боку, отримані результати можна розглядати як перший крок у вивченні анізотропних систем методами теорії поля.

Особистий внесок здобувача. У представленій роботі дисертантові належить:

- Розрахунок парної кореляційної функції і вкладу флуктуацій у профіль густини, коефіцєнт адсорбції та термодинамічні властивості простих плинів поблизу поверхні;
- Узагальнення теоретико-польового опису на просторово-обмежений плин із конкуренцією між притягувальною та відштовхувальною взаємодіями та усі числові розрахунки у цій моделі;
- Усі числові та аналітичні розрахунки для анізотропних плинів у об'ємі та біля поверхні;
- Пропозиція включення м'якого ізотропного відштовхування у потенціал взаємодії нематогенного плину і дослідження цієї моделі;
- Участь у постановці задач, обговоренні та трактуванні отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: III Міжнародна конференція "Статистична фізика: сучасні напрямки та застосування" (Львів, 2009 р.); V Міжнародна конференція ”Фізика рідкої речовини: сучасні проблеми” (Київ, 2010 р.); Щорічна нарада європейської та японської груп з вивчення молекулярних рідин (EMLG-JMLG) (Львів, 2010 р.); 36-та Центральноєвропейська конференція зі співпраці в галузі статистичної фізики (MECO) (Львів, 2011 р.); XI Всеукраїнська школа-семінар та конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, 2011 р.); II Робоча нарада Планера-Смолуховського з фізики м'якої речовини: Рідкі кристали та колоїдні дисперсії (Львів, 2011 р.); IV Міжнародна конференція ”Статистична фізика: сучасні напрямки та застосування” (Львів, 2012 р.); Щорічна нарада європейської та японської груп з вивчення молекулярних рідин (EMLG-JMLG) (Егер, Угорщина, 2012 р.); міжнародна конференція ”Проблеми теоретичної фізики” (Київ, 2012 р.), а також на семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України та в лабораторії LECIME відділення хімії вищої національної школи ПаріTex Національного центру наукових досліджень Франції.

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 5 статей [1–5] у реферованих, фахових журналах, зазначених у переліку ВАК, 3 препринти [6–8], та 10 тез наукових конференцій [9–18].

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, чотирьох оригінальних розділів, висновків, списку цитованої літератури і додатку. Робота викладена на 153 сторінках без врахування додатку і включає бібліографічний список покликів, що містить 112 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обгрунтовано актуальність та практичну цінність дослідження, сформульовано мету роботи, відзначено наукову новизну отриманих результатів, стисло викладено зміст дисертації та зазначено особистий внесок здобувача.

У першому розділі проводиться порівняльний аналіз теоретико-польового підходу та методів теорії рідкого стану, які традиційно застосовуються до опису просторово-неоднорідних плинів. Показується зв'язок теорії поля з методом колективних змінних для систем точкових частинок. Виводяться точні співвідношення у теоріях просторово-неоднорідних та анізотропних плинів. Наводиться огляд мікроскопічних теорій нематичної фази. Підсумовується стан теоретичних досліджень нематичної фази за наявності поверхні.

У розділі викладаються також основи теорії поля і методика розрахунків, яка використовується у роботі. Так, у рамках теоретико-польового формалізму гамільтоніан класичної системи є функціоналом поля густини $\rho(\mathbf{r})$ і записується у вигляді суми ентропійного та енергетичного доданків

$$\beta H[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \left(\ln\left[\rho(\mathbf{r})\Lambda_T^3\right] - 1\right) d\mathbf{r} \tag{1}$$

$$+\frac{\beta}{2}\int \nu(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\Big[\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)-\rho(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\Big]d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

де $\beta = 1/kT$ - обернена температура, $\nu(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ - парний потенціал взаємодії між частинками у точках 1 і 2, $\delta(\mathbf{r})$ - дельта-функція Дірака, Λ_T - довжина хвилі Де Бройля.

Вільна енергія системи знаходиться як логарифм статистичної суми

$$\beta F = -\ln\int D\rho(\mathbf{r})\exp\{-\beta H[\rho(\mathbf{r})]\}. \tag{2}$$

Найпростішим наближенням для вільної енергії є наближення перевалу для функціонального інтегралу (2), що відповідає наближенню середнього поля з фізичної точки зору. Таким чином, НСП відповідає умові

$$\left.\frac{\delta\beta H}{\delta\rho}\right|_{\rho^{MFA}(\mathbf{r})} = \lambda, \tag{3}$$

де λ - множник Лагранжа, індекс "MFA"позначає значення відповідної величини у рамках НСП.

Для врахування флуктуацій гамільтоніан розвивається в ряд навколо поля $\rho^{MFA}(\mathbf{r})$, тобто здійснюється підстановка $\rho(\mathbf{r}) = \rho^{MFA}(\mathbf{r})+\delta\rho(\mathbf{r})$. Якщо обмежитися гаусівськими флуктуаціями, то таке розвинення приводить до наступного виразу для гамільтоніану

$$\beta H[\rho] = \beta H\left[\rho^{MFA}\right] + \frac{1}{2}\int \delta\rho(\mathbf{r_1})\delta\rho(\mathbf{r_2})\left.\frac{\delta^2\beta H}{\delta(\delta\rho(\mathbf{r_1}))\delta(\delta\rho(\mathbf{r_2})})\right|_{\rho^{MFA}} d\mathbf{r_1}d\mathbf{r_2}, \tag{4}$$

де перший доданок відповідає внеску від середнього поля, а другий - від флуктуацій.

Другий розділ присвячений дослідженню обмеженого твердою поверхнею плину із потенціалом Юкави міжчастинкової взаємодії

$$\nu(r_{12}) = \frac{A}{r_{12}}\exp(-\alpha r_{12}), \tag{5}$$

де r_{12} позначає відстань між частинками 1 та 2, A - амплітуда взаємодії і α - обернений радіус дії потенціалу.

Для чисельних розрахунків вводиться також безрозмірна густина $\rho^* = \rho/\alpha^3$ та безрозмірна температура $T^* = T/(A\alpha)$.

За наявності поверхні наближення середнього поля (3) приводить до рівняння

$$\ln\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_b} + V(\mathbf{r}) = V_b, \tag{6}$$

де ми означили потенціал $V(\mathbf{r})$

$$V(\mathbf{r}) = \beta \int \rho(\mathbf{r_2}) \frac{A}{r_{12}} \exp(-\alpha r_{12}) d\mathbf{r_2}, \tag{7}$$

$V_b = \varkappa^2/\alpha^2$ - значення $V(\mathbf{r})$ в об'ємі, $\varkappa^2 = 4\pi\rho_b\beta A$, ρ_b - густина плину в об'ємі.

Градієнт рівняння (6) дає

$$\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} - \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \tag{8}$$

де ми означили еквівалент напруженості електричного поля

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) \equiv -\nabla V(\mathbf{r}). \tag{9}$$

Діючи лапласіаном на потенціал, отримаємо співвідношення

$$\left(\triangle - \alpha^2\right) V(\mathbf{r}) = -4\pi\beta A\rho(\mathbf{r}). \tag{10}$$

Підставимо (10) у (8). Внаслідок трансляційної інваріантності системи у паралельних до поверхні напрямах, функції залежать лише від відстані z у перпендикулярному до поверхні напрямі. В результаті отримаємо

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dz}} \left[\frac{\rho(z)}{\rho_b} + \frac{\alpha^2}{2\varkappa^2} \left[V(z)\right]^2 - \frac{1}{2\varkappa^2} E^2(z) \right] = 0. \tag{11}$$

З рівності (11) випливає, що вираз у квадратних дужках є константою, яка не залежить від z. Зважаючи на те, що в об'ємі $\rho(z) \to \rho_b$, $E(z) \to 0$, $V(z) \to V_b$, можемо отримати значення цього виразу в об'ємі: $1 + \varkappa^2/\left(2\alpha^2\right)$. Ця величина відповідає безрозмірному тиску $\beta P/\rho_b$ в рамках НСП:

$$\beta P = \rho_b \left(1 + \frac{\varkappa^2}{2\alpha^2}\right). \tag{12}$$

За межами системи, де немає частинок, маємо ще один інваріант, який рівний $\alpha^2 V^2(z)/\left(2\varkappa^2\right) - E^2(z)/\left(2\varkappa^2\right)$. Значення цього інваріанту далеко від поверхні рівне нулеві, а, отже, і на самій поверхні. Внаслідок неперервності потенціалу і його похідної це справедливо також на поверхні всередині системи при $z = 0_+$. Отже

$$\frac{\rho(0_+)}{\rho_b} + \frac{\alpha^2}{2\varkappa^2} \left[V(0_+)\right]^2 - \frac{1}{2\varkappa^2} E^2(0_+) = \frac{\rho(0_+)}{\rho_b}. \tag{13}$$

Оскільки ця величина є постійною, ми пересвідчилися, що виконується контактна теорема для профілю густини

$$\beta P = \rho(0_+). \tag{14}$$

Наголосимо, що виконання контактної теореми може бути показане аналогічним чином для довільної кількості потенціалів Юкави. Таким чином, в рамках НСП наведена перевірка контактної теореми може бути застосована до різноманітних потенціалів, які можна представити як суперпозицію потенціалів Юкави.

З (8)-(10) отримується система трьох диференціальних рівнянь з трьома невідомими функціями $\rho(z)$, $E(z)$, $V(z)$. Ці співвідношення є диференціальними рівняннями першого порядку, які розв'язуються чисельно виходячи з умови контактної теореми. З іншого боку, лінеаризація системи дозволяє отримати аналітичний вираз для профілю густини. Профіль густини в НСП можна також оцінити, інтегруючи потенціал взаємодії по півпростору. Аналіз цих результатів показує, що при високих температурах усі три вирази дають однакові значення, однак при зменшенні температури аналітичні розв'язки починають суттєво відрізнятися від чисельного.

Для вивчення впливу гаусівських флуктуацій на об'ємні властивості, флуктуації густини розвиваються в ряд за гармоніками Фур'є. У цьому базисі квадратичний гамільтоніан має діагональну форму. Тоді на підставі (2) отримується аналітичний вираз для вільної енергії, з якого знаходяться вирази для тиску та хімічного потенціалу.

У випадку наявності поверхні флуктуації густини розвиваються в ряд за двомірними гармоніками Фур'є

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \delta\rho_{\mathbf{K}}(z)\, e^{\mathrm{i}\mathbf{K}\mathbf{R}}, \tag{15}$$

де $\mathbf{K}, \mathbf{R}$ - складові відповідно хвильового вектора та радіус-вектора у паралельному до поверхні напрямі.

Знаходження кореляційної функції $\langle \delta\rho_{\mathbf{K}}(z_1)\delta\rho_{-\mathbf{K}}(z_2)\rangle$ зводиться до знаходження оберненої матриці квадратичного гамільтоніану

$$\langle \delta\rho_{\mathbf{K}}(z_1)\delta\rho_{-\mathbf{K}}(z_2)\rangle = \frac{1}{2}\beta H_2^{-1}\left[\rho_{\mathbf{K}}(z)\right], \tag{16}$$

яке в свою чергу зводиться до розв'язку задачі Рімана для парної кореляційної функції. Наводиться техніка розв'язку цієї задачі і отримується аналітичний вираз для парної кореляційної функції

$$\begin{aligned} h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = &- \beta A \frac{\exp[-r_{12}\sqrt{\varkappa^2+\alpha^2}]}{r_{12}} \\ &- \beta A \int\limits_0^\infty J_0(KR_{12})\, \frac{K\,dK}{\alpha_+(K)} \frac{(\alpha_+(K)-\alpha_-(K))}{(\alpha_+(K)+\alpha_-(K))}\, \mathrm{e}^{-\alpha_+(K)(z_1+z_2)}, \end{aligned} \tag{17}$$

де $\alpha_+(K) = \sqrt{\varkappa^2+\alpha^2+K^2}$, $\alpha_-(K) = \sqrt{\alpha^2+K^2}$, $J_0(x)$ - функція Бесселя першого роду.

У виразі (17) перший доданок відповідає просторово-однорідній частині, а другий - просторово-неоднорідній. Як бачимо, кореляційна функція є невизначеною, якщо $\varkappa^2 + \alpha^2 < 0$. Аналогічні невизначеності мають місце для об'ємних термодинамічних функцій. Це вказує на обмеженість отриманих результатів для випадку притягувальної взаємодії між частинками.

Внесок гаусівських флуктуацій у профіль густини можна знайти, направивши у неоднорідній частині парної кореляційної функції $\mathbf{r}_1 \to \mathbf{r}_2$. Тоді профіль густини у гаусівському наближенні записується як сума середньо-польового та флуктуаційного внесків

$$\rho(z) = \rho^{MFA}(z) + \rho^{fluct}(z). \tag{18}$$

Знак середньо-польового доданку залежить від знаку взаємодії. Натомість, флуктуаційна частина завжди менша за об'ємне значення незалежно від знаку взаємодії. В результаті, для відштовхувальних потенціалів профіль може бути немонотонним. Внесок від флуктуацій стає важливим при зменшенні безрозмірної температури і при малих значеннях T^* може переважати над середньо-польовим внеском. Таким чином, для розглядуваної системи може мати місце ефект збіднення плину поблизу поверхні.

Якщо у виразі для профілю густини покласти $z = 0$, отримаємо вираз, який збігається з виразом для об'ємного тиску. Таким чином, отримані у гаусівському наближенні результати задовільняють умові контактної теореми.

З виразу для профілю густини аналітично розраховується коефіцієнт адсорбції

$$\Gamma = \int dz \left[\rho(z) - \rho_b\right]. \tag{19}$$

Для притягувального потенціалу середньо-польовий і флуктуаційний внески у коефіцієнт адсорбції мають один знак і накладаються. Тому цікавим є випадок відштовхувального потенціалу, при якому має місце конкуренція між внесками. Така ситуація зображена на рис. 1 для $T^* = 0.1$ і $T^* = 1/20$, де представлено залежність безрозмірного коефіцієнта адсорбції $\Gamma^* = \Gamma/\alpha^2$ від об'ємної густини ρ^* для різних значень T^*. На першому графіку визначальну роль відіграє середньо-польовий доданок, тому має місце монотонна поведінка коефіцієнта адсорбції. Однак при зменшенні температури флуктуаційний внесок починає переважати. В результаті, на другому графіку коефіцієнт адсорбції стає немонотонним і зі збільшенням об'ємної густини змінює знак.

У третьому розділі дослідження узагальнюється на випадок наявності у міжчастинковій взаємодії притягування і відштовхування, яке моделюється подвійним потенціалом Юкави

$$\nu(r_{12}) = \frac{A_1}{r_{12}} \exp(-\alpha_1 r_{12}) + \frac{A_2}{r_{12}} \exp(-\alpha_2 r_{12}), \tag{20}$$

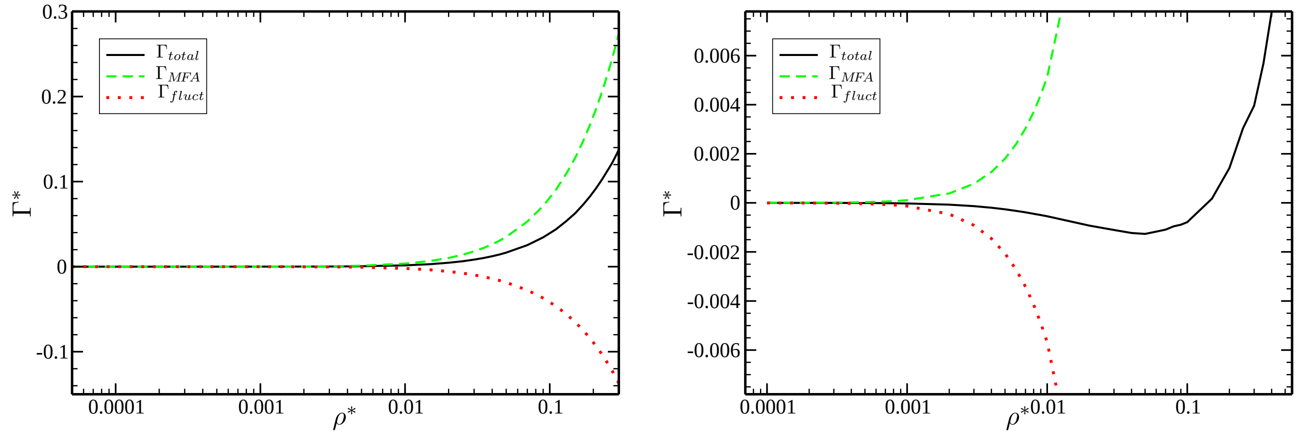

Рис. 1: Залежність коефіцієнту адсорбції від безрозмірної об'ємної густини ρ^* для $T^* = 0.1$ ліворуч і $T^* = 1/20$ праворуч. Штрихована лінія відповідає середньо-польовому розв'язку Γ_{MFA}, пунктирна - внеску від флуктуацій Γ_{fluct} і суцільна лінія - їхній сумі Γ_{total}.

де $A_1 > 0$ відповідає відштовхувальній взаємодії, $A_2 < 0$ - притягувальній.

Для подальших розрахунків вводяться параметри $\varkappa_{1,2}^2 = 4\pi\rho_b\beta A_{1,2}$, одиниця масштабу довжини $r_d = 1/|\varkappa_2^2|^{1/2}$, а також безрозмірна густина $\rho^* = \rho_b/\alpha_1^3$ та безрозмірна температура $T^* = T/(A_2\alpha_2)$.

В рамках наближення середнього поля отримується система нелінійних диференціальних рівнянь, яка зводиться до матричного рівняння. Показано, що власні значення λ_1 і λ_2 відповідної матриці мають сенс обернених радіусів екранування притягувальної та відштовхувальної взаємодій. Ці параметри мають вигляд

$$\lambda_{1,2}^2 = \frac{1}{2}\left(\varkappa_1^2 + \alpha_1^2 + \varkappa_2^2 + \alpha_2^2 \pm \sqrt{\left(\varkappa_1^2 + \alpha_1^2 - \varkappa_2^2 - \alpha_2^2\right)^2 + 4\varkappa_1^2\varkappa_2^2}\right). \tag{21}$$

За межами наближення середнього поля шляхом розв'язку задачі Рімана отримано аналітичні вирази для парної кореляційної функції, які виражаються через параметри λ_1, λ_2. Встановлено умову на параметри відштовхувального потенціалу, яка забезпечує фізичність отриманих результатів. Таким чином, на відміну від моделі з одним потенціалом Юкави, парна кореляційна функція стає добре визначеною для всіх температур і густин, а також для сильно притягувальної взаємодії між частинками.

Розраховується явний вираз для профілю густини, який зображений на рис. 2. У розглядуваній моделі середньо-польовий внесок є немонотонним і змінює знак, а флуктуаційна частина є монотонною і від'ємною. Таким чином, при певних параметрах моделі має місце конкуренція між цими внесками і, як наслідок, плин може мати шарувату структуру. Зі зменшенням T^* осциляції профіля затухають і він монотонно зменшується з наближенням до поверхні. Крім того, зі зменшенням T^* ефект збіднення густини частинок стає більш вираженим. При великих значеннях

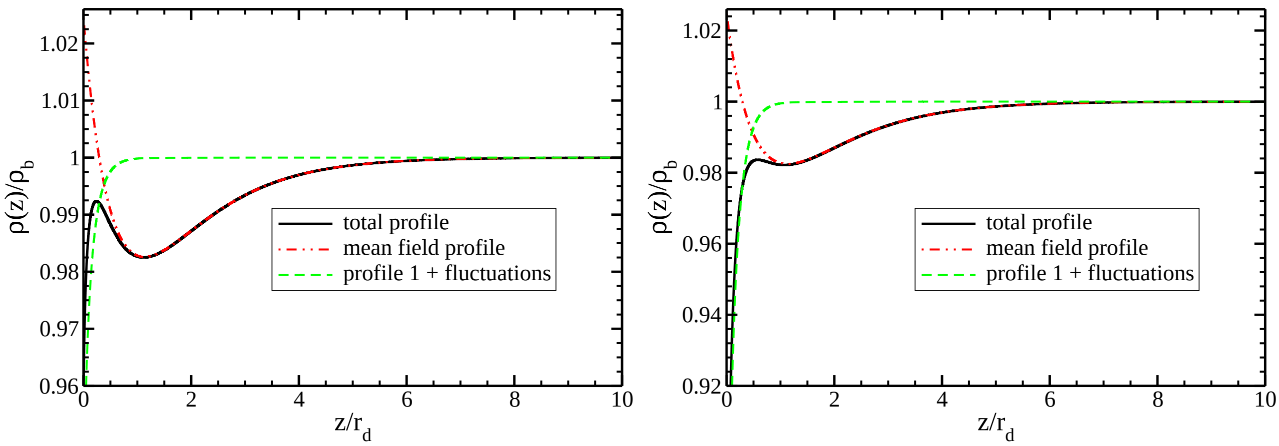

Рис. 2: Профіль густини у гаусівському наближенні для параметрів $A_1/A_2 = 2$, $\alpha_1/\alpha_2 = 1.35$ і різних значень безрозмірної температури. Ліворуч $T^* = 0.5$, праворуч $T^* = 0.167$. Штрих-пунктирна лінія відповідає чисельному розв'язку середньо-польових рівнянь, штрихована лінія - внеску від флуктуацій і суцільна лінія - їхній сумі.

T^* частинки плину збираються поблизу поверхні, а при малих - виштовхуються з неї.

Виводяться компактні аналітичні вирази для вільної енергії Гельмгольца, тиску, та хімічного потенціалу системи. Аналітично показано виконання контактної теореми для профілю густини.

Розраховується коефіцієнт адсорбції та аналізується його залежність від об'ємної густини та температури. Виявлено, що врахування флуктуацій призводить до немонотонної залежності цієї величини від температури. Показано, що при зростанні температури коефіцієнт адсорбції змінює знак з від'ємного на додатній.

У четвертому розділі теоретико-польовий підхід застосовується до опису нематогенного плину Майєра-Заупе в об'ємі. Потенціал міжчастинкової взаємодії має вигляд

$$\nu(r_{12}, \Omega_1\Omega_2) = \frac{A_2}{r_{12}} e^{-\alpha_2 r_{12}} P_2(\cos\theta_{12}) = \frac{A_2}{r_{12}} e^{-\alpha_2 r_{12}} \frac{1}{5} \sum_m Y^*_{2m}(\Omega_1) Y_{2m}(\Omega_2), \qquad (22)$$

де $\Omega = (\theta, \phi)$ - орієнтації частинок, $P_2(\cos\theta_{12}) = (3\cos^2\theta_{12} - 1)/2$ - поліном Лежандра другого роду відносних орієнтацій частинок, $Y_{lm}(\Omega)$ - сферичні гармоніки.

Узагальнення теоретико-польового гамільтоніану на анізотропний випадок приводить до виразу

$$\beta H[\rho(\mathbf{r}, \Omega)] = \int \rho(\mathbf{r}, \Omega) \left[\ln(\rho(\mathbf{r}, \Omega)\Lambda_R \Lambda_T^3) - 1\right] d\mathbf{r} d\Omega + \frac{\beta}{2} \int \nu(r_{12}, \Omega_1\Omega_2) \rho(\mathbf{r_1}, \Omega_1) \rho(\mathbf{r_2}, \Omega_2) d\mathbf{r_1} d\mathbf{r_2} d\Omega_1 d\Omega_2,$$

де Λ_R^{-1} - обертова частина статистичної суми для невзаємодіючих молекул.

В рамках наближення середнього поля отримуються відомі з теорії Майєра-Заупе вирази для орієнтаційної функції розподілу $f(\Omega)$ і параметра порядку S. З умови мінімуму вільної енергії встановлюється точка переходу з ізотропної у стабільну нематичну фазу.

Показано, що врахування квадратичних флуктуацій зводиться до рівняння ОЦ у наближенні хаотичних фаз. Внаслідок симетрій нематичної фази та розглядуваної моделі розвинення кореляційної функції в ряд за сферичними гармоніками приводить до виразу

$$h(r_{12}, \Omega_1\Omega_2) = \sum_m h_{22m}(r_{12}) Y^*_{2m}(\Omega_1) Y_{2m}(\Omega_2), \tag{23}$$

де $m = 0, \pm1, \pm2$.

Отримуються аналітичні вирази для гармонік парної кореляційної функції:

$$h_{22m}(r) = -\frac{1}{5}\frac{\beta A_2}{r}\, e^{-r\sqrt{\alpha_2^2 + \langle Y^2_{2m}\rangle_\Omega \frac{1}{5} 4\pi\rho\beta A_2}}, \tag{24}$$

де $\rho = (1/V)\int \rho(\mathbf{r}, \Omega) d\Omega d\mathbf{r}$, а середні $\langle Y^2_{2m}\rangle_\Omega = \int d\Omega f(\Omega) |Y^2_{2m}(\Omega)|$.

Величини $\langle Y^2_{2m}\rangle_\Omega$ фігурують також у відповідних виразах для одно-частинкової функції розподілу та термодинамічних функцій. На рис. 3 представлені залежності цих величин від параметра $1/M^* \sim T^*/\rho^*$.

До отриманих результатів застосовується точне співвідношення з теорії анізотропних плинів [M. Holovko, T. Sokolovska // J. Mol. Liq., 1999, **82**, 161] і знаходиться умова

$$-\frac{\varkappa_2^2}{\alpha_2^2}\langle Y^2_{21}\rangle_\Omega = 1. \tag{25}$$

Виходячи з цієї умови і з огляду на рис. 3 показано, що вихідна модель призводить до невизначеності парної кореляційної функції у нематичній фазі. В результаті, розглядувана модель узагальнюється шляхом включення ізотропного відштовхувального потенціалу Юкави у вихідний потенціал взаємодії

$$\nu(r_{12}, \Omega_1\Omega_2) = \nu_0(r_{12}) + \nu_2(r_{12}) P_2(\cos\theta_{12}) = \frac{A_0}{r_{12}}\, e^{-\alpha_0 r_{12}} + \frac{A_2}{r_{12}}\, e^{-\alpha_2 r_{12}} P_2(\cos\theta_{12}), \tag{26}$$

де $A_0 > 0$, $A_2 < 0$. Для чисельних розрахунків вводяться безрозмірні густина $\rho^* = \rho/\alpha_0^3$ та обернена температура $\beta^* = \beta|A_2|\alpha_2/5 = 1/T^*$.

В рамках НСП показано, що ізотропний доданок модифікує термодинамічні характеристики, але не впливає на розподіл по орієнтаціях і точку стабільності нематичної фази. Врахування гаусівських флуктуацій приводить до матричного рівняння для гармонік парної кореляційної функції у Фур'є-просторі. Отримуються

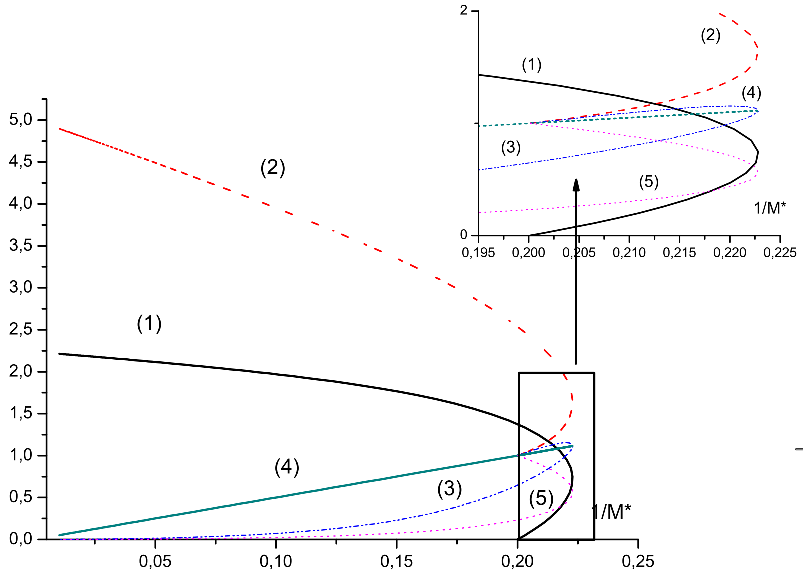

Рис. 3: Залежність середніх від параметра $1/M^*$. Лінія (1) відповідає $\langle Y_{20}\rangle_\Omega$, лінія (2) - $\langle Y_{20}^2\rangle_\Omega$, лінія (3) - флуктуації $(\langle Y_{20}^2\rangle_\Omega - \langle Y_{20}\rangle_\Omega^2)$, лінія (4) - $\langle Y_{21}^2\rangle_\Omega$ і лінія (5) - $\langle Y_{22}^2\rangle_\Omega$.

аналітичні вирази для цих гармонік. Встановлюється умова для параметрів ізотропного потенціалу, яка забезпечує фізичність отриманих результатів у нематичній фазі. Показано, що отримані результати коректно описують моди Голдстоуна. Розраховуються поправки до орієнтаційної функції розподілу та параметра порядку внаслідок флуктуацій (рис. 4), а також стала пружності. Знайдено, що для великої області параметрів гаусівське наближення для унарної функції зводиться до перенормування середньо-польової функції розподілу Майєра-Заупе

$$\frac{\hat{\rho}(\Omega)}{\rho} = \frac{1}{Z''} \exp\left[\frac{3}{2} M^* \left(1-t\right) S \cos^2\theta\right], \tag{27}$$

де t - параметр, який виражається через параметри моделі, Z'' - стала нормування.

У розділі виводяться також аналітичні вирази для вільної енергії, тиску та хімічного потенціалу. Показується, що для ізотропної та сильно впорядкованої фаз ці вирази суттєво спрощуються.

П'ятий розділ присвячений дослідженню нематичної фази за наявності твердої поверхні. Розглядається модель із потенціалом міжчастинкової взаємодії (26).

В рамках НСП отримується система нелінійних диференціальних рівнянь, у яких вводяться середньо-польові потенціали

$$V_0(\mathbf{r}_1, \Omega_{wn}) = \beta \int \nu_0(r_{12}) \rho(\mathbf{r}_2, \Omega_{wn}) d\mathbf{r}_2, \tag{28}$$

$$V_{2m}(\mathbf{r}_1, \Omega_{wn}) = \beta \int \nu_2(r_{12}) S_{2m}(\mathbf{r}_2, \Omega_{wn}) d\mathbf{r}_2 \tag{29}$$

і величини

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \Omega_{wn}) \equiv -\nabla V_0(\mathbf{r}, \Omega_{wn}), \qquad \mathbf{E}_{2m}(\mathbf{r}, \Omega_{wn}) \equiv -\nabla V_{2m}(\mathbf{r}, \Omega_{wn}). \tag{30}$$

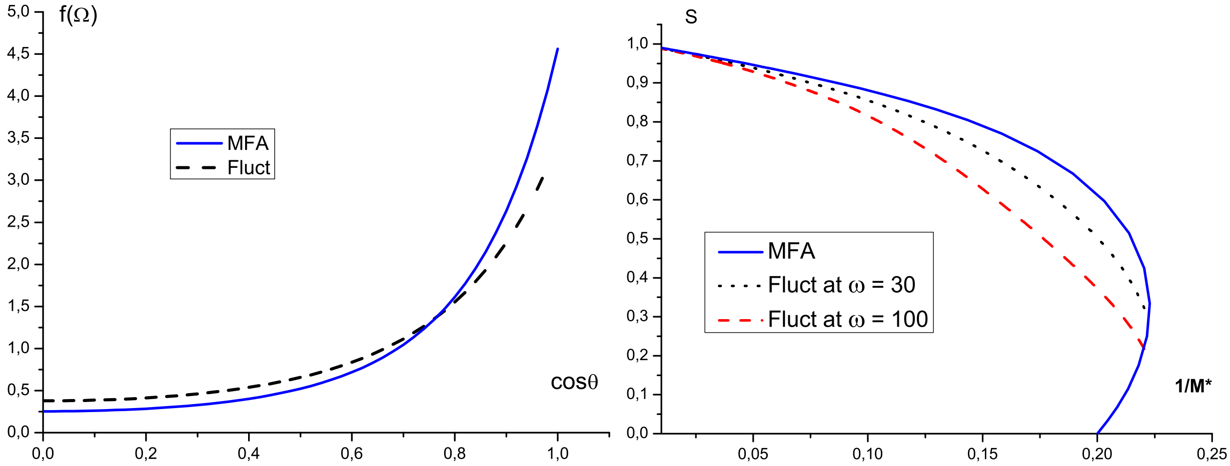

Рис. 4: Ліворуч: унарна функція розподілу у наближенні середнього поля (суцільна лінія) та у гаусівському наближенні (27) (штрихована лінія). Параметри мають наступні значення: $\rho^* = 0.04$, $\beta^* = 0.015$, $\alpha_0/\alpha_2 = 5$, $A_0/A_2 = 50$. Праворуч: поправка до параметра порядку внаслідок флуктуацій для різних значень параметра $\omega = A_0/A_2$ при фіксованих параметрах $\alpha_0/\alpha_2 = 5$, $\beta^* = 0.01$.

У цих рівняннях фігурує кут Ω_{wn} між директором і поверхнею, а також узагальнені параметри порядку S^*_{2m} для опису переходу системи із одноосьової у двоосьову фазу у приповерхневій області

$$S^*_{2m}(\mathbf{r}, \Omega_{wn}) = \frac{\int \rho(\mathbf{r}, \Omega_{1n}, \Omega_{wn}) Y_{2m}(\Omega_{1n}) d\Omega_{1n}}{\sqrt{5} \int \rho(\mathbf{r}, \Omega_{1n}, \Omega_{wn}) d\Omega_{1n}} = \frac{S_{2m}(\mathbf{r}, \Omega_{wn})}{\rho(\mathbf{r}, \Omega_{wn})}, \tag{31}$$

де Ω_{1n} - орієнтація частинки відносно директора, $\rho(\mathbf{r}, \Omega_{1n}, \Omega_{wn})$ - унарна функція розподілу.

Таким чином, розвинутий формалізм дозволяє описувати виникнення планарних фаз і досліджувати явище зчеплення, яке полягає у фіксації поверхнею напряму директора.

З отриманих рівнянь і внаслідок трансляційної інваріантності системи у паралельних до поверхні напрямах, знайдено рівність

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dz}} \Bigg[\frac{\rho(z, \Omega_{wn})}{\rho_b} + \frac{\alpha_0^2}{2\varkappa_0^2} V_0^2(z, \Omega_{wn}) - \frac{1}{2\varkappa_0^2} E_0^2(z, \Omega_{wn}) \\ + \sum_m \left(\frac{\alpha_2^2}{2\varkappa_2^2} V_{2m}^2(z, \Omega_{wn}) - \frac{1}{2\varkappa_2^2} E_{2m}^2(z, \Omega_{wn}) \right) \Bigg] = 0, \end{aligned} \tag{32}$$

з якої випливає, що вираз у квадратних дужках є незалежною від змінної z величиною. На основі інваріанту (32) показано, що отримані результати задовільняють умові контактної теореми для профілю густини незалежно від кута Ω_{wn}.

Для випадку перпендикулярного напряму директора у лінеаризованому наближенні розраховано аналітичні вирази для профілю густини $\rho(z)$ та профілю параметра порядку $S^*_{20}(z)$. Виявлено, що поблизу поверхні існує велика область, у

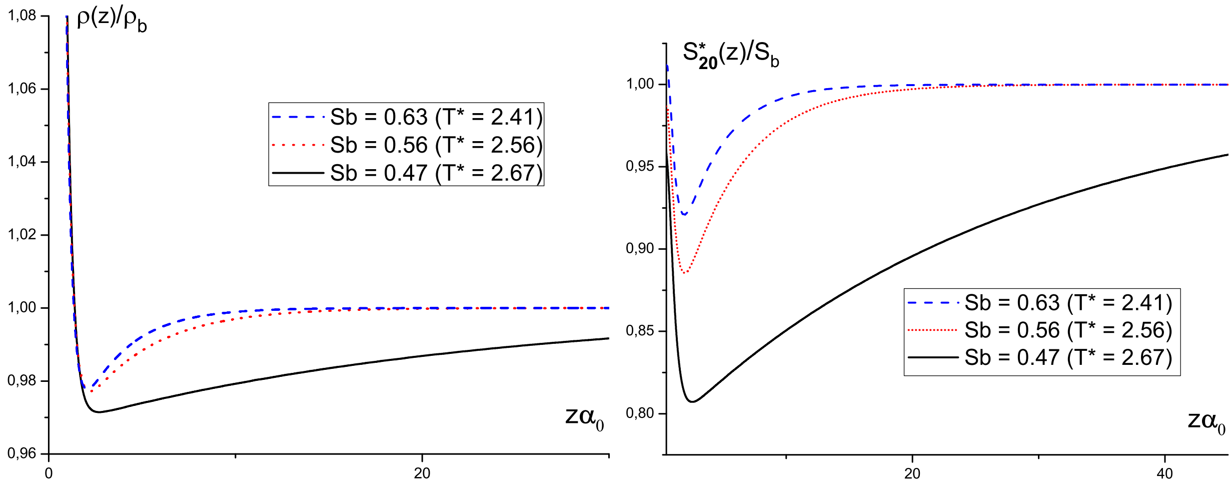

Рис. 5: Профілі густини (ліворуч) та параметра порядку (праворуч) у лінеаризованому наближенні для $\rho_b/\alpha_0^3 = 0.5$, $A_0/A_2 = 2.2$, $\alpha_0/\alpha_2 = 1.25$. Різні лінії відповідають різним значенням об'ємного параметра порядку S_b (або безрозмірної температури T^*).

якій плин стає більш розрідженим та менш орієнтаційно впорядкованим порівняно з об'ємною областю (рис. 5). Передбачається можливість втрати нематиком орієнтаційного впорядкування у приповерхневій області.

Для випадку однакових показників загасання анізотропного та ізотропного потенціалів міжчастинкової взаємодії ($\alpha_0 = \alpha_2$) враховується внесок гаусівських флуктуацій у властивості системи. Отримується матрична форма рівнянь для гармонік парної кореляційної функції. На основі аналітичного розв'язку цих рівнянь розраховуються профілі густини та параметра порядку, а також внесок флуктуацій у коефіцієнт адсорбції та надлишок параметра порядку за рахунок поверхні. Показано, що флуктуації посилюють середньо-польові ефекти розрідженості та дезорієнтації плину поблизу поверхні.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Сформульовано наближення середнього поля (НСП) для обмежених твердою поверхнею плинів із потенціалами Юкави взаємодії між частинками. Показано, що опис таких систем у рамках НСП зводиться до нелінійної системи диференціальних рівнянь. Знайдено інваріант, на основі якого доводиться виконання контактної теореми для профілю густини.
2. Показано, що врахування флуктуацій у просторово-обмежених системах із потенціалами міжчастинкової взаємодії типу Юкави зводиться до розв'язку задачі Рімана для парної кореляційної функції. Отримано аналітичні вирази для парних кореляційних функцій, профілів густини і коефіцієнтів адсорбції. Показано виконання контактної теореми для профілю густини в рамках отриманих результатів.

3. Виявлено ефект збіднення плинів поблизу поверхні: на відміну від середньо-польового внеску, внесок від флуктуацій у профіль густини завжди від'ємний незалежно від знаку взаємодії між частинками. В результаті, для деяких систем спостерігається осцилююча поведінка профілю густини та немонотонна залежність коефіцієнту адсорбції від об'ємної густини та температури.

4. Показано, що для нематогенних плинів за відсутності поверхні теоретико-польовий формалізм у НСП відтворює класичну теорію Майєра-Заупе. Для моделі із потенціалом Майєра-Заупе міжчастинкової взаємодії врахування флуктуацій вимагає включення у парний потенціал ізотропного відштовхування. Встановлено просту умову на параметри ізотропного потенціалу, яка в такому разі забезпечує стабільність системи.

5. Знайдено, що врахування гаусівських флуктуацій для нематогенних плинів зводиться до рівняння Орнштейна-Церніке у наближенні хаотичних фаз. Виведено аналітичні вирази для гармонік парної кореляційної функції. За допомогою точного співвідношення для анізотропних плинів показано, що отримані для нематичної фази результати коректно описують моди Голдстоуна. Розраховано аналітичні вирази для вільної енергії, тиску, хімічного потенціалу, унарної функції, параметра порядку та сталої пружності. Показано, що для великої області параметрів гаусівське наближення для унарної функції зводиться до перенормування середньо-польової функції розподілу Майєра-Заупе.

6. Для обмеженого твердою поверхнею нематогенного плину отримано систему нелінійних диференціальних рівнянь, у якій фігурують узагальнені параметри порядку для опису переходу системи із одноосьової у двоосьову фазу у приповерхневій області. Вперше у рамках НСП точно доведено контактну теорему для анізотропного плину. Показано, що виконання контактної теореми не залежить від кута між директором і поверхнею. Для випадку перпендикулярного напряму директора у лінеаризованому наближенні розраховано явні аналітичні вирази для профілів густини та параметра порядку. Передбачено ефект втрати нематичною фазою орієнтаційного впорядкування у приповерхневій області.

7. Для випадку однакових показників загасання анізотропного та ізотропного потенціалів просторово-обмеженого нематогенного плину, виведено аналітичні вирази для гармонік парної кореляційної функції. Розраховано профілі густини та параметра порядку, а також внесок флуктуацій у коефіцієнт адсорбції та надлишок параметра порядку за рахунок поверхні.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. *Holovko, M.* Spatially confined system interacting with the Yukawa potential / M. Holovko, I. Kravtsiv, E. Soviak // *Condens. Matter Phys.* — 2009. — Vol. 12. — P. 137.
2. Yukawa fluid at a hard wall: field theory description / D. Di Caprio, J. Stafiej, M. Holovko, I. Kravtsiv // *Mol. Phys.* — 2011. — Vol. 109, no. 5. — Pp. 695–708.
3. *Holovko, M.* Maier-Saupe nematogenic fluid: field theoretical approach / M. Holovko, D. Di Caprio, I. Kravtsiv // *Condens. Matter Phys.* — 2011. — Vol. 14, no. 3. — P. 33605.
4. *Kravtsiv, I.* Maier–Saupe nematogenic fluid interacting with an isotropic and an anisotropic Yukawa potentials: field theory description / I. Kravtsiv, M. Holovko, D. Di Caprio // *Mol. Phys.* — 2013. — Vol. 111, no. 7. — P. 844.
5. *Holovko, M.* Yukawa fluid at a hard wall: field theory description / M. Holovko, I. Kravtsiv, D. Di Caprio // *Condens. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16, no. 1. — P. 14002.
6. *Головко, М.* Просторово-обмежена система частинок з Юкавівським потенціалом взаємодії / М. Головко, І. Кравців, Є. Сов'як // *Препринт ІФКС.* — 2009. — Vol. ICMP-09-03U. — Pp. 1–20.
7. *Сов'як, Є.* Парна та унарна кореляційні функції просторово обмеженого флюїду в нематичній фазі / Є. Сов'як, І. Кравців, М. Головко // *Препринт ІФКС.* — 2010. — Vol. ICMP-10-03U. — Pp. 1–30.
8. Fluid interacting with a two-Yukawa potential at a hard wall: field theory treatment / I. Kravtsiv, M. Holovko, D. Di Caprio, J. Stafiej // *Препринт ІФКС.* — 2013. — Vol. ICMP-13-01E. — Pp. 1–34.
9. *Holovko, M.* Spatially confined fluid with the Yukawa potential of interaction / M. Holovko, I. Kravtsiv, E. Soviak // III Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications. — Lviv, Ukraine: 2009. — 23-25 June. — P. 179.
10. *Kravtsiv, I.* Some analytical results for spatially confined anisotropic fluids / I. Kravtsiv, M. Holovko // V International Conference on Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Book of Abstracts. — Kyiv, Ukraine: 2010. — 21-24 May. — P. 195.
11. *Kravtsiv, I.* Maier-Saupe nematogenic system near a hard wall / I. Kravtsiv, M. Holovko // European Molecular Liquids Group: Annual Meeting. Book of Abstracts. — Lviv, Ukraine: 2010. — 5-9 September. — P. 108.
12. *Kravtsiv, I.* Field theoretical approach for a nematic fluid: beyond the Maier-Saupe theory / I. Kravtsiv, M. Holovko, D. Di Caprio // The 36th conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics. Book of Abstracts. — Lviv, Ukraine: 2011. — 5-7 April. — P. 108.
13. *Кравців, І.* Юкавівський плин в ізотропній і нематичній фазах за наявності

твердої поверхні / I. Кравців // XI Всеукраїнська школа-семінар та конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини. Збірник тез. — Львів: 2011. — 1-3 червня.

14. *Kravtsiv, I.* Maier-Saupe nematic fluids: Integral equations and field theory approaches / I. Kravtsiv, M. Holovko, D. Di Caprio // Planer-Smoluchowski Soft Matter Workshop on Liquid Crystal Colloids. Book of Abstracts. — Lviv, Ukraine: 2011. — 5-7 October. — P. 88.
15. *Kravtsiv, I.* Spatially inhomogeneous fluid: field theory approach / I. Kravtsiv, M. Holovko, D. Di Caprio // IV Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications. Book of Abstracts. — Lviv, Ukraine: 2012. — 3-6 July. — P. 129.
16. Fluctuations effects at confining interfaces. Depletion density profiles / D. Di Caprio, M. Holovko, J. Stafiej, I. Kravtsiv // European-Japanese Molecular Liquids Group: Annual Meeting. Book of Abstracts. — Eger, Hungary: 2012. — 5-9 September. — P. 27.
17. *Holovko, M.* Maier-Saupe nematogenic fluid in contact with a hard wall: bulk and surface properties / M. Holovko, I. Kravtsiv, D. Di Caprio // European-Japanese Molecular Liquids Group: Annual Meeting. Book of Abstracts. — Eger, Hungary: 2012. — 5-9 September. — P. 65.
18. *Holovko, M.* Fluid interfaces: fluctuations and confinement effects / M. Holovko, I. Kravtsiv, D. Di Caprio // International Conference "Problems of Theoretical Physics" dedicated to the 100th birthday anniversary of Alexander Davydov. Book of Abstracts. — Kyiv, Ukraine: 2012. — 8-11 October. — P. 40.

АНОТАЦІЯ

Кравців І.Я. Ефекти флуктуацій і просторового обмеження в теорії простих та анізотропних плинів. — На правах рукопису.
Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 — фізика колоїдних систем, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2013.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливів просторового обмеження та флуктуацій поля густини на рівноважні властивості ізотропних та анізотропних плинів. З цією метою в рамках теоретико-польового формалізму досліджуються системи із потенціалами міжчастинкової взаємодії типу Юкави і нематогенні плини Майєра-Заупе в об'ємі та за наявності поверхні.

Показано, що наближення середнього поля для систем біля поверхні зводиться до системи нелінійних диференціальних рівнянь. Знайдено інваріант, на основі якого доводиться виконання контактної теореми для профілів густини. Виявлено, що врахування гаусівських флуктуацій зводиться до крайової задачі Рімана. Розраховано аналітичні вирази для основних структурних і термодинамічних функцій

зазначених систем, зокрема, для парних кореляційних функцій та вільної енергії. Показано відповідність отриманих результатів умові контактної теореми.

Виявлено, що флуктуаційний внесок у профілі густини завжди від'ємний незалежно від параметрів парного потенціалу. Передбачено ефект втрати нематичним плином орієнтаційного впорядкування у приповерхневій області.

Ключові слова: *потенціал Юкави, нематогенний плин Майєра-Заупе, тверда поверхня, теорія поля, контактна теорема, профіль густини, коефіцієнт адсорбції.*

АННОТАЦИЯ

Кравцив И.Я. Эффекты флуктуаций и пространственного ограничения в теории простых и анизотропных флюидов
Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.24 — физика коллоидных систем, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2013.

Диссертационная работа посвящена изучению влияний пространственного ограничения и флуктуаций поля плотности на равновесные свойства изотропных и анизотропных флюидов. С этой целью в рамках теоретико-полевого формализма исследуются системы с потенциалами межчастичного взаимодействия типа Юкавы и нематогенные флюиды Майера-Заупе в объеме и при наличии поверхности.

Показано, что приближение среднего поля для систем у поверхности сводится к системе нелинейных дифференциальных уравнений. Найден инвариант, на основании которого доказывается контактная теорема для профиля плотности. Обнаружено, что учет гауссовых флуктуаций сводится к краевой задаче Римана. Рассчитаны аналитические выражения для главных структурных и термодинамических функций указанных систем, в частности для парных корреляционных функций и свободной энергии. Показано соответствие полученных результатов условию контактной теоремы.

Обнаружено, что флуктуационный вклад в профили плотности всегда отрицателен независимо от параметров парного потенциала. Предвиден эффект потери нематическим флюидом ориентационного упорядочения в около-поверхностной области.

Ключевые слова: *потенциал Юкавы, нематогенный флюид Майера-Заупе, твердая поверхность, теория поля, контактная теорема, профиль плотности, коэффициент адсорбции.*

ABSTRACT

I. Kravtsiv. Fluctuations and confinement effects in the theory of simple and anisotropic fluids — Manuscript.

The thesis is submitted for the PhD degree in physics and mathematics with specialization 01.04.24 – physics of colloidal systems, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2013.

The thesis investigates the impact of confinement and density field fluctuations on equilibrium properties of isotropic and anisotropic fluids. To this end a field theory formalism is applied to the study of systems with Yukawa-like potentials of interaction and Maier-Saupe nematogenic fluids in the bulk and in the vicinity of a hard wall.

The mean field approximation (MFA) for spatially confined fluids is shown to reduce to a system of non-linear differential equations. Based on a pressure invariant, the validity of the contact theorem for the density profile is demonstrated. The contact theorem proof presented can by linearity be generalized to potentials that can be expanded as sums of Yukawa potentials.

We find that the Gaussian approximation for systems near the wall reduces to solving the Riemann problem for the pair correlation function. Analytical expressions for the pair correlation functions, the density profiles, and the adsorption coefficients are calculated. The results obtained satisfy the contact theorem condition. We show that under certain conditions the fluctuations can significantly alter the mean field predictions. Notably they lead to density depletion close to the wall regardless of the sign of interaction between particles. Due to the interplay of the contributions from the mean field and the fluctuations, for some systems an oscillatory behavior of the density profile is observed. Furthermore, as a result of this competition the adsorption coefficient can change sign if the temperature or the bulk density is changed.

In the case of systems with the Maier-Saupe potential of interaction, the MFA retrieves the standard Maier-Saupe theory for nematic liquid crystals. Beyond the MFA, however, the study of the system requires a repulsive isotropic term to be introduced into the interaction potential. A simple condition on the parameters of this term is established for the correlation functions and thermodynamic properties to be defined in the nematic phase. Subsequently, analytical expressions for the correlation functions, the free energy, and the elasticity constant are derived. Corrections to the single-particle distribution function and the order parameter due to fluctuations are calculated.

For a nematogenic fluid in contact with a hard wall a system of non-linear differential equations containing generalized biaxial order parameters is obtained. We show that the MFA results satisfy the contact theorem regardless of the angle between the surface and the director. For homeotropic alignment, expressions for the density and the order parameter profiles are derived. Analytical expressions for the pair correlation function are calculated. We find that in certain thermodynamic region a nematic fluid near the wall can be more diluted and less orientationally ordered than in the bulk region. The possibility of the loss of nematic ordering at a confining interface is conjectured.

Keywords: *Yukawa potential, Maier-Saupe nematogenic fluid, field theory, hard wall, contact theorem, density profile, adsorption coefficient.*

Підписано до друку 21.08.2013 р. Формат 60×84/16.
Папір друкарський. Умовн. друк. арк. 0,9.
Зам. № 99. Наклад 100 прим.

Видавництво "ПАІС"
Реєстраційне свідоцтво ДК № 3173 від 23 квітня 2008 р.
вул. Гребінки 5, оф. 1, м. Львів, 79007
тел.: (032) 225-60-14, (032) 272-83-98
e-mail: pais@mail.lviv.ua; http://www.pais.com.ua