

Y 形分子系统相变的蒙特卡罗模拟

骆文玲, 刘 红

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 运用蒙特卡罗方法模拟 Y 形液晶分子系统的相变, 得到从各向同性相至单轴向列相、单轴向列相至双轴向列相的相变, 并给出在分子夹角与温度关系平面内的相图. 结果表明, 双轴向列相的产生与分子的双轴性有关. 由蒙特卡罗模拟得到了 Landau 点 (在该点, 系统直接从各向同性相进入双轴相) 温度与分子结构参数, 如夹角、棒长之间的关系, 并将其与平均场理论得到的结果进行比较.

[关键词] 蒙特卡罗模拟, 双轴向列相, 相变

[中图分类号] 753⁺. 2 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)03-0026-06

Monte Carlo Simulation of Biaxial Phase Transitions in Y-Shaped Molecular System

Luo Wenling Liu Hong

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

Abstract Monte Carlo simulation is carried out to study the phase behavior in Y-shaped liquid crystal molecular system. The phase transitions from isotropic to uniaxial nematic and from uniaxial nematic to biaxial nematic phase are obtained, and the phase diagrams in the plane of molecular interarm angle and temperature are given. The result shows that the occurrence of biaxial nematic phase is closely related to the molecular biaxiality. The relation between Landau point (at which system directly goes from isotropic to biaxial phase) temperature and molecular structure parameters such as interarm angle, arms' length ratio is obtained from Monte Carlo simulation and is compared with that from mean field theory derivation.

Key words Monte Carlo simulation; biaxial nematics; phase transition

早在 1970 年, 对于小分子热致液晶, Freiser^[1]根据其分子相互作用模型和平均场近似, 预言了除了传统的单轴向列相, 还有双轴向列相的存在. 从那时起, 科学家们一直尽力去验证 Freiser 的预言, 分别从理论上和实验上寻找双轴向列相液晶^[2-4]. 1980 年, Yu 和 Saupe^[2]通过实验在由许多小分子构成的复合结构溶致液晶中明确测得了双轴向列相. 但对于小分子热致液晶, 人们一直在寻找双轴向列相液晶, 直到最近几年人们才在 V 形 (回力棒形) (图 1) 液晶分子系统和四足形 (图 1) 液晶分子系统中明确测出双轴相^[5-8].

Bates^[9]等运用 Monte Carlo 方法模拟了 V 形液晶分子系统的相变. 他们假设一个由 2 根长棒构成的 V 形液晶分子模型 (图 2). 假设分子长棒间为简单相互作用, 分子间的相互作用为棒与棒相互作用的叠加. 文献 [9] 得到非对称和对称 V 形分子系统的相变. 对于非对称 V 形分子, 其相变温度取决于 2 根棒长的比例以及两棒的夹角, 而对称 V 形分子的相变只决定于两棒的夹角. 对于对称 V 形分子, 当分子夹角为 109.47° 时, 随着温度降低到某一温度时系统将直接从各向同性相进入双轴相 (Landau 点). 对此分子模型, 平均场理论也给出同样的结果. 但是, 这个理想分子模型得出的结果与实验^[4]差距较大. 如图 1 所示, V 形液晶分子夹角约为 140°, 远大于 Bates 等得出的 109.47°. 我们注意到实验^[4]中所使用的分子沿两棒

收稿日期: 2009-07-03

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, 教授, 博士, 研究方向: 液晶物理. E-mail: liuhong@njjnu.edu.cn

夹角中线上存在较大的电偶极矩, 这就可能是差距产生的原因.

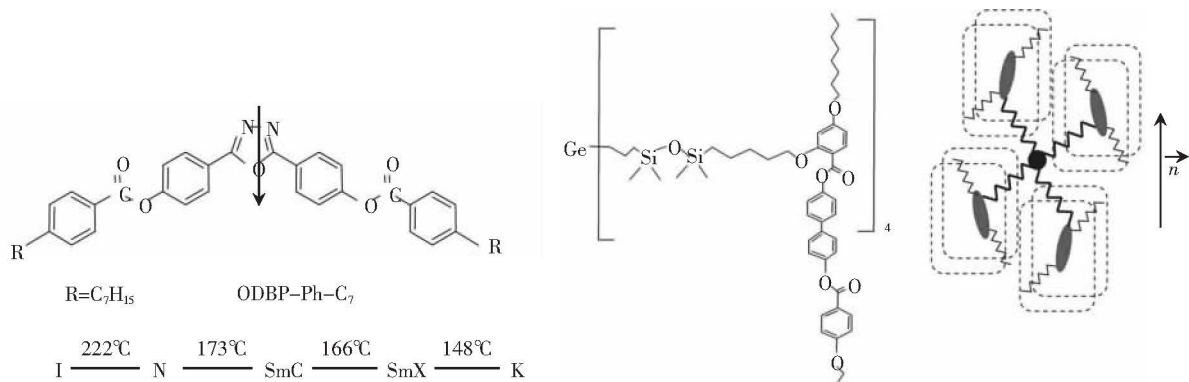


图 1 V 形(回力棒)液晶分子和四足形分子结构图

Fig.1 Chemical structure of the bent-core nematic molecule and organosiloxane tetrapode molecule

为了使我们的分子模型与实际分子更接近, 本文将 V 形分子模型拓展成为 Y 形分子模型(图 2), 即在 V 形分子两棒夹角的中线方向加上第三根棒. 在我们的模型中, 假设棒 A 和棒 C 有相同的棒长, 棒 B 的长度与前两者不同. 通过平均场理论^[10]的推导和计算机模拟, 我们发现取适当的棒长比, Y 形分子模型可与现有实验分子相符合. 基于这个分子模型, 我们运用 Monte Carlo 模拟研究液晶分子相变, 得到系统在分子夹角与温度关系平面内的相图. 从而得出 Landau 点温度与分子结构参数关系, 进而将结果与平均场理论得出的结果比较.

本文共分为 4 个部分: 第一部分引言; 第二部分详细介绍模型及 Monte Carlo 模拟过程; 第三部分给出相应结果, 并与平均场理论的结果比较; 第四部分为结论.

1 模型和方法

在液晶相变的研究过程中, 格点模型被广泛使用. Lebwohl 和 Lasher^[11]在研究单轴向列相时, 采用了这样的模型, 假设在立方体系中相邻的 2 个格点 (i 和 j) 之间的相互作用能为

$$U_{ij} = - \epsilon P_2(\cos\beta_{ij}) = - \epsilon P_2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j), \tag{1}$$

其中 ϵ 为相互作用强度系数, $\mathbf{u}_i(\mathbf{u}_j)$ 为格点 $i(j)$ 上的分子棒长方向上的单位矢量, β_{ij} 为 2 分子对称轴之间的夹角, $P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}$ 为二阶勒让德多项式. 随着温度升高, 此液晶系统经历从有序态(单轴向列相)到无序态(各向同性相)的一级相变过程, 因而成为获得双轴相的一个原始模型. 将 Lebwohl-Lasher 相互作用能应用于 Y 形分子, 则最近邻分子 i 和 j 之间的相互作用能为分子 i 的 3 根棒分别与分子 j 的 3 根棒之间相互作用能的叠加. 我们假设分子 i 只与最近邻的 6 个分子之间有相互作用, 那么最近邻的 2 个分子之间的相互作用能可写为:

$$U_{ij} = - \sum_{\alpha_i \beta_j} \epsilon_{\alpha_i \beta_j} P_2(\cos\theta_{\alpha_i \beta_j}). \tag{2}$$

其中 $\alpha_i = A, B, C$, $\beta_j = A, B, C$ 分别是 i 和 j 分子的 3 根棒, 相互作用强度系数 $\epsilon_{\alpha\beta} = \kappa\alpha\beta$ 正比于棒长的乘积, 这里 $\alpha, \beta = a, b, c$. 假设分子间的相互作用只与相对取向有关, 与相对位置无关. 本文采取周期性边界条件.

为了能详细描述 Y 形液晶分子的相变, 我们采用序参数矩阵定义^[12]

$$S_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{1}{2} \langle 3l_{\alpha i} l_{\beta j} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \rangle, \tag{3}$$

其中 $i, j = e_1, e_2, e_3$ 代表实验室坐标轴, $\alpha, \beta = A, B, C$ 表示分子的 3 根棒, $l_{\alpha i}$ 表示 α 棒沿坐标轴 i 的投影

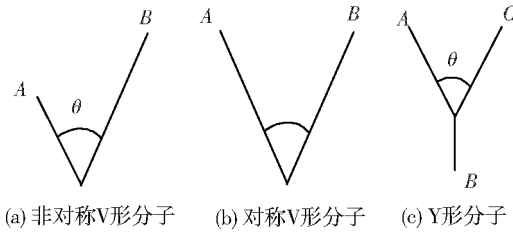


图 2 V 形和 Y 形分子结构示意图

Fig.2 Schematic diagrams of a V-shaped and a Y-shaped molecule

或方向余弦, δ_{ij} 是 Kronecker函数, 尖括号 $\langle \rangle$ 表示统计平均

由于 A, B, C 3根棒并不相互垂直, 为了方便计算, 我们建立如图 3所示的固定在分子上的分子坐标系 $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$, 设沿 3根棒方向的单位矢量为 $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ 则

$$\begin{aligned}\hat{a} &= \sin\frac{\theta}{2}\hat{e}_x + \cos\frac{\theta}{2}\hat{e}_z, \\ \hat{b} &= -\hat{e}_z, \\ \hat{c} &= -\sin\frac{\theta}{2}\hat{e}_x + \cos\frac{\theta}{2}\hat{e}_z,\end{aligned}\tag{4}$$

假设 (α, β, γ) 为 $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ 在实验室坐标系 $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$ 中的欧拉角, 则 $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ 可被表为

$$\begin{pmatrix} \hat{e}_x \\ \hat{e}_y \\ \hat{e}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\gamma\cos\beta\cos\alpha - \sin\gamma\sin\alpha & \cos\gamma\cos\beta\sin\alpha + \sin\gamma\cos\alpha & -\cos\gamma\sin\beta \\ -\sin\gamma\cos\beta\cos\alpha - \cos\gamma\sin\alpha & -\sin\gamma\cos\beta\sin\alpha + \cos\gamma\cos\alpha & \sin\gamma\sin\beta \\ \sin\beta\cos\alpha & \sin\beta\sin\alpha & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{e}_1 \\ \hat{e}_2 \\ \hat{e}_3 \end{pmatrix}.\tag{5}$$

将式 (5) 代入式 (3), 这样就可以计算 3根主轴的序参数矩阵

$$Q_{\alpha\alpha}^{ij} = \frac{1}{2} \langle 3l_{\alpha i} l_{\alpha j} - \delta_{ij} \rangle,\tag{6}$$

其中 $\alpha = e_x, e_y, e_z, i, j = e_1, e_2, e_3$.

在模拟的过程中, 由于每个分子的取向是随机的, 所以双轴相时的指向矢也是自发取向, 因此, 在计算出序参数矩阵之后还要将其对角化. 对角化矩阵的特征向量可以给出指向矢的方向和特征值.

依照序参数矩阵的定义, $Q_{\alpha\alpha}^{ii} (\alpha = e_x, e_y, e_z, i = 1, 2, 3)$ 表示轴 α 沿 e_i 方向的有序程度. 如果 $Q_{\alpha\alpha}^{11} \neq Q_{\alpha\alpha}^{22} \neq Q_{\alpha\alpha}^{33}$, 系统处于双轴相; 而当任意两个矩阵元相等时, 系统处于单轴相; 否则, 也就是 $Q_{\alpha\alpha}^{11} = Q_{\alpha\alpha}^{22} = Q_{\alpha\alpha}^{33} = 0$ 系统处于各向同性相.

模拟的过程如下: 考虑由 N 个液晶分子组成的系统, 开始时每个分子取向都是随机选择的. 任选一个分子将其取向随机变化到另一个取向, 前后 2个随机分子取向间的能量差 $\Delta V = V_2 - V_1$, 应用 Metropolis 准则决定是否保留新的取向. 如果 $\Delta V < 0$ 则保留新的取向, 否则由跃迁几率 $\rho = \exp\left[-\frac{\Delta V}{k_B T}\right]$ 与一介于 0 到 1 之间随机数的差决定. k_B 为玻尔兹曼常数. 依次对所有分子重复上述步骤为一个循环, 当循环次数 N_1 足够大时, 系统达到热平衡. 接着, 再做 N_2 个循环, 将序参数矩阵对角化并对特征值进行统计平均, 这样就可以得到某一温度下热平衡状态的序参数. 改变温度并重复以上步骤, 获得序参数与温度的关系, 可分析系统相变行为.

在 Monte Carlo模拟过程中, 我们首先采用 $10 \times 10 \times 10$ 的简单立方格子, 先从略高一点的温度 (每个温度做 5 000 次循环) 逐步下降到初始温度来预热系统. 从初始温度开始, 每个温度先进行 20 000 ~ 30 000 的循环 (每个循环走了 N 步) 使系统达到热平衡, 然后再运行 8 000 个循环对序参数进行统计平均计算.

2 结果与分析

图 4显示当夹角 $\theta = 50^\circ, 60^\circ, 110^\circ, 140^\circ$ 时, 序参数矩阵 $Q_{\alpha\alpha} (\alpha = e_x, e_y, e_z$ 为固定在分子上的 3个相互垂直的对称轴) 的对角元素随温度的变化. 这里 A, B, C 3根棒的棒长分别设为 $a = 1.0, b = 0.5, c = 1.0$

从图 4(a) (图 4(b) 的情形与之相似) 可以看出: 在高温范围 ($T > T_{N1} = 5.55$), 序参数矩阵 $Q_{\alpha\alpha}^{ii} = 0$ 系统处于各向同性相. 这里温度的单位是 Ka^2/k_B , k_B 是玻耳兹曼常数. 随着温度的下降, 当 $T_{N1} < T < T_{N2}$ 时, $Q_{\alpha\alpha}^{11} = Q_{\alpha\alpha}^{22} = -\frac{1}{2}Q_{\alpha\alpha}^{33} (\alpha = e_x, e_y, e_z)$, 系统进入单轴相. 注意到, 在这个阶段 $Q_{zz}^{33} > 0$ 且 $Q_{xx}^{33} < 0, Q_{yy}^{33} < 0$ 表示分子主轴 e_z 趋向于沿 e_3 方向, 而 e_x 和 e_y 则是随机的沿 e_1, e_2 方向, 处于正单轴相 N^+ . 这里分子夹角 $\theta = 50^\circ$ 比较小, 分子类似棒状分子. 当温度继续降低 ($T < T_{N2} = 0.25$), Q_{xx}^{33} 仍是负的, 但 $Q_{xx}^{11} < Q_{xx}^{22}$, 分子轴 e_x 趋向于沿 e_2 方向, 相对的, 由于 e_z 垂直于 e_x , 所以 e_y 趋向于沿 e_1 方向 ($Q_{yy}^{11} > Q_{yy}^{22}$). 系统进入双轴相,

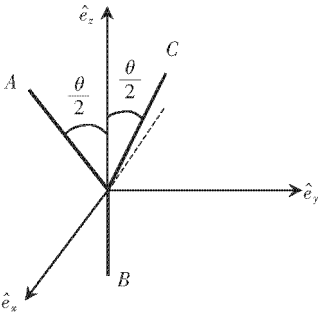


图 3 固定在分子上的分子坐标系
Fig.3 A schematic diagram of molecular coordinate system fixed on molecule

e_3 为主优先取向, e_2 为次优先取向. 当温度接近零度时, Q_{xx}^{11} 和 Q_{xx}^{33} 趋于相等但为负数 ($Q_{xx}^{11} = Q_{xx}^{33} < 0$, $Q_{xx}^{22} > 0$), 表示主轴 e_x 趋向于沿 e_2 方向, 如图 5 所示

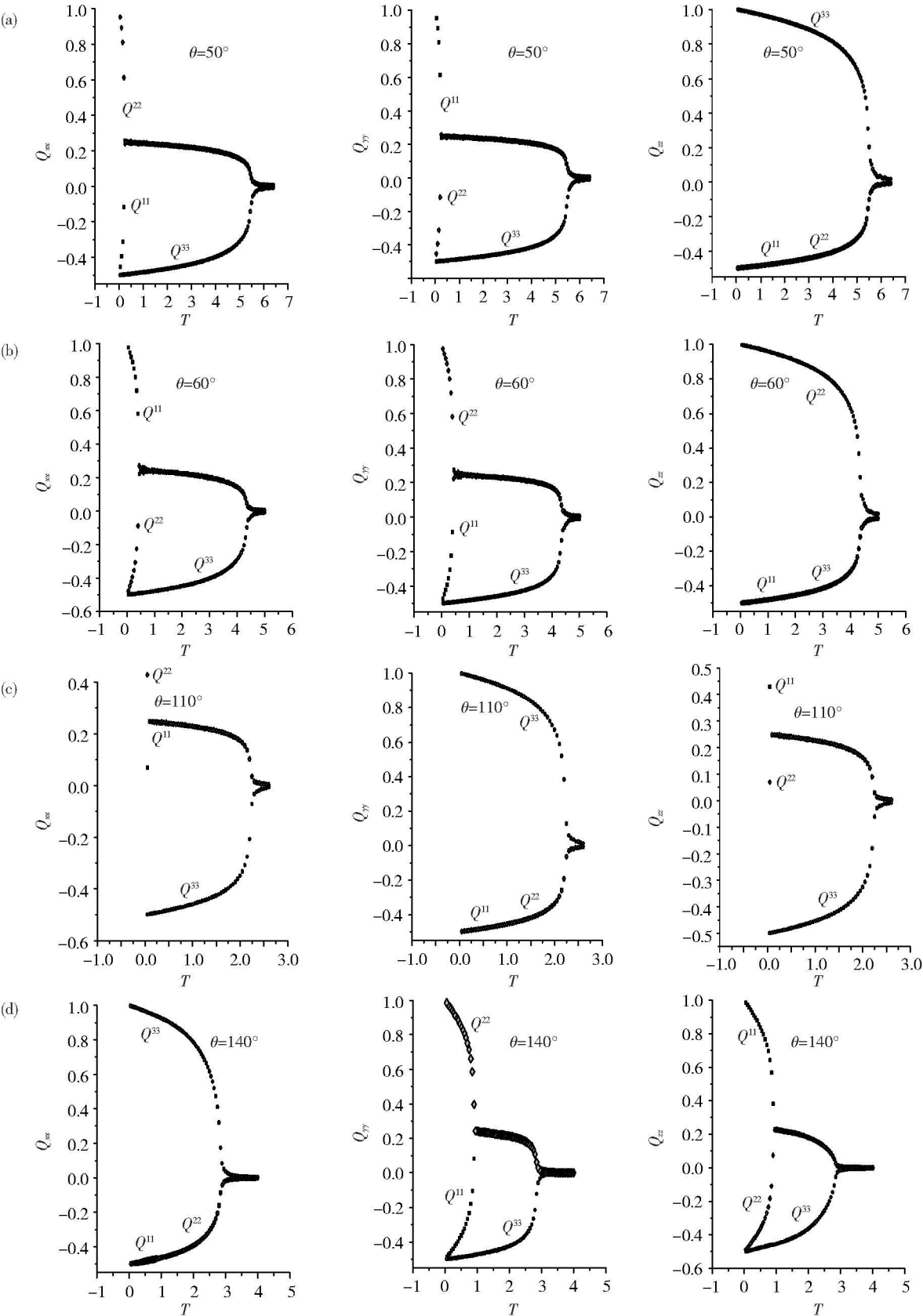


图 4 当 $\theta = 50^\circ, 60^\circ, 110^\circ, 140^\circ$ 时, 序参数矩阵与温度的关系. 这里黑色点表示 Q^{11} , 浅灰色点表示 Q^{22} , 深灰色点表示 Q^{33}

Fig 4 Order parameter matrix elements versus temperature, when $\theta = 50^\circ, 60^\circ, 110^\circ, 140^\circ$. Here black points represents Q^{11} ; light grey represents Q^{22} ; dark grey represents Q^{33}

图 4(c) 给出了 $\theta = 110^\circ$ 时序参数矩阵随温度变化的情况. 在高温范围 ($T > T_{N1} = 2.25$), $Q_{\alpha\alpha}^{ii} = 0$ 系统处于各向同性相. 当温度降低到 $T_{BN} < T < T_{N1}$ 时, $Q_{\alpha\alpha}^{11} = Q_{\alpha\alpha}^{22} = -\frac{1}{2}Q_{\alpha\alpha}^{33}$ ($\alpha = e_x, e_y, e_z$) 其中 $Q_{yy}^{33} > 0, Q_{xx}^{33} < 0, Q_{zz}^{33} < 0$ 分子平面的法线沿 e_3 优先取向, 系统处于负单轴相. 温度降低, $Q_{xx}^{11} < Q_{xx}^{22}$, 对称轴 e 趋向于沿 e_2 方向, 系统进入双轴相, e_3 为主优先取向, e_2 为次优先取向.

从图 4 可以看出, 对于有不同夹角的分子来说, 有 2 个相变温度 T_{N1} 和 T_{BN} , 分别对应从各向同性相到单轴相, 单轴向列相到双轴相的转变. 对于类似棒状的分子 ($\theta = 50^\circ$), 相变温度 T_{BN} 非常小, $T_{BN} = 0.25$ (相对于 $T_{N1} = 5.55$). 为了在较高温度获得双轴相, 我们增大分子的双轴程度, 即让 $\theta = 60^\circ$. 从图 4(b) 可以看出, 相应的相变温度 $T_{BN} = 0.45$ 高于之前 ($T_{BN} = 0.25$), 虽然 $T_{N1} = 4.35$ 与之前 ($T_{N1} = 5.55$) 相比略小. 当 $\theta = 140^\circ$ 时, T_{BN} 增大到 0.95. 如果再进一步增大分子的双轴性, 相变温度 T_{BN} 也会随之升高. 可是, 模拟结果发现分子的双轴性并不只是单纯依赖夹角 θ 当夹角 θ 增大到一定数值以后, 分子的双轴性反而降低, 相变温度 T_{BN} 也会随之降低. 因此, 存在一个双轴性最高的理想分子结构, 这种结构的相变温度 T_{BN} 也是最高的. 平均场理论和模拟理论所得的 Landau 点 (系统从各向同性相直接进入双轴相) 即具有这样的性质.

通过模拟计算, 我们可以画出系统在分子夹角与温度平面内的相图, 并由此得到不同角度时系统的 2 个相变温度 T_{N1} 和 T_{NB} . 如图 6 其中 I 是指各向同性相, N^+ 是指正单轴相, N^- 是指负单轴相, B 是指双轴相.

当夹角角度为 0 时, 分子可认为是棒状分子, 当温度降低时, 系统从各向同性相转变为正单轴相. 随着角度 θ 增大, 双轴相出现, 我们观察到相变温度 T_{BN+} 随着 θ 的增大而升高, 同时 T_{N+1} 降低. 当 $\theta = 81^\circ$ 时, 第一个 Landau 点出现, 在这点系统从各向同性相直接进入双轴相. 当夹角角度增大, 相变温度 T_{BN} 降低直到 $\theta = 100^\circ$ 时达到最低. 当 $81^\circ < \theta < 131^\circ$, 随着温度的降低, 系统先从各向同性相进入负单轴相, 再由负单轴相进入双轴相. $\theta = 131^\circ$ 时, 第二个 Landau 点出现, 此时 T_{BN+} 达到最大值. 继续增加 θ 值, 随着温度的降低, 系统从各向同性相进入正单轴相, 再由正单轴相进入双轴相.

我们可以将 Monte Carlo 模拟的结果与通过平均场近似的计算结果相比较. 当 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 和 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 时, 通过推导, 我们分别得到 2 个分子结构参数

$$\lambda_1 = \frac{1 - \cos\theta}{1 + 3\cos\theta + 2r}, \quad \lambda_2 = \frac{\cos\theta + 1 + r}{1 - 3\cos\theta - r}; \tag{7}$$

令 $\lambda_1, \lambda_2 = \frac{1}{3}$, 并选择 $r = 0.5$, 我们可以得到 2 个 Landau 点的角度 $\theta_{L1} = 80.41^\circ$ 和 $\theta_{L2} = 131.81^\circ$, 这 2 个角度和 Monte Carlo 模拟结果一致.

如果我们将实验^[4]使用的分子的角度 $\theta \approx 140^\circ$ 代入式 (7), 得到 $r = 0.648$ 再一次利用 Monte Carlo 模拟方法, 得到 $r = 0.648$ 时的相图, 如图 7 这里 Landau 点为 $\theta = 83^\circ, 140^\circ$

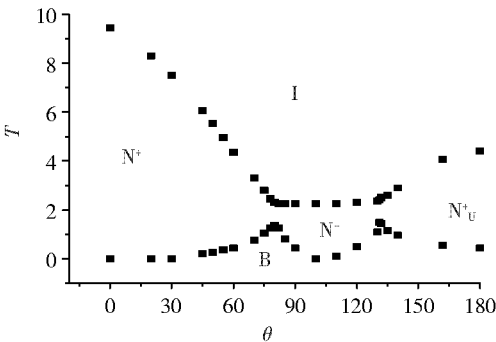


图 6 Y 形分子夹角与温度关系的相图, 这里 $r=0.5$

Fig.6 The phase diagram for Y-shaped molecules in the plane of interarm angle θ and temperature. Here $r=0.5$

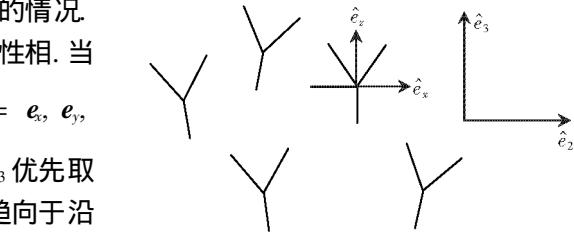


图 5 分子取向在实验室坐标系示意图
Fig.5 A schematic alignment of molecular symmetry axes in the laboratory system

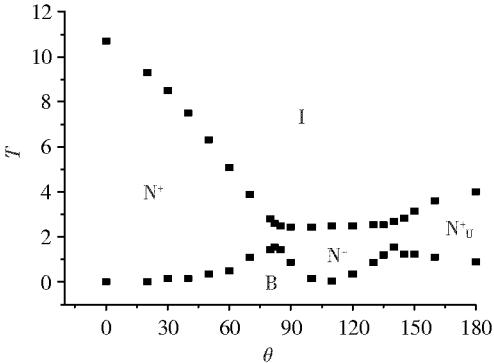


图 7 $r=0.648$ 时 Y 形分子相图

Fig.7 The phase diagram for Y-shaped molecules with $r=0.648$

3 结论

本文利用 Monte Carlo 模拟研究 Y 形液晶分子的相变, 得到向列相液晶从各向同性相至单轴向列相、单轴向列相至双轴向列相的相变, 并画出分子夹角角度与温度之间关系的相图. 结果表明双轴相的产生依赖于分子的双轴性, 当分子的双轴性低时, 系统可能处于正的或负的单轴相 (取决于分子是棒状还是盘状); 当分子双轴相增加, 系统可能进入双轴相. 通过 Monte Carlo 模拟得到 Landau 点温度与分子结构的关系, 并将结果与通过平均场近似得到的结果相比较. 选择分子结构为 $r = 0.648$ 时, 可得 Landau 点为 $\theta = 83^\circ$ 和 $\theta = 140^\circ$, 后一个角度正好与实验分子^[4]相同. 由此可见 Y 形液晶分子模型是产生双轴向列相液晶的较佳分子构型, 更适于研究液晶分子的相变行为.

[参考文献]

- [1] Freiser M J. Ordered states of a nematic liquid[J]. Phys Rev Lett 1970 24(19): 1 041-1 043.
- [2] Yu L J, Saupe A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium Laurate-1-Decanol water mixtures[J]. Phys Rev Lett 1980 45(12): 1 000-1 003.
- [3] Allen R. Phase transitions in a fluid of biaxial particles[J]. Phys Rev Lett 1973 30(17): 778-781.
- [4] Acharya B R, Prinak A, Kumar S. Biaxial nematic phase in Bent-Core thermotropic mesogens[J]. Phys Rev Lett 2004 92(14): 145506 1-4.
- [5] Merkel K, Kocot A, Vij JK, et al. Thermotropic biaxial nematic phase in liquid crystalline organo-siloxane tetrapodes[J]. Phys Rev Lett 2004 93(23): 237801 1-4.
- [6] Prasad V, Kang S W, Suresh K A, et al. Thermotropic uniaxial and biaxial nematic and Smectic phases in bent-core mesogens[J]. J Am Chem Soc 2005, 127(17): 17 224-17 227.
- [7] 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.
- [8] Figueirinhas J L, Cruz C, Filip D, et al. Deuterium NMR investigation of the biaxial nematic phase in an organosiloxane tetrapode[J]. Phys Rev Lett 2005, 94(10): 107802 1-4.
- [9] Bates M A, Luckhurst G R. Biaxial nematic phases and V-shaped molecule: a Monte Carlo simulation study[J]. Phys Rev E 2005, 72(5): 051702 1-4.
- [10] 刘红, 王慧. 双轴性向列相液晶的相变理论[J]. 物理学报, 2005, 54(3): 1 306-1 312.
- [11] Lebwohl P A, Lasher G. Nematic liquid crystal order——A Monte Carlo calculation[J]. Phys Rev A, 1972, 6(1): 426-428.
- [12] de Gennes P G. The Physics of Liquid Crystals[M]. Oxford: Oxford University Press, 1974.

[责任编辑: 顾晓天]