

向列相液晶由分子相互作用引起的相变

王慧, 刘红

(南京师范大学物理科学与技术学院 210097, 江苏, 南京)

[摘要] 考虑一双轴性液晶分子简单相互作用模型, 利用平均场理论, 得到了从各向同性相至单轴向列相以及从单轴向列相至双轴向列相的相变.

[关键词] 向列相液晶 相变理论 平均场理论

[中图分类号] O56 O572.24, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)03-0050-03

0 引言

在向列相液晶中, 由于分子形状的各向异性, 可以产生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. 对于球四极矩不为零的液晶分子, Freiser^[1]得到在一定温度下双轴向列相的平衡态. 实验上 Yu 和 Saupe^[2]在溶致液晶中测得双轴相. 对于具有任意形状的液晶分子, 由于分子形状不具有轴对称性, 分子间相互作用可使液晶分子沿两相互垂直方向优先排列, 从而产生双轴相. 本文考虑一任意形状的液晶分子, 利用一分子相互作用的简单模型, 得到分子间的相互作用能. 利用平均场理论及数值解, 得到系统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.

1 基本理论

考虑一具有任意形状的刚性液晶分子. 为简化分子间相互作用模型, 将液晶分子抽象为沿三个相互垂直方向 l 、 m 、 n 的长棒, 其棒长分别为 l 、 m 、 n (图 1). 对于分子 1、2, 设长棒 l_1 、 l_2 间的相互作用为 $V_{l_1 l_2} = -\nu_{l_1 l_2} P_2(\cos\theta_{l_1 l_2})$, 其中 $\nu_{l_1 l_2}$ 为相互作用强度比例系数, $\theta_{l_1 l_2}$ 为棒间的夹角 (图 2), $P_2(\cos\theta_{l_1 l_2})$ 为二阶勒让德多项式. 取 $\nu_{l_1 l_2} > 0$ 则当 $\theta_{l_1 l_2} = 0$ 相互作用能有最小值, 这时长棒 l_1 、 l_2 趋向于平行排列. 类似地, m_1 与 m_2 , n_1 与 n_2 , l_1 与 m_2 等各棒间的相互作用能形式也为 $V_{i j \beta} = -\nu_{i j \beta} P_2(\cos\theta_{i j \beta})$, 其中 $i, j = l, m, n$, $\alpha, \beta = 1, 2$. 分子 1、2 间总相互作用能为以上各项迭加而成.

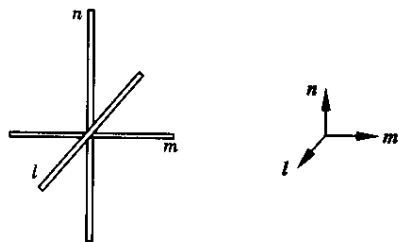


图 1 简化的刚性液晶分子模型

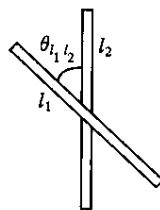


图 2 长棒间夹角示意图

$$\begin{aligned}
 V_{12} = & -\nu_{l_1 l_2} P_2(\cos\theta_{l_1 l_2}) - \nu_{l_1 m_2} P_2(\cos\theta_{l_1 m_2}) - \nu_{l_1 n_2} P_2(\cos\theta_{l_1 n_2}) \\
 & - \nu_{m_1 l_2} P_2(\cos\theta_{m_1 l_2}) - \nu_{m_1 m_2} P_2(\cos\theta_{m_1 m_2}) - \nu_{m_1 n_2} P_2(\cos\theta_{m_1 n_2}) \\
 & - \nu_{n_1 l_2} P_2(\cos\theta_{n_1 l_2}) - \nu_{n_1 m_2} P_2(\cos\theta_{n_1 m_2}) - \nu_{n_1 n_2} P_2(\cos\theta_{n_1 n_2})
 \end{aligned} \quad (1)$$

假设相互作用强度正比于棒长, 则可取

$$\nu_{i j \beta} = \frac{\kappa i j}{N}, \quad i, j = l, m, n \quad (2)$$

收稿日期: 2003-10-11.

作者简介: 王慧, 1981- , 南京师范大学物理科学与技术学院硕士研究生, 主要从事液晶相变理论的学习与研究.

E-mail: wanghui0604@sohu.com

其中 N 为体系分子总数, μ_c 为比例系数.

根据平均场理论,液晶分子在向列相平均场中的能量应与序参数矩阵元成正比.考虑到分子在平均场中能量的转动不变性,构造一与序参数矩阵 Q 有关的转动不变量 $V = \mu_{ij} Q_{ji}$, 其中 μ 为系数矩阵.利用文献 [3], 可证明 μ 为零迹对角张量, 只有两个独立矩阵元 μ_{11} 、 μ_{22} , 且 $\mu_{33} = -(\mu_{11} + \mu_{22})$. 对于相对于实验室坐标系 e_1 、 e_2 、 e_3 转动过欧拉角 $\Omega \equiv \alpha$ 、 β 、 γ 的液晶分子, 平均场能量应表示为 $V = \mu_{ij} (Q(\Omega))_{ji}$, 其中序参数矩阵元 $(Q(\Omega))_{ij} = U(\Omega)_{ik} Q_{kk}^d (U(\Omega)^{-1})_{kj}$, 这里 Q_{kk}^d 为序参数对角矩阵元, 转动矩阵

$$U(\Omega) = \begin{pmatrix} \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \sin\alpha \sin\gamma & \sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\gamma & -\sin\beta \cos\gamma \\ -\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma - \sin\alpha \cos\gamma & -\sin\alpha \cos\beta \sin\gamma + \cos\alpha \cos\gamma & \sin\beta \sin\gamma \\ \cos\alpha \sin\beta & \sin\alpha \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \quad (3)$$

将 (3) 式代入 V 的表达式中, 并考虑到 $(l, m, n)^T = U(\Omega)(e_1, e_2, e_3)^T$, 有

$$V(\Omega) = \frac{3}{2} \mu_{33} Q_{33}^d \left[\left(\frac{3}{2} n^2 - \frac{1}{2} \right) + \frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{3\mu_{33}} \frac{3}{2} (l^2 - m^2) \right] + \frac{1}{2} \mu_{33} (Q_{11}^d - Q_{22}^d) \left[\frac{3}{2} (n^2 - n_1^2 - n_2^2) + \frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{3\mu_{33}} \frac{3}{2} (l_1^2 - l_2^2 - m_1^2 + m_2^2) \right] \quad (4)$$

根据文献 [4], 任意形状刚性液晶分子的宏观序参数矩阵元被定义为 $Q_{\alpha\beta} = CA_{ij} Q_{ij}^{(M)\alpha\beta}$, 其中 C 为单位体积分子数, A_{ij} 为单个分子的磁化率张量, $Q_{ij}^{(M)\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3i_\alpha j_\beta - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \rangle$ 为微观序参数矩阵元, i_α 、 $j_\alpha = l_\alpha$ 、 m_α 、 n_α , $\alpha, \beta = 1, 2, 3$. 将 C 吸收进 A_{ij} , 则有

$$Q_{\alpha\beta}^d = A_{ll} Q_{ll}^{(M)\alpha\beta} + A_{mm} Q_{mm}^{(M)\alpha\beta} + A_{nn} Q_{nn}^{(M)\alpha\beta} = (A_{nn} - A) \frac{3}{4} \langle 3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta} \rangle + \frac{1}{2} (A_{ll} - A_{mm}) \frac{3}{2} \langle l_\alpha l_\beta - m_\alpha m_\beta \rangle \quad (5)$$

其中 $A = \frac{1}{3} (A_{ll} + A_{mm} + A_{nn})$ 为单个分子磁化率的平均值.

在实验室坐标系中取向为欧拉角 Ω_i 的液晶分子 i , 几率分布函数 $f(\Omega_i)$ 为

$$f(\Omega_i) = \frac{e^{-\frac{V(\Omega_i)}{kT}}}{\int e^{-\frac{V(\Omega)}{kT}} \frac{d\Omega}{8\pi^2}}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, 立体角 $d\Omega = \sin\beta d\beta d\alpha d\gamma$. 利用 (6) 和 (1) 式, 可求出系统的平均内能 $U_{in} = \frac{1}{2} N(N-1) \langle V_{12} \rangle_{12}$, 熵 $S = k \ln W$. 其中 $W = f(\Omega_1) f(\Omega_2) \dots f(\Omega_N)$ 为系统的微观态数, $\langle \rangle_{12}$ 表示对分子 1、2 的取向求平均. 对于 N 个分子的液晶体系, 总自由能为 $F = U_{in} - TS$. 将自由能、温度无量纲化, 可得无量纲化自由能:

$$F' = \frac{4F}{9N\kappa(n-A)} = \frac{1}{2} \left[S^2 + \frac{1}{3} P^2 \right] - t \ln Z \quad (7)$$

其中配分函数 Z 为

$$Z = \int d\Omega \exp \left\{ \frac{S}{t} \left[P_2(\cos\beta) + \lambda \frac{3}{2} \sin^2\beta \cos 2\gamma \right] + \frac{P}{3t} \left[\frac{3}{2} \sin^2\beta \cos 2\alpha + \lambda \frac{3}{2} ((1 + \cos^2\beta) \cos 2\alpha \cos 2\gamma - 2\cos\beta \sin 2\alpha \sin 2\gamma) \right] \right\} \quad (8)$$

约化温度 $t = \frac{4kT}{9\kappa(n-\bar{n})}$, 棒长平均值 $\bar{n} = \frac{l+m+n}{3}$, 与分子结构有关的序参数 $S = Q + \lambda D$, $P = R + \lambda C$, 其中 $\lambda = \frac{l-m}{3(n-\bar{n})}$. Q 、 R 、 D 、 C 分别由下式给出

$$Q = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\beta - 1 \rangle, R = \frac{3}{2} \langle \sin^2\beta \cos 2\alpha \rangle, D = \frac{3}{2} \langle \sin^2\beta \cos 2\gamma \rangle, C = \frac{3}{2} \langle (1 + \cos^2\beta) \cos 2\alpha \cos 2\gamma - 2\cos\beta \sin 2\alpha \sin 2\gamma \rangle \quad (9)$$

一般地, 由 (7) 式给出的自由能是 S 、 P 序参数的函数. 变化 S 、 P , 可得在平衡态下使自由能取最小值

的 S 、 P . 将 (7) 式对 S 、 P 求偏导, 可得自治方程为:

$$S = \int d\Omega \left[P_2(\cos\beta) + \lambda \frac{3}{2} \sin^2\beta \cos 2\gamma \right] f(\Omega)$$
$$P = \int d\Omega \left[\frac{3}{2} \sin^2\beta \cos 2\alpha + \lambda \frac{3}{2} ((1 + \cos^2\beta) \cos 2\alpha \cos 2\gamma - 2 \cos\beta \sin 2\alpha \sin 2\gamma) \right] f(\Omega)$$

(10)

其中几率分布函数 $f(\Omega)$ 仍由 (6) 式给出.

2 结果和讨论

方程 (10) 是 S 、 P 的非线性方程组, 无解析解, 故采用数值求解. 图 3 画出在 $\lambda = 0.3$ (这相应于 $m = 0$, $n/l = 2.177$) 时序参数矩阵元 $Q_{11} = -0.5(S - P)$, $Q_{22} = -0.5(S + P)$, $Q_{33} = S$ 随温度的变化曲线. 图中显示, 当温度 $t_{NI} < t < 0.1554 \equiv t_{NB}$, 系统处于单轴相. 这时 $Q_{11} = Q_{22} = -Q_{33}/2$, 这里 t_{NI} 为各向同性相至单轴相的相变温度. 当 $t > t_{NB} = 0.1554$, $Q_{11} - Q_{22} \neq 0$, 系统进入双轴相, 且序参数随温度变化的一阶导数在相变温度处不连续, 因此为二级相变. 这一结果与已有理论相符^[14,5].

图 4 给出系统在 λ 、 t 平面内的相图. 实线为一级相变, 虚线为二级相变. 其中区域 I 为各向同性相, 区域 N^+ 、 N^- 分别为正、负单轴相, 区域 B 为双轴相. 随着温度的降低, 系统从各向同性相经一级相变进入单轴相. 增加分子双轴性参数 λ , 可使系统由正单轴相经二级相变进入双轴相. 若取 $m = 0$, 由于 $\frac{n}{l} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right)$, 随着 λ 值的增加, 使 n/l 趋于 $1/2$, 这时分子形状趋于碟状, 系统又可经二级相变进入负单轴相.

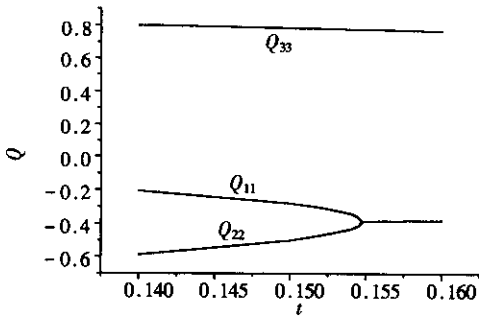


图 3 序参数矩阵元 Q_{11} 、 Q_{22} 、 Q_{33} 随温度的变化曲线

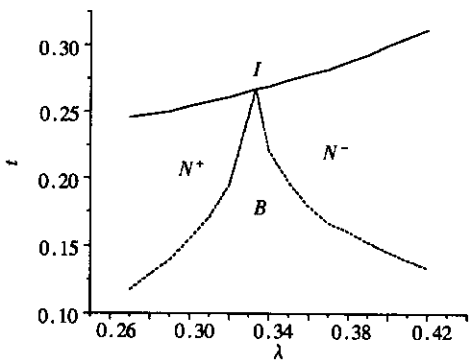


图 4 液晶系统在 λ 、 t 平面内的相图

[参考文献]

[1] Freiser M J. Ordered States of a Nematic Liquid[J]. Phys Rev Lett ,1970 24(19) :1041—1043.

[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) :1000—1003.

[3] 刘红. 双轴向列相液晶的表面能. 物理学报[J] 2002 51(12) 2786—2792.

[4] De Gennes P G , Prost J. The Physics of Liquid Crystals[M]. Oxford : Clarendon Press ,1993.

[5] Straley J P. Ordered phases of a liquid of biaxial particles[J]. Phys Rev A ,1974 ,10(5) :1881—1887.

Phase Transition Induced by Molecular Interaction in Nematic Liquid Crystal

Wang Hui , Liu Hong

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

Abstract :A simple model of molecular interaction in nematic liquid crystal is considered. Using mean field theory , phase transitions from isotropic to uniaxial nematic , uniaxial nematic to biaxial nematic are obtained.

Key words :nematic liquid crystal , phase transition , mean field theory

[责任编辑 :丁蓉]