

由弹性键连接的 V 形分子双轴向列相液晶的相变

翟雪雅, 刘 红

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 对由弹性键相连的 V 形液晶分子系统的相变进行了研究. 根据分子间简单相互作用能, 利用平均场理论得到系统平衡态序参数随温度的变化, 以及系统在分子结构和温度平面内的相图. 结果表明液晶相变温度与弹性键强度系数 k 及棒长比 r 有关. 当 $k > 0$ 和 $k < 0$ 且 $|k| < r$ 时, 随温度的降低, 系统从各向同性相经一级相变进入单轴向列相; 当 $k < 0$, $r < 1$ 且 $|k| > r$ 时, 系统由各向同性相经一级相变进入单轴相, 再经二级相变进入双轴向列相. 随着 $|k|$ 的增大, 一级相变消失, 变为弱一级相变或连续相变. 当 $k < 0$ 且 $|k| > r = 1$ 时, 系统由各向同性相经一级相变进入双轴相, 随着 $|k|$ 的增大, 一级相变消失, 变为二级相变.

[关键词] 双轴向列相液晶, 相变, 弯曲核液晶

[中图分类号] O56 O572 24 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010) 02-0031-07

Biaxial Nematic Liquid Crystal Phase Transition of V-Shaped Molecules Connected by Flexible Chain

Zhai Xueya, Liu Hong

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract The phase transitions in V-shaped molecular system where the two molecular arms are connected by a flexible chain are studied. Based on a simple interaction energy between molecules and the approximation of mean-field theory, order parameters of equilibrium state as functions of reduced temperature, and phase diagrams in the plane of molecular structure and temperature are obtained. The results show that the phase transition temperatures are related to the elastic strength of flexible chain k and ratio of two arms length r . When $k > 0$ or $k < 0$ but $|k| < r$, as the temperature decreases, system undergoes a first order transition from isotropic phase to uniaxial phase. When $k < 0$, $r < 1$ and $|k| > r$, system has a first order phase transition from isotropic to uniaxial phase, then a second order phase transition from uniaxial to biaxial phase. When $|k|$ continues to increase, the first order will change into a weak first order or a continuous transition. When $k < 0$ and $|k| > r = 1$, system has a first order phase transition from isotropic to biaxial phase. As $|k|$ increases, the first order changes into a second order phase transition.

Key words biaxial nematics, phase transition, bent core liquid crystal

在 1980 年, Yu 和 Saupe 在溶致液晶中就发现了双轴向列相液晶^[1]. 在小分子热致液晶中, 双轴向列相的存在直到近几年才被研究者们采用不同技术方法得以证实, 比如偏振显微, 光动态散射, 红外吸收, X 射线散射和核磁共振 (NMR)^[2-4]. 一般地, 这些研究集中在两种新型的热致液晶分子——弯曲核型分子 (或 V 形分子)^[2-3] 和有机硅氧烷四足形分子系统中^[4].

初步实验表明, 四足形分子系统的相变特征与 V 形分子系统的相变不同^[4]. 这可能是由于两种分子结构不同造成的. V 形分子可简化为由刚性键连接而成的有固定夹角的 2 根长棒, 四足形分子可看成是由弹性键连接成的 4 个长棒 (或矩形板). 利用 Monte Carlo 模拟^[5] 和平均场理论可以得到 V 形分子系统的相变. 为研究由弹性键连接而成的分子系统的相变, 本文采用一简单模型, 即由弹性键连接而成的 V 形分子 (见图 1). 其中分子由 2 个长棒组成, 中间再由一根柔性弹簧连接. 为了从理论上解析研究这种由弹性键连接而成的 V 形分子液晶系统产生的相变及相变温度随分子结构参数的变化, 本文假设一棒与棒

收稿日期: 2009-06-04

基金项目: 江苏省普通高校自然科学研究项目 (07JKD140095).

通讯联系人: 刘 红, 博士, 教授, 研究方向: 液晶物理理论. E-mail: liuhong@njnu.edu.cn

间的简单相互作用能, 利用棒与棒间相互作用能的叠加, 得到分子间相互作用能, 以及系统的内能和自由能. 在平均场理论近似下, 对分子两棒的取向序参数满足的非线性方程求数值解, 得到系统在分子结构和温度平面内的相图, 讨论相变的特征以及相变温度随分子结构的变化关系.

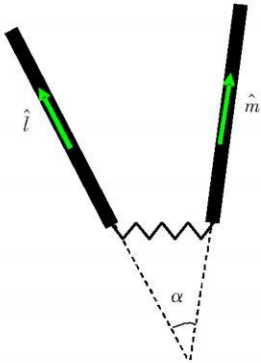


图 1 由弹性键连接的 V 形分子示意图

Fig.1 V-shaped molecule connected by flexible chain

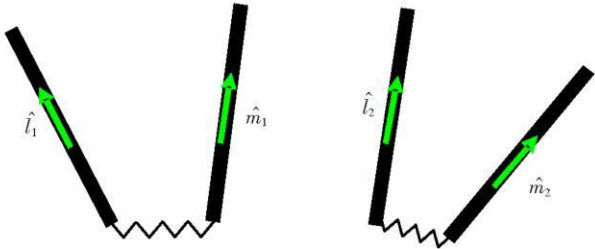


图 2 两 V 形分子结构示意图

Fig.2 Two V-shaped molecules

1 理论推导

如图 1 所示的一 V 形液晶分子, 由一弹性键将 2 棒连接而成, 两棒的单位矢量分别为 \hat{l} \hat{m} . 其间的夹角为 α 为不固定值. 为考虑两 V 形分子 1 2(图 2) 间的相互作用能, 假设任意两棒 (如 \hat{l}_i \hat{l}_j) 间的相互作用能为

$$V_{12} = - v_{12} P_2 (\cos \theta_{12}) , \tag{1}$$

其中 v_{12} 为相互作用强度系数, 正比于两棒长的乘积, P_2 是二阶勒让德多项式, θ_{12} 为两棒夹角. 取 $v_{12} > 0$ 当 $\theta_{12} = 0$ π 时, 相互作用能有最小值, 这时长棒 \hat{l}_1 \hat{l}_2 趋向平行排列. 分子 1 2(见图 2) 间的相互作用能应为棒与棒间相互作用能的叠加, 其相互作用能为

$$V_{12} = - v_{l_1 l_2} P_2 (\cos \theta_{l_1 l_2}) - v_{l_1 m_2} P_2 (\cos \theta_{l_1 m_2}) - v_{l_1 m_1} P_2 (\cos \theta_{l_1 m_1}) - v_{m_1 l_2} P_2 (\cos \theta_{m_1 l_2}) - v_{m_1 m_2} P_2 (\cos \theta_{m_1 m_2}) - v_{m_1 l_1} P_2 (\cos \theta_{m_1 l_1}) , \tag{2}$$

其中相互作用强度 $v_{\alpha\beta} = \frac{\kappa a \beta}{N}$, $i, j = 1, 2$, $\alpha, \beta = l, m$, N 为液晶系统的分子总数. 在 (2) 式中对分子 2 的取向求平均, 利用 $\langle l_{2i} l_{2j} \rangle = 0 (i \neq j; i, j = x, y, z)$, 得平均后的 l_1 与 l_2 棒间相互作用能

$$\begin{aligned} \langle V_{l_1 l_2} \rangle_{l_2} = & \left\langle - \frac{\kappa l^2}{N} \left[\frac{3}{2} (l_1 \cdot l_2)^2 - \frac{1}{2} \right] \right\rangle_{l_2} = \\ & - \frac{\kappa l^2}{N} \left[\left\langle \frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{3}{4} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) \langle l_{2x}^2 - l_{2y}^2 \rangle \right] , \end{aligned} \tag{3}$$

其中 $\langle \rangle_{l_2}$ 表示对 l_2 的取向求平均. 令 l 的序参数 $s^l = \langle \frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \rangle$, $p^l = \frac{3}{2} \langle l_x^2 - l_y^2 \rangle$, 则有

$$\langle V_{l_1 l_2} \rangle_{l_2} = - \frac{\kappa l^2}{N} \left[\left(\frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) p^l \right] , \tag{4}$$

这里 s^l 表征分子长棒 \hat{l} 沿 z 轴的取向有序度, p^l 表征分子长棒 \hat{l} 在 x, y 轴之间取向有序度的差. 类似的, 可得,

$$\begin{aligned} \langle V_{l_1 m_2} \rangle_{m_2} = & - \frac{\kappa m}{N} \left[\left(\frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) p^m \right] , \\ \langle V_{m_1 l_2} \rangle_{l_2} = & - \frac{\kappa m}{N} \left[\left(\frac{3}{2} m_z^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (m_{1x}^2 - m_{1y}^2) p^l \right] , \\ \langle V_{m_1 m_2} \rangle_{m_2} = & - \frac{\kappa m^2}{N} \left[\left(\frac{3}{2} m_z^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (m_{1x}^2 - m_{1y}^2) p^m \right] , \end{aligned} \tag{5}$$

其中 $s^m = \langle \frac{3}{2} m_z^2 - \frac{1}{2} \rangle$, $p^m = \frac{3}{2} \langle m_x^2 - m_y^2 \rangle$.

由于分子中两棒 \hat{l} \hat{m} 由一弹性键相连, 两棒间的相互作用强度 $v_{m_i l_i}$ ($i = 1, 2$) 与键的强度有关, 设其比例系数为 κ' . 当 $\kappa' > 0$ 两棒趋向于平行排列, 当 $\kappa' < 0$ 两棒趋向于垂直排列. 将相互作用能 $V_{l_i m_i}$ 对 \hat{m}_1 棒求平均, 有

$$\begin{aligned} \langle V_{l_i m_i} \rangle_{m_i} = -\kappa' l m \langle [P_2(\cos \theta_{l_i m_i})] \rangle_{m_i} = -\kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) \left\langle \left(\frac{3}{2} m_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) \right\rangle + \right. \\ \left. - \frac{3}{4} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) \langle m_{1x}^2 - m_{1y}^2 \rangle \right] = -\kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^m \right], \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\kappa_0 \equiv \kappa' l m$. 由 (4 ~ 6) 式, 可得 l_1 棒在系统平均场中的能量为

$$\begin{aligned} V_{l_1} = -\kappa l^2 \left[\left(\frac{3}{2} l_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) p^l \right] - \kappa l m \left[\left(\frac{3}{2} l_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) p^m \right] - \\ \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} l_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) p^m \right], \end{aligned} \quad (7)$$

同理, m_1 棒在系统平均场中的能量为

$$\begin{aligned} V_{m_1} = -\kappa m^2 \left[\left(\frac{3}{2} m_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (m_{1x}^2 - m_{1y}^2) p^m \right] - \kappa l m \left[\left(\frac{3}{2} m_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (m_{1x}^2 - m_{1y}^2) p^l \right] - \\ \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} m_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (m_{1x}^2 - m_{1y}^2) p^l \right], \end{aligned} \quad (8)$$

去掉角标 1 以 i 代替, 则任一分子 i 在平均场的能量为 $V_i = V_{l_i} + V_{m_i}$.

设在实验室坐标系中, 液晶分子 i 的几率分布函数 $f(\Omega_i)$ 为

$$f(\Omega_i) = \frac{\exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right) d\Omega_i} \equiv \frac{\exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right)}{Z},$$

其中 V_i 为分子 i 在平均场中的能量. $Z = \int \exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right) d\Omega_i$ 为配分函数. 系统的热力学熵为

$$\begin{aligned} S = -k_B \int \Omega_1 \Omega_2 \dots \Omega_N \ln f(\Omega_1 \Omega_2 \dots \Omega_N) d\Omega_1 d\Omega_2 \dots d\Omega_N = -k_B N \int \Omega_1 \ln f(\Omega_1) d\Omega_1 \\ = \frac{N}{T} \langle V_1 \rangle + k_B N \ln Z, \end{aligned} \quad (9)$$

具有 N 个分子的液晶系统总平均能量, 即系统的内能为

$$U = \frac{1}{2} N(N-1) \langle V_{ij} \rangle_{ij} + N \langle V_{l_i m_i} \rangle_i = \frac{1}{2} N [N \langle V_{ij} \rangle_{ij} + 2 \langle V_{l_i m_i} \rangle_i] = \frac{1}{2} N \langle V_i \rangle_i \quad (10)$$

系统的自由能为

$$F = U - TS = -\frac{1}{2} N \langle V_i \rangle_i - k_B T N \ln Z. \quad (11)$$

对 V_i 求平均值, 得

$$\langle V_i \rangle_i = -\kappa l^2 \left[s^l s^l + \frac{1}{3} p^l p^l \right] - 2\kappa l m \left[s^l s^m + \frac{1}{3} p^l p^m \right] - 2\kappa_0 \left[s^l s^m + \frac{1}{3} p^l p^m \right] - \kappa m^2 \left[s^m s^m + \frac{1}{3} p^m p^m \right], \quad (12)$$

将其代入 (11) 式, 得系统自由能为序参数 s^l, p^l, s^m, p^m 的函数. 变化 s^l, s^m, p^l, p^m 求出自由能取最小值的 s^l, s^m, p^l, p^m , 可求得平衡态下系统的序参数. 再利用 $\hat{l}_i \cdot \hat{m}_i$ ($i = 1, 2$) 在实验室坐标系下的表达式

$$\hat{l}_i = \sin \theta_{l_i} \cos \phi_{l_i} \hat{e}_x + \sin \theta_{l_i} \sin \phi_{l_i} \hat{e}_y + \cos \theta_{l_i} \hat{e}_z,$$

其中 $\alpha = l, m, i = 1, 2$ 得到关于 s^l, s^m, p^l, p^m 的自洽方程:

$$\begin{aligned} s^l &= \frac{1}{Z_l} \int \exp\left[-\frac{V_l}{k_B T}\right] \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_l - \frac{1}{2} \right) \sin \theta_l d\theta_l d\phi_l \\ s^m &= \frac{1}{Z_m} \int \exp\left[-\frac{V_m}{k_B T}\right] \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_m - \frac{1}{2} \right) \sin \theta_m d\theta_m d\phi_m, \\ p^l &= \frac{1}{Z_l} \int \exp\left[-\frac{V_l}{k_B T}\right] \cdot \frac{3}{2} (\sin \theta_l)^2 \cos 2\phi_l \sin \theta_l d\theta_l d\phi_l \end{aligned}$$

$$p^m = \frac{1}{Z_m} \int \exp\left[-\frac{V_m}{k_B T}\right] \cdot \frac{3}{2} (\sin\theta_m)^2 \cos 2\phi_m \sin\theta_m d\theta_m d\phi_m,$$

(13)

其中 $Z = Z_l + Z_m$, $Z_l = \int \exp\left[\frac{-V_l}{k_B T}\right] d\Omega_l$, $Z_m = \int \exp\left[\frac{-V_m}{k_B T}\right] d\Omega_m$.

$V_l = -k l^2 \left[\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_l - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} \sin^2 \theta_l \cos 2\phi_l \right] - k l m \left[\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_l - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} \sin^2 \theta_l \cos 2\phi_l p^m \right] - k_0 \left[\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_l - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} \sin^2 \theta_l \cos 2\phi_l p^m \right],$

$V_m = -k m^2 \left[\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_m - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} \sin^2 \theta_m \cos 2\phi_m p^m \right] - k l m \left[\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_m - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} \sin^2 \theta_m \cos 2\phi_m p^l \right] - k_0 \left[\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_m - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} \sin^2 \theta_m \cos 2\phi_m p^l \right],$

令 $f = \frac{F}{\kappa l^2 N}$ 为约化的单位分子自由能, $\frac{m}{l} = r$ 为分子棒长的比值, $\frac{\kappa^0}{\kappa l^2} = k$ 为分子中 $l m$ 键间相互作用强度, $\frac{k_B T}{\kappa l^2} = t$ 为约化温度, 则

$$f = \frac{1}{2} \left[(s^l)^2 + \frac{1}{3} (p^l)^2 \right] + (r + k) \left[s^l s^m + \frac{1}{3} p^l p^m \right] + \frac{1}{2} (r)^2 \left[(s^m)^2 + \frac{1}{3} (p^m)^2 \right] - t (\ln Z_l + \ln Z_m).$$

(14)

2 数值计算与结果讨论

由于方程 (13) 无解析解, 对 4 个方程求数值解, 可以得到系统在平衡态时的序参数, 以及在分子结构和温度平面内相图.

(1) 设 $l m$ 两棒间弹性键的强度系数 $\kappa' > 0$ 即 $k > 0$ 当 $k = 0.5$ $r = 1$ 时, 2 根棒序参数矩阵元为 $q_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{2} (s^\alpha - p^\alpha)$, $q_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} (s^\alpha + p^\beta)$, $q_{\alpha\gamma} = s^\alpha$, ($\alpha = l m$) 计算表明系统随温度的降低, 均采取沿 z 轴呈正单轴向列相排列 ($q_{lx} = q_{ly}, m_{mx} = q_{my}, q_{lz} > 0$ $q_{mz} > 0$).

(2) 设 $l m$ 两棒间弹性键的强度系数 $\kappa' < 0$ 即 $k < 0$ 取弹性键强度系数 $k = -0.81$ -1.1 -3.0 $r = 1$ 当 $k = -0.81$ 时, 计算表明系统随着温度的降低, 从各向同性相经过一级相变进入单相 ($q_{lx} = q_{ly}, m_{mx} = q_{my}, q_{lz} > 0$ $q_{mz} > 0$). 在这一相变点, 序参数不连续, 这由图 3(a) (b) 中 q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} 在相变点的跃变所示.

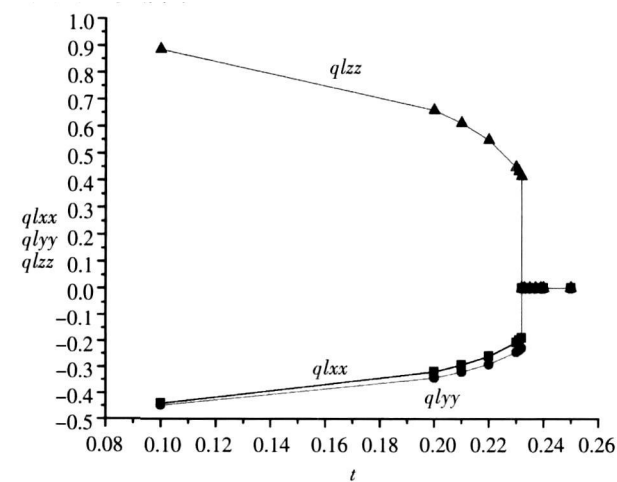


图 3(a) 分子中的 l 棒序参数矩阵元随温度的变化, $r=1.0, k=-1.1$

Fig.3(a) Curves of order parameter matrix elements of molecular rod l versus reduced temperature t , where $r=1.0, k=-1.1$

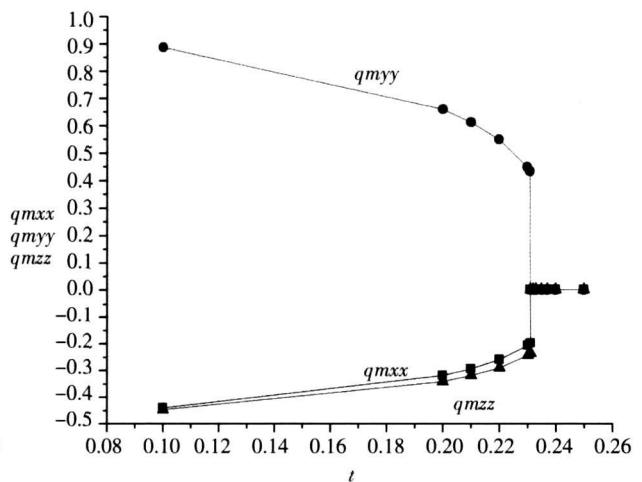


图 3(b) 分子中的 m 棒序参数矩阵元随温度的变化, $r=1.0, k=-1.1$

Fig.3(b) Curves of order parameter matrix elements of molecular rod m versus reduced temperature t , where $r=1.0, k=-1.1$

当 $k = -1, -3, 0, r = 1$ 时, 序参数矩阵元 $q_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{2}(s^l - p^l)q_{\alpha\gamma} = -\frac{1}{2}(s^l + p^l), q_{\alpha z} = s^l, (\alpha = l, m)$ 随温度的变化曲线由图 3 4 画出。

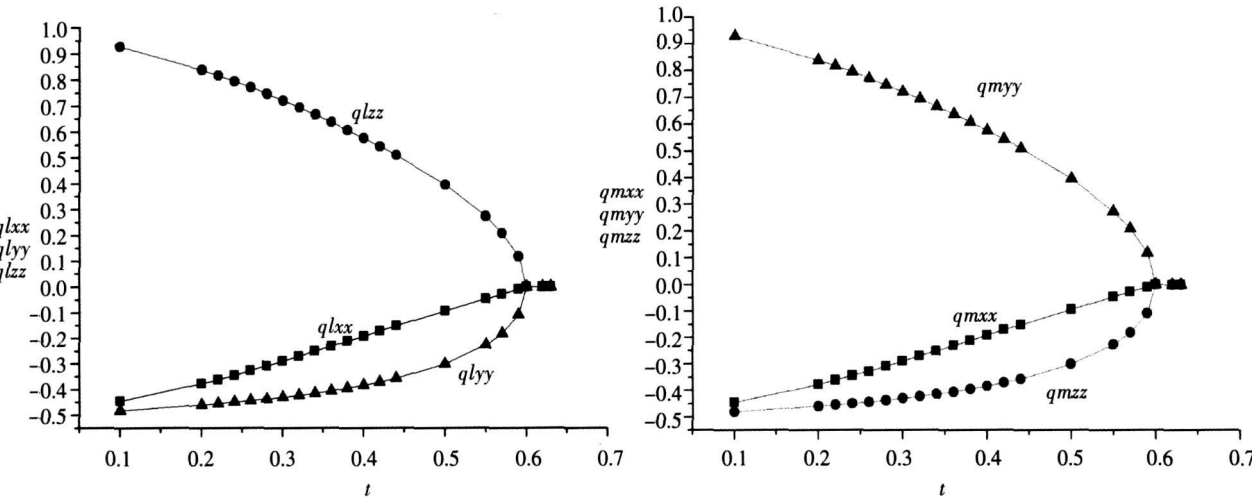


图 4(a) 分子中的 l 棒序参数矩阵元随温度的变化, $r=1.0, k=-3.0$ 图 4(b) 分子中的 m 棒序参数矩阵元随温度的变化, $r=1.0, k=-3.0$
Fig.4(a) Curves of order parameter matrix elements of molecular rod l versus reduced temperature $t, r=1.0, k=-3.0$ Fig.4(b) Curves of order parameter matrix elements of molecular rod m versus reduced temperature $t, r=1.0, k=-3.0$

从图 3 4 中可以看出系统相变的特点. 图 3(a)、(b) 表明当 $k = -1$ 时系统随着温度的降低, 从各向同性相经过一级相变进入双轴相 ($q_{lx} \approx q_{by}, m_{mx} \approx q_{mz}, q_{lz} > 0, q_{my} > 0$). 这对应 l 棒沿 z , m 棒沿 y 平行排列, 这时系统有 2 个优先取向, 为双轴相. 当 $k = -3.0$ 一级相变消失, 系统从各向同性相经过二级相变直接进入双轴相. 在这一相变点, 序参数连续变化, 但随温度变化的导数不连续, 这由图 4(a)、(b) 中 q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} 在交点附近的变化曲线所示。

由图 3 4 可以看出, $q_{by} - q_{lx}, q_{my} - q_{mz}$ 的值随着 k 的绝对值增加而加大. 这说明除了两棒 l, m 分别沿两相互垂直方向 (z, y) 有优先取向而产生双轴相以外, 还有 l, m 棒在与其主要优先取向相垂直的平面内的另一优先取向. 这是一附加的双轴相. 由两棒中的一根棒沿某方向优先排列诱导产生. 以 l 为例, 当 m 棒沿 y 方向优先排列, l 受到 m 与之相垂直排列的排斥作用 ($k < 0$), 沿 x 方向的取向有序度大于沿 y 方向有序度。

(3) 设两棒长不等, 即 $r \neq 1$ 当 $r = 0.9, k = -0.8$ 时, 计算表明系统随着温度的降低从各向同性相经过一级相变进入单轴相, l, m 均为沿 y 方向的单轴相, 沿 x, z 方向的有序度相同. 由于 $r = m/l < 1$, 棒间的相互作用较 m 间的强, 在同一温度, $q_{by} > q_{my}$. 当 $r = 0.9, k = -1$ 和 -3.0 时, 序参数矩阵元随温度变化的曲线由图 5 6 表示。

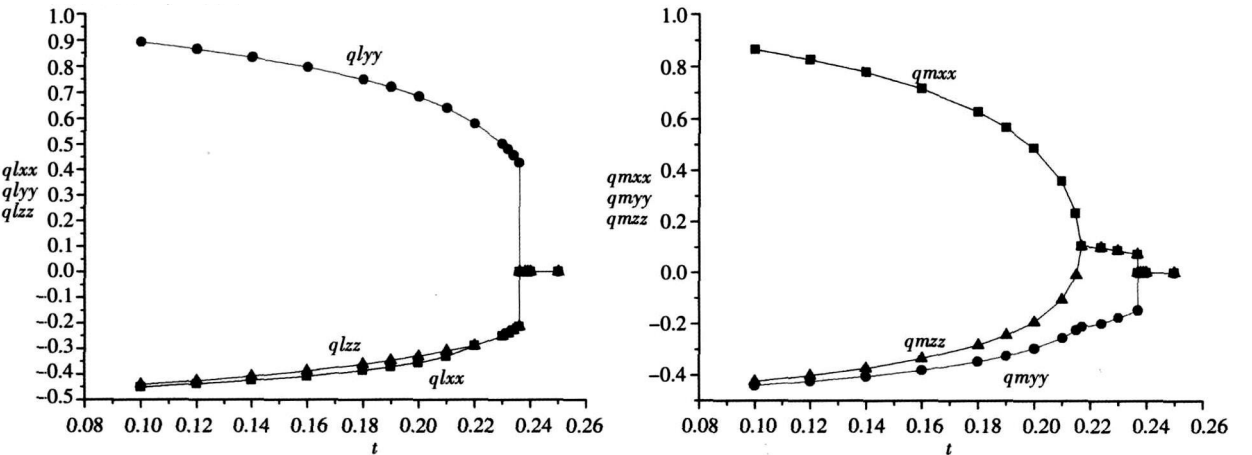


图 5(a) 分子中的 l 棒序参数矩阵元随温度的变化, $r=0.9, k=-1.1$ 图 5(b) 分子中的 m 棒序参数矩阵元随温度的变化, $r=0.9, k=-1.1$
Fig.5(a) Curves of order parameter matrix elements of molecular rod l versus reduced temperature $t, r=0.9, k=-1.1$ Fig.5(b) Curves of order parameter matrix elements of molecular rod m versus reduced temperature $t, r=0.9, k=-1.1$

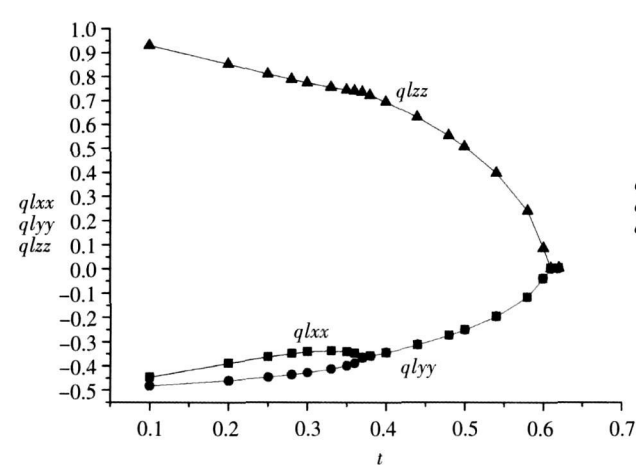


图 6(a) 分子中的 l 棒序参数矩阵元随温度的变化, $r=0.9, k=-3.0$

Fig.6(a) Curves of order parameter matrix elements of molecular rod l versus reduced temperature $t, r=0.9, k=-3.0$

图 5(a)、(b) 表明当 $k = -1.1$ 时系统随着温度的降低, 从各向同性相经过一级相变先进入单轴相 (见图 5 中相变点处序参数的跃变)。由于 l 棒间的相互作用较 m 间的强, l 棒沿 y 轴优先排列 $q_{ly} > 0$ 而 m 在垂直于 y 轴的平面内无规则排列 $q_{my} < 0$ 随着温度的降低, m 棒间的相互作用增强, 彼此趋向于平行排列 (如沿 x 轴), 因此 $q_{mx} > q_{mz}$, 系统经二级相变进入双轴相, 相变点为图 5(a) q_{lzz} 与 q_{lxx} 的交点, 也即为图 5(b) q_{mxx} , q_{mzz} 的交点处。此外, 图 5(a) 中的曲线 $q_{lzz} \approx q_{lxx}$, 但 $q_{lzz} > q_{lxx}$ 部分表明在双轴相温度区域内, 还有诱导出的双轴相。这是由于 l 与 m 棒的相互垂直作用, 使得当 m 棒沿 x 轴有序排列时, l 棒趋向沿 z 排列。当 $k = -3.0$ 一级相变消失, 系统从各向同性相经二级相变进入单轴相, 相变点为 l, m 棒序参数的交点处。继续降低温度, 系统由单轴相经二级相变进入双轴相, 其相变点为 q_{lxx}, q_{lyy} 的交点处, 也即为 q_{myy}, q_{mxx} 的交点处, 见图 6(a)、(b)。

图 7 给出两棒间弹性键系数 $k = 0.5$ 时, 系统在温度 t 两棒长比 r 平面内的相图。其中区域 I 为各向同性相, N 为单轴相。相变为一级相变。由于 $k > 0$ 分子的 l, m 趋向于平行排列, 因此温度降低, 使得两棒均进入沿相同方向单轴相。随着棒长比 r 的增加, m 棒与 m 棒间相互作用加强, 系统可由较高温度进入单轴相。图 8、9 给出了当 $k = -1.1, -3.0$ 时的相图。其中区域 N 为 l 棒沿某一方向 (如 y 轴), m 棒沿垂直于 y 轴平面的单轴相, 区域 B 为双轴相。图 8、9 中单轴至双轴相均为二级相变。在图 8 中, 各向同性相至单轴相为一级相变, 而在图 9 中, 为连续的或弱一级相变, 在文献 [4] 中, 实验报道发现各向同性相至单轴相为连续的, 或弱一级相变。本文的计算与文献 [4] 相符合。随着温度的降低, 系统由各向同性相进入单轴相, 最后进入双轴相。随着分子棒长比值 r 的增加, m 棒与 m 棒间相互作用加强, 单轴至双轴相相变温度随之增加。

3 小结

本文对由弹性键相连的 V 形液晶分子系统的相变进行了研究。根据分子间简单相互作用能, 利用平均场理论得到分子序参数所满足的自洽方程。经过数值计算, 得到了系统平衡态序参数随温度的变化, 以及系统在分子结构和温度平面内相图, 结果表明液晶相变温度与弹性键的强度系数 k 和棒长比值 r 有关。

当 $k > 0$ 时, l, m 趋向于平行排列, 系统随温度的降低由各向同性相经一级相变进入单轴相。相变温度

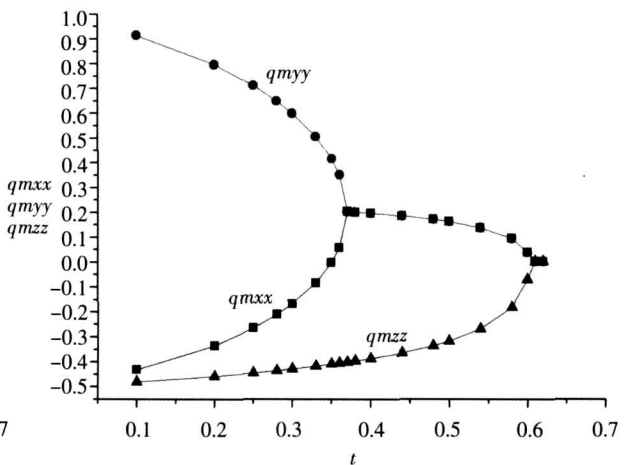


图 6(b) 分子中的 m 棒序参数矩阵元随温度的变化, $r=0.9, k=-3.0$

Fig.6(b) Curves of order parameter matrix elements of molecular rod m versus reduced temperature $t, r=0.9, k=-3.0$

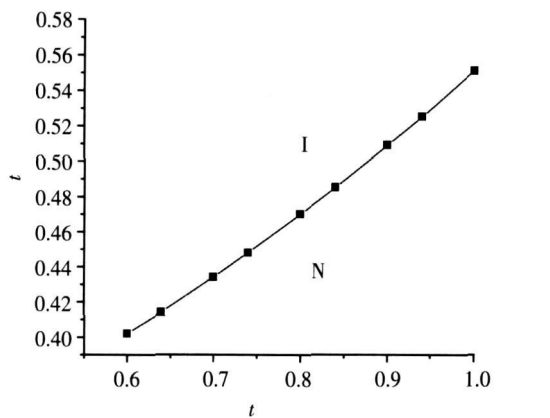
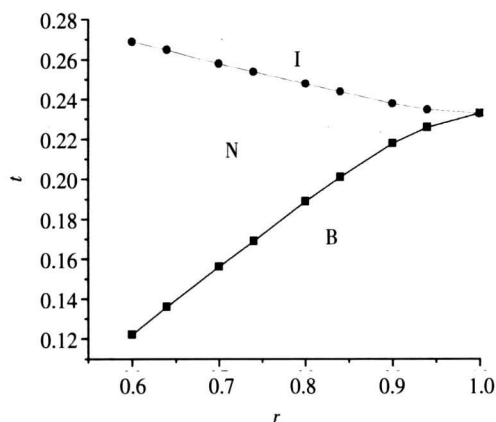
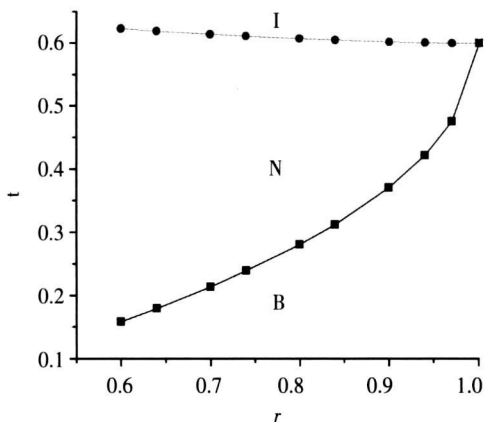


图 7 系统在温度 t , 两棒长比 r 平面内的相图, $k=0.5$

Fig.7 Phase diagram in the plane of reduced temperature t , ratio of two rod lengths $r, k=0.5$

图 8 系统在温度 t , 两棒长比 r 平面内的相图, $k=-1.1$ Fig.8 Phase diagram in the plane of reduced temperature t , ratio of two rod lengths r , $k=-1.1$ 图 9 系统在温度 t , 两棒长比 r 平面内的相图, $k=-3.0$ Fig.9 Phase diagram in the plane of reduced temperature t , ratio of two rod lengths r , $k=-3.0$

随着棒长比的增加而升高。

当 $k < 0$ 弹性键的作用是使 l_m 趋向于垂直排列, 而 l_m 棒间的相互作用是使其趋向于平行排列, 但当 $|k| < r$, 后者作用较强, 因此 l_m 棒还是趋向于平行排列。随着温度的降低系统仍从各向同性相经一级相变进入单轴相。且 r 增加, 相变温度增加。

当 $k < 0$ $|k| > r$ 此时 l_m 棒还是趋向于垂直排列。当 $r < 1$ 由于 l 棒间的相互作用较 m 间的强, 随着温度的降低, l 棒沿某一方向优先排列, 而 m 棒则垂直于该方向无规则排列。系统经一级相变由各向同性相进入单轴相。进一步降低温度, m 棒相互作用增强, 因此沿某一方向排列, 系统经二级相变进入双轴相。随着 $|k|$ 的增大, 一级相变消失, 系统经弱一级, 或二级相变由各向同性相进入单轴相。当 $r = 1$ 时, 随着温度的降低, 系统直接由各向同性相经一级相变进入双轴相。随着 $|k|$ 的增大, 此一级相变变为二级相变。

[参考文献]

- [1] Yu L J, Saupe A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium Laurate-1-Decanoic acid mixtures[J]. Phys Rev Lett, 1980, 45(12): 1000-1003
- [2] De Matteis G, Vigna E G. Tricritical points in biaxial liquid crystal phases[J]. Phys Rev E, 2005, 71: 061703 1-8
- [3] Madsen L A, Dingemans T J, Nakata M, et al. Thermotropic biaxial nematic liquid crystals[J]. Phys Rev Lett, 2004, 92(14): 145505 1-4
- [4] Neupane K, Kang S W, Sharma S, et al. Dynamic light scattering study of biaxial ordering in a thermotropic liquid crystal[J]. Phys Rev Lett, 2006, 97: 207802 1-4
- [5] Bates M A, Luckhurst G R. Biaxial nematic phases and V-shaped molecules: a Monte Carlo simulation study[J]. Phys Rev E, 2005, 72: 051702 1-15

[责任编辑: 顾晓天]