

十字形液晶分子系统各向同性相至双轴向列相的相变

王焕景, 刘 红

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210046)

[摘要] 本文考虑十字形液晶分子组成的系统, 假设分子间相互作用为棒与棒相互作用的叠加, 且相互作用强度系数彼此独立. 利用平均场理论, 得到系统在温度和分子结构参数平面内的 3 类相图: 第一类相图中只有一个直接由各向同性相进入双轴相的 Landau 点, 相变为二级相变. 第二类相图中 Landau 点扩展为 Landau 曲线, 为一级相变. 第三类相图中, Landau 点同样扩展为 Landau 曲线, 但范围缩小. 上述 3 类相图表明, 相变类型, Landau 曲线的出现与分子间相互作用强度系数的选取有关.

[关键词] 双轴向列相液晶, 相变, 分子相互作用

[中图分类号] O753.2 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)02-0039-06

Phase Transitions From Isotropic to Biaxial Phase of Cross-Like Nematic Liquid Crystal Molecules

Wang Huanjing Liu Hong

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract A system composed of cross-like nematic liquid crystal molecules is considered. Suppose the molecular interaction is the superposition of interactions among molecular rods, and the strengths of interactions are independent. Within the mean field theory, three types of phase diagrams in the plane of temperature and the molecular structure parameters are obtained. In the first type of phase diagram, there appears only one Landau point at which system enters directly from isotropic to biaxial phase by second order phase transition. In the second type, Landau point becomes a Landau curve where system enters from isotropic to biaxial phase by first order phase transition. In the third type, the Landau curve still exists but within a smaller range. The above phase diagrams show that the types of phase transitions and occurrence of Landau curve depend on the values of molecular interaction strengths.

Key words biaxial nematic liquid crystal, phase transition, molecular interaction

在 1980 年, Yu 和 Saupé 在溶致液晶中测得双轴向列相^[1], 此后人们一直在寻找热致小分子双轴向列相液晶. 尽管有些文献报道发现热致双轴向列相液晶, 但均未得到一致确认. 近 10 年来, 人们运用不同的方法, 在两种典型的液晶系统 (V 形, 四足形) 中发现双轴向列相. 文献 [2, 3] 分别采用 X 射线衍射、氘核磁共振在对称 V 型 (或回力棒型) 分子构成的热致液晶中测出双轴相. 文献 [4] 亦在四足形液晶分子系统中测出双轴相. 文献 [5] 利用 Landau 理论, 得到液晶系统的相变. 其相图由两组曲线组成, 一组为由各向同性相进入正负单轴向列相的一级相变, 另一组为由正、负单轴相进入双轴相的二级相变. 两组曲线的交点为 Landau 点, 在此处系统直接由各向同性相进入双轴相. 对于非轴对称液晶分子系统, 文献 [6] 将其抽象为 3 根互相垂直的分子长棒. 假设分子间的相互作用为棒与棒相互作用的叠加, 其相互作用系数正比于棒长的乘积. 运用平均场理论, 得到系统的相变, 其相图与文献 [5] 相似. 文献 [7, 8] 分别用 Monte Carlo 模拟不同形状分子如 V 形、Y 形分子的相变, 所得相图依然与前相似. 为获得最优分子模型, 使系统直接由各向同性相进入双轴相的范围扩大, 文献 [9] 考虑矩形板状分子构成的系统. 文献假设在分子的 3 个互

收稿日期: 2010-09-01

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 (相变和弹性理论). E-mail: liuhong@njnu.edu.cn

相垂直的主轴中, 较长主轴与另外 2 个较短主轴之间无相互作用, 而 2 较短主轴间相互作用使其趋于彼此垂直. 所得相图与前不同, Landau 点扩展为 Landau 曲线, 系统经此曲线直接由各向同性相经一级相变进入双轴相. 分析表明, 文献 [9] 之所以能够得到扩大的 Landau 曲线, 即系统可以在较大分子参数变化范围内由各向同性相直接进入双轴相, 主要原因可能是由于作者假定的分子相互作用系数的彼此独立性. 为验证此猜想, 并研究相互作用系数的彼此独立性对相变的影响, 我们将原有的 3 根垂直棒分子模型简化为十字形液晶分子, 而分子间相互作用能形式采用文献 [6], 但假设分子棒间的相互作用强度彼此独立. 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, 对分子两棒序参数所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相图. 结果表明, 仅假设分子相互作用系数的独立性, 即可得到与文献 [9] 一样的相图, 在此相图中存在一 Landau 曲线. 改变相互作用系数, 可得到不同类型的相图, 以及 Landau 曲线.

1 理论计算

考虑 2 个十字形的液晶分子 (如图 1 所示), 它们之间的相互作用为

$$V_{12} = V_{l_1 l_2} + V_{l_1 m_2} + V_{m_1 l_2} + V_{m_1 m_2} \quad (1)$$

其中

$$V_{i j_2} = -\frac{a_{ij}}{N} \left[\frac{3}{2} (\hat{i}_1 \cdot \hat{j}_2)^2 - \frac{1}{2} \right]. \quad (i, j = l, m) \quad (2)$$

而系数 a_{ij} 彼此独立, N 为系统分子总数. 在 (2) 式中对 2 分子的取向求平均, 得到

$$\langle V_{ij_2} \rangle_2 = -\frac{a_{ij}}{N} \left[\left(\frac{3}{2} \langle l_k^2 \rangle - \frac{1}{2} \right) \langle \frac{3}{2} j_k^2 - \frac{1}{2} \rangle_2 + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (\langle l_{ix}^2 \rangle - \langle l_{iy}^2 \rangle) \langle \frac{3}{2} (j_{2x}^2 - j_{2y}^2) \rangle_2 \right]. \quad (3)$$

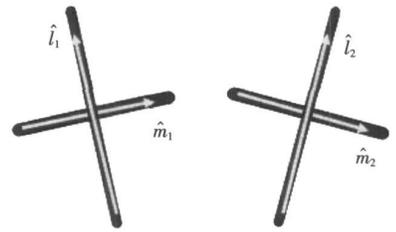


图 1 十字形液晶分子示意图, 其中 \hat{l}, \hat{m} 分别为沿两垂直棒的单位矢量

Fig 1 Schematic diagram of cross-like liquid crystal molecule. Here unit vectors \hat{l}, \hat{m} are along two perpendicular rods respectively

假设液晶分子系统由 N 个分子组成, 第 i 个分子在其他分子产生的平均场中的能量为

$$V_i = N \langle V_{ij} \rangle_p \quad (4)$$

略去下标 2 定义序参数

$$S_l \equiv \langle \frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \rangle, \quad P_l \equiv \langle \frac{3}{2} (l_x^2 - l_y^2) \rangle,$$

$$S_m \equiv \langle \frac{3}{2} m_z^2 - \frac{1}{2} \rangle, \quad P_m \equiv \langle \frac{3}{2} (m_x^2 - m_y^2) \rangle,$$

其中 S_l, S_m 分别表示 l, m 棒沿 z 轴的取向有序度, P_l, P_m 分别表示 l, m 棒沿 x, y 轴有序度的差. 将其代入 (4) 式, 得到

$$V_i = - \left[a_{ll} \left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) S_l + a_{ll} \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} a_{ll} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) P_l + a_{mm} \left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) S_m + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} a_{mm} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) P_m + a_{lm} \left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) S_m + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} a_{lm} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) P_m + a_{ml} \left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) S_l + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} a_{ml} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) P_l \right]. \quad (5)$$

第 i 个分子的取向几率分布函数为

$$f(\Omega_i) = A \exp \left[-\frac{V_i(\Omega_i)}{k_B T} \right]. \quad (6)$$

其中 $A = \frac{1}{\int \exp \left[-\frac{V_i(\Omega_i)}{k_B T} \right] d\Omega} = \frac{1}{Z}$ 为归一化常数, Z 为配分函数.

设系统的内能为 U , 则

$$U \approx \frac{N^2}{2} \langle V_{12} \rangle_{12} = \frac{N}{2} \langle V_i \rangle_i \quad (7)$$

系统的熵为 S ,

$$S = - k_B \int w(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) w(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) d\Omega_1 d\Omega_2 \dots d\Omega_N,$$

其中 $w = w(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N)$ 为分子 1, 2, ..., N 分子取向几率分布函数, $w d\Omega_1 d\Omega_2 \dots d\Omega_N$ 是分子 1, 2, ..., N 分别在立体角 $d\Omega_1 d\Omega_2 \dots d\Omega_N$ 内的几率. 将其化简可得

$$S = - k_B N \int f(\Omega_1) \ln f(\Omega_1) d\Omega_1 \quad (8)$$

系统的自由能为

$$F = U - TS \quad (9)$$

将 (7)、(8) 式代入 (9) 式, 利用对称性 $a_{mn} = a_{mb}$ 令 $\frac{1}{t} = \frac{a_{mm}}{k_B T}$, $r = \frac{a_{ll}}{a_{mm}}$, $k = \frac{a_{ln}}{a_{mm}}$, $f \equiv \frac{F}{a_{mm} N}$ 得系统的无量纲自由能为

$$f = \frac{1}{2} \left[r^2 S_l^2 + \frac{1}{3} r^2 P_l^2 + S_m^2 + \frac{1}{3} P_m^2 + 2k S_l S_m + \frac{1}{3} \cdot 2k P_l P_m \right] - t \ln Z \quad (10)$$

这里 f 是关于 S_l, P_l, S_m, P_m 的函数. 当系统处于平衡态时, 自由能有最小值. 由 $\frac{\partial f}{\partial S_l} = 0, \frac{\partial f}{\partial P_l} = 0, \frac{\partial f}{\partial S_m} = 0, \frac{\partial f}{\partial P_m} = 0$ 求出系统自由能为极值时的序参数, 从而得到序参数自洽方程

$$\begin{cases} S_l = \int f(\Omega) \left[\frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \right] d\Omega \\ P_l = \int f(\Omega) \frac{3}{2} (l_x^2 - l_y^2) d\Omega \\ S_m = \int f(\Omega) \left[\frac{3}{2} m_z^2 - \frac{1}{2} \right] d\Omega \\ P_m = \int f(\Omega) \frac{3}{2} (m_x^2 - m_y^2) d\Omega \end{cases} \quad (11)$$

由于上式无解析解, 对此方程组进行数值求解, 可以得到平衡态下的序参数与温度、分子结构的关系. 再得到系统在温度和分子结构参数平面内的相图.

2 数值结果与讨论

(1) 本文假设相互作用系数彼此独立, 为简单起见, 假设只存在长棒与长棒 (l 与 l), 短棒与短棒 (m 与 m) 之间的相互作用, 无分子长棒和短棒之间的相互作用, 即 $k = 0$. 经计算得到此相互作用条件下的相图如图 2 所示.

在图 2 中横坐标 r 为分子结构参数, 纵坐标 t 为约化温度. 实线为一级相变, 虚线为二级相变 (下同). 当 $r < 1$ 时, 降低系统的温度, 系统先由各向同性相经过一级相变进入单轴相, 再由单轴相经过二级相变进入双轴相. 当 $r = 1$ 时, 降低系统温度, 系统直接由各向同性相经过二级相变进入到双轴向列相. 此点称为 Landau 点.

图 3 给出当 $r = 0.5, k = 0$ 时序参数 ($q_{ix} = -\frac{1}{2}(s_i - p_i), q_{iy} = -\frac{1}{2}(s_i + p_i), q_{iz} = s_i$ 其中 $i = l, m, n$) 随温度的变化. 随着温度的降低, 系统从各向同性相经过一级相变进入单轴相向列相 (序参数有一跃变). 由于 m 棒间的相互作用较 l 间的强, m 棒沿 x 轴优先排列

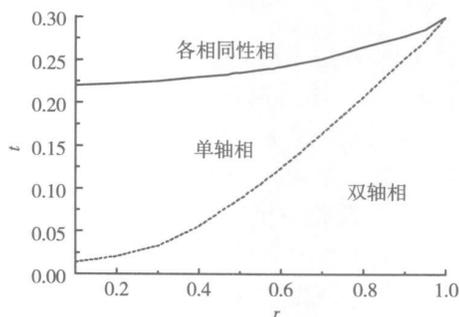


图 2 系统在相互作用参数 r , 温度 t 平面内的相图, 这里 $k=0$

Fig.2 Phase diagram in the plane of molecular interaction parameter r and temperature t . Here $k=0$

$q_{mxx} > 0$ 而 l 棒在垂直于 x 轴的平面内无规则排列 $q_{lxx} < 0$ 随着温度的降低, l 棒间的相互作用增强, 彼此趋向于平行排列(如沿 y 轴), 因此 $q_{byy} > q_{lzz}$.

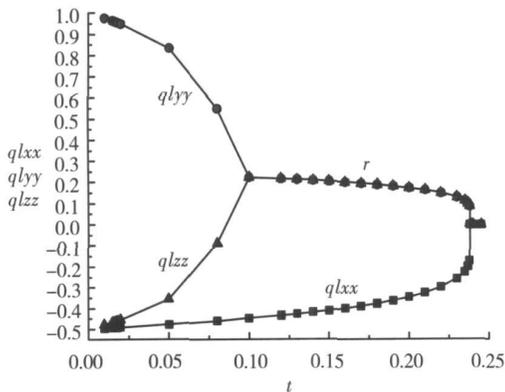


图 3-a $r=0.5, k=0$ 时 l 棒序参数矩阵元随温度的变化
Fig.3-a Curve of order parameters of l rod versus temperature. Here $r=0.5, k=0$

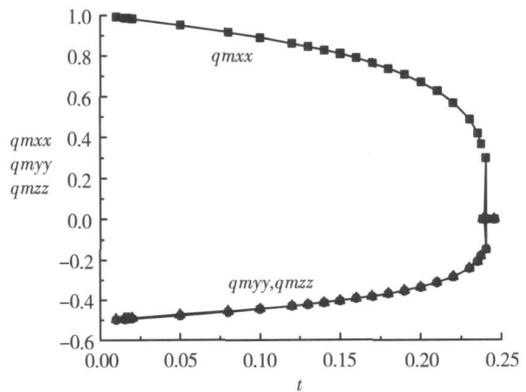


图 3-b $r=0.5, k=0$ 时 m 棒序参数矩阵元随温度的变化
Fig.3-b Curve of order parameters of m rod versus temperature. Here $r=0.5, k=0$

图 4给出当 $r = 1, k = 0$ 时序参数随着温度的变化. 随着温度的降低, 系统从各向同性相经过二级相变进入双轴相向列相 ($q_{by} \approx q_{lzz}, q_{mxx} \approx q_{mzz}, q_{lxx} > 0, q_{myy} > 0$). 这对应 l 棒沿 x, m 棒沿 y 平行排列, 这时系统有 2个优先取向, 为双轴相.

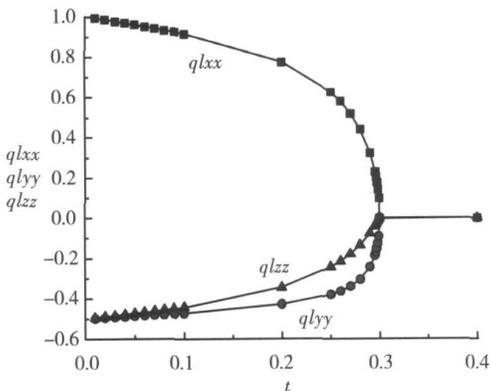


图 4-a $r=1, k=0$ 时 l 棒序参数矩阵元随温度的变化
Fig.4-a Curve of order parameters of l rod versus temperature. Here $r=1, k=0$

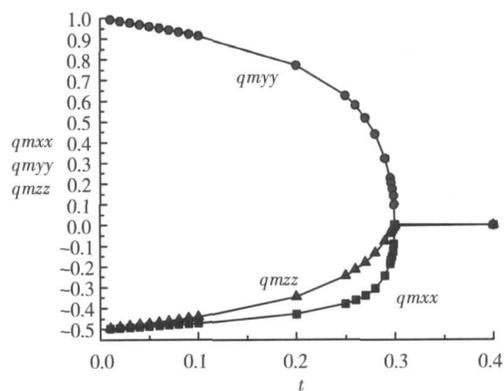


图 4-b $r=1, k=0$ 时 m 棒的序参数矩阵元随温度的变化
Fig.4-b Curve of order parameters of m rod versus temperature. Here $r=1, k=0$

(2) 考虑系统存在分子长棒和短棒之间的相互作用, 即 $k = 0.4$ 此时相图为图 5

在图 5中, 点 $r_c = 0.82, t_c = 0.169$ 为一级相变和二级相变的临界点, 点 $r_t = 0.85, t_t = 0.174$ 为三相点. 当 $0 < r < r_c$ 时, 降低系统温度, 系统由各向同性相经过一级相变进入到单轴向列相, 再由单轴向列相经过二级相变进入到双轴向列相. 当 $r_c < r < r_t$ 时, 降低系统温度, 系统由各向同性相经过一级相变进入到单轴向列相, 再由单轴向列相经过一级相变进入到双轴向列相. 当 $r_t < r < 1$ 时, 系统直接由各向同性相经一级相变进入到双轴向列相. 值得指出, 这一相图存在一扩大的 Landau点(称为 Landau曲线), 和一级相变过渡到二级相变的临界点 ($r_c = 0.82, t_c = 0.169$), 此结果与文献 [9] 所得一致.

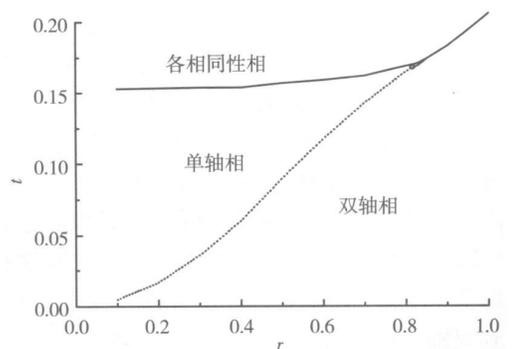


图 5 系统在相互作用参数 r , 温度 t 平面内的相图, 这里 $k=0.4$

Fig.5 Phase diagram in the plane of molecular interaction parameter r , temperature t . Here $k=0.4$

图 6给出系统在 $r = 1, k = 0.4$ 时序参数随着温度的变化. 随着温度的降低, 系统从各向同性相经过

一级相变进入双轴向列相 ($q_{by} \approx q_{lz}, q_{nxx} \approx q_{mzz}, q_{lx} > 0, q_{yy} > 0$). 这对应 l 棒沿 x , m 棒沿 y 平行排列, 这时系统有 2 个优先取向, 为双轴相.

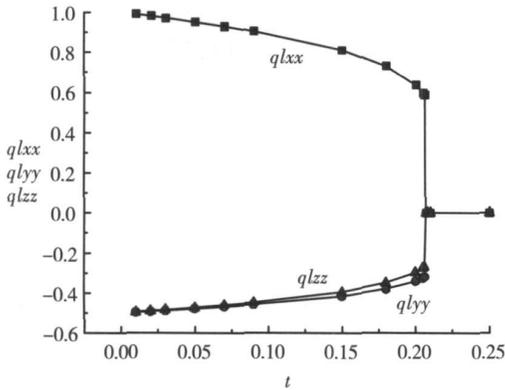


图 6-a $r=1, k=0.4$ 时 l 棒序参数矩阵元随温度的变化
Fig.6-a Curve of order parameters of l rod versus temperature. Here $r=1, k=0.4$

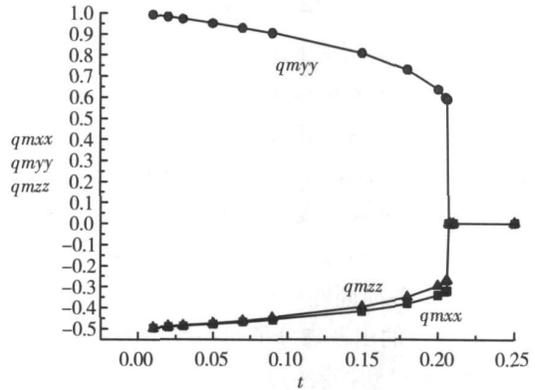


图 6-b $r=1, k=0.4$ 时 m 棒的序参数矩阵元随温度的变化
Fig.6-b Curve of order parameters of m rod versus temperature. Here $r=1, k=0.4$

(3) 增强分子长棒和短棒之间的相互作用, 即 $k = 0.6$ 此时相图为图 7

由图 7 可以知道, 在 $0 < r < 0.50$ 区间内, 降低系统温度, 系统由各向同性相经过一级相变进入到单轴向列相, 无双轴相. 在 $0.50 < r < 0.95$ 区间内, 降低系统温度, 系统由各向同性相经过一级相变进入到单轴向列相, 再由单轴向列相经过二级相变进入到双轴向列相. 当 $0.95 < r < 1$ 时, 系统直接由各向同性相经一级相变进入到双轴向列相. 与图 5 相比, 增强分子长棒和短棒之间的相互作用, 即增加 k 的值, 使 Landau 曲线范围缩小.

(4) 取分子长棒和短棒之间的相互作用强度 $k = -0.1$ 此时 l_1 与 m_2, m_1 与 l_2 趋于垂直排列, 系统的相图为图 8

图 8 与图 2 相比, 相变类型相同, 只是系统进入单轴相和双轴相的温度提高了, 这是因为 l, m 彼此趋于相互垂直, 而 l 棒趋于彼此平行, m 亦趋于彼此平行排列. 因此当 $k = -0.1$ 时比 $k = 0$ 时, 系统更容易进入单轴相和双轴向列相.

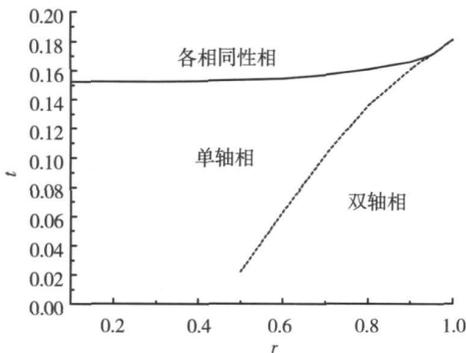


图 7 系统在相互作用参数 r , 温度 t 平面内的相图, 这里 $k=0.6$

Fig.7 Phase diagram in the plane of molecular interaction parameter r , temperature t . Here $k=0.6$

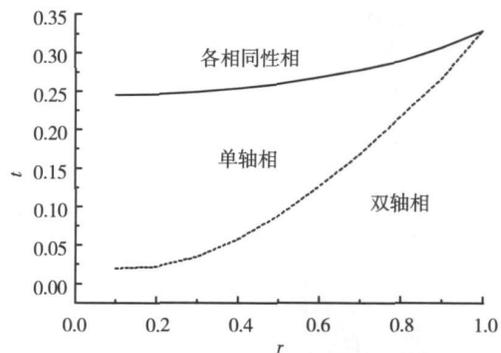


图 8 系统在相互作用参数 r , 温度 t 平面内的相图, 这里 $k=-0.1$

Fig.8 Phase diagram in the plane of molecular interaction parameter r , temperature t . Here $k=-0.1$

3 小结

本文考虑十字形液晶分子组成的系统, 分子间相互作用为棒与棒相互作用的叠加. 假设相互作用强度系数彼此独立, 利用平均场近似得到序参数的自洽方程, 对自洽方程进行数值求解, 得到系统在平衡态下序参数随温度、分子结构参数的变化, 以及系统在温度和分子结构参数平面内的相图. 相图分为三类: 第一类相图 (如 $k = -0.1$ 和 $k = 0$) 中只有一个 Landau 点 (出现在两棒长相等处, 即 $r = 1$), 在此点, 系统由

各向同性相经二级相变进入双轴相. 在 $r < 1$ 区间, 随着温度的降低, 系统经过一级相变从各向同性相进入到单轴相, 再由二级相变进入双轴相. 第二类相图 (如 $k = 0.4$) 中, Landau 点扩展为一条曲线 ($0.85 < r < 1$), 称为 Landau 曲线. 降低温度, 系统将由各向同性相经一级相变进入双轴相. 在 $0.82 < r < 0.85$ 区间, 降低温度, 系统将由各向同性相经过一级相变进入到单轴向列相, 再由单轴向列相经过一级相变进入到双轴向列相. 在 $0 < r < 0.82$ 区间, 降低温度, 系统将由各向同性相经过一级相变进入到单轴向列相, 再由单轴向列相经过二级相变进入到双轴向列相. 在这里 $r = 0.82$ 为相变由一级变为二级的临界点. 第三类相图 (如 $k = 0.6$) 中, Landau 点扩展为 Landau 曲线 ($0.95 < r < 1$). 在此区间, 降低温度, 系统直接由各向同性相经一级相变进入到双轴向列相. 在 $0.50 < r < 0.95$ 区间内, 降低温度, 系统由各向同性相经过一级相变进入到单轴向列相, 再由单轴向列相经过二级相变进入到双轴向列相. 在 $0 < r < 0.50$ 区间内, 降低系统温度, 系统由各向同性相经过一级相变进入到单轴向列相, 无双轴相出现. 上述三种相图表明, 相变的类型, Landau 曲线的出现与分子间相互作用强度的选取有关. 假定相互作用系数彼此独立, 再选取合适的相互作用系数, 可得到扩展的 Landau 点.

[参考文献]

- [1] Yu L J, Saupé A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures[J]. Phys Rev Lett 1980, 45(12): 1000-1003
- [2] Acharya B R, Primak A, Kumar S. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens[J]. Phys Rev Lett 2004, 92(14): 45506-1-45506-4
- [3] Madsen L A, Dingemans T J, Nakata M, et al. Thermotropic biaxial nematic liquid crystals[J]. Phys Rev Lett 2004, 92(14): 145505-145508
- [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(20): 207802-1-207802-4
- [5] Gramsbergen E F, Longa J, Jeu W H de. Landau theory of the nematic-isotropic phase transition[J]. Phys Rev Lett 1986, 56(4): 195-257
- [6] 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): 1306-1312
- [7] Bates M A, Luckhurst G R. Biaxial nematic phases and V-shaped molecules: a Monte Carlo simulation study[J]. Phys Rev E 2005, 72(5): 051702-1-051702-15
- [8] 骆文玲, 刘红. Y 形分子系统相变的蒙特卡罗模拟[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2010, 33(3): 26-31.
- [9] Sommet A M, Vigna E G, Durand G E. Dielectric shape dispersion and biaxial transitions in nematic liquid crystals[J]. Phys Rev E 2003, 67(6): 061701-1-061701-8

[责任编辑: 顾晓天]