

向列相液晶由外场引起的相变

王必利^{1,2}, 刘红¹

(1. 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

(2. 盐城师范学院物理系, 江苏 盐城 224002)

[摘要] 利用一刚性液晶分子简化模型, 将分子间相互作用抽象为棒与棒间相互作用的叠加, 并考虑到外场的作用, 得到系统的相图. 结果表明, 由于外场的诱导作用, 对于单轴性分子, 系统可在较高温度下诱导出准单轴相. 增加分子的双轴性, 可使系统在较高温度下诱导出准双轴相, 降低温度, 系统连续地进入双轴相.

[关键词] 向列相液晶, 相变理论, 外场, 相互作用能, 平均场理论

[中图分类号] O572. 24 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)01-0034-05

Phase Transition of Nematic Liquid Crystal Induced by External Magnetic Field

Wang Bili^{1,2}, Liu Hong¹

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

(2. Department of Physics, Yancheng Teachers College, Yancheng 224002, China)

Abstract: Using a simple model of rod-like liquid crystal (LC) molecule, an interaction between arbitrary shape rigid molecules is considered as the superposition of rod-to-rod interactions. With the consideration of an external magnetic field, a phase diagram is obtained. The result shows that because of the external field, the uniaxial shape molecules will form a para-uniaxial nematic phase at higher temperature. Increasing biaxiality of molecular shape, the system will form a para-biaxial nematic phase at higher temperature. Decreasing temperature, the system will continuously enter into normal biaxial phase.

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

0 引言

向列相液晶在外场的作用下, 可在较高温度时出现有序度较低的准向列相^[1-4], 随着温度的降低, 分子间的相互作用可使系统经一级相变进入正常的向列相. 增加外场至某一临界值, 一级相变消失, 系统连续地进入向列相. 对于任意形状的刚性液晶分子, 利用 Landau 理论^[1,2], 可将系统自由能展开为序参数矩阵转动不变量的幂级数, 考虑到外场的相互作用, 可以得到在外场作用下系统的相变, 以及相变温度与外场强度、自由能展开系数间的关系. 文献[3,4]利用分子相互作用的旋转不变性, 构造分子相互作用能, 并利用平均场理论, 得到系统在外场中的相变. 为得到双轴性分子在外场中相变与分子结构、物理参数的具体关系, 本文利用文献[5]中给出的刚性液晶分子的相互作用简单模型, 讨论向列相液晶在外场中的相变与场强、分子结构常数、分子磁化率张量间的关系, 并给出相图.

1 基本理论

文献[5]所给出的刚性液晶分子模型如图 1. 这里刚性液晶分子被抽象成沿三个相互垂直方向的长

收稿日期: 2005-06-23.

作者简介: 王必利, 1980—, 硕士研究生, 主要从事液晶相变理论的学习与研究. E-mail: wang_bili@yahoo.com.cn

通讯联系人: 刘红, 女, 1958—, 教授, 主要从事液晶物理理论的教学与研究. E-mail: liuhong@njnu.edu.cn

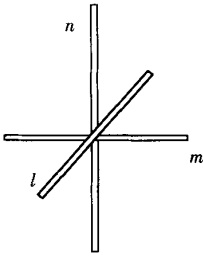


图1 简化的刚性液晶分子模型

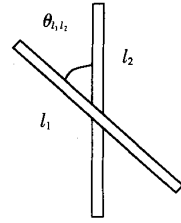
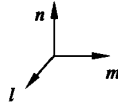


图2 长棒间夹角示意图

棒, 其中 l, m, n 分别为沿此三方向的棒长. 当三棒中任意两棒长度相同或为零, 则对应棒状分子, 因为分子形状具有轴对称性. 当一棒为零, 其余两棒长度相等或近似相等, 则对应盘状液晶分子. 一般地, 双轴性液晶分子形状介于棒状和盘状之间. 为考虑分子间的相互作用能, 本文假设任意两分子间的相互作用为棒与棒相互作用的叠加, 即若分子 1、2 的长棒 l_1, l_2 间的相互作用为 $V_{l_1 l_2}$, 则分子 1、2 间总相互作用为 $V_{12} =$

$\sum_{i,j=l,m,n} V_{ij2}$. 进一步假设长棒 l_1, l_2 间相互作用能的形式为

$$V_{l_1 l_2} = -v_{l_1 l_2} P_2(\cos\theta_{l_1 l_2}) \quad (1)$$

其中 $v_{l_1 l_2}$ 为相互作用强度系数, $\theta_{l_1 l_2}$ 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. 与 (1) 式类似, m_1 与 m_2, n_1 与 n_2 等各棒间的相互作用能形式也设为

$$V_{ij2} = -v_{ij2} P_2(\cos\theta_{ij2}),$$

其中 θ_{ij2} 为 i_1 棒与 j_2 棒间的夹角, $i, j = l, m, n$. 考虑到当 $v_{ij2} > 0$, 则在 $\theta_{ij2} = 0$ 时, 相互作用能有最小值, 这时长棒 i_1, j_2 趋向于平行排列, 在相互作用能 V_{ij2} 中取相互作用系数 $v_{ij2} > 0$. 进一步, 为简单起见, 假设相互作用系数正比于两棒长的积, 即 $v_{ij2} = \frac{\kappa ij}{N}$, 这里 $i, j = l, m, n, \kappa$ 为比例系数, N 为系统分子总数,

利用恒等式 $i_{1\alpha} j_{1\alpha} = \delta_{ij}$, $i_{2\alpha} j_{2\alpha} = \delta_{ij}$, 其中 $i, j = l, m, n$, 重复指标表示求和 (下同), 可有

$$\begin{aligned} V_{12} = & -\frac{\kappa}{N} \left[l \left(\frac{3}{2} l_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) + m \left(\frac{3}{2} m_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) + n \left(\frac{3}{2} n_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) \right] \\ & \left[l \left(\frac{3}{2} l_{2z}^2 - \frac{1}{2} \right) + m \left(\frac{3}{2} m_{2z}^2 - \frac{1}{2} \right) + n \left(\frac{3}{2} n_{2z}^2 - \frac{1}{2} \right) \right] \\ & - \frac{3\kappa}{4N} [l(l_{1x}^2 - l_{1y}^2) + m(m_{1x}^2 - m_{1y}^2) + n(n_{1x}^2 - n_{1y}^2)] \\ & [l(l_{2x}^2 - l_{2y}^2) + m(m_{2x}^2 - m_{2y}^2) + n(n_{2x}^2 - n_{2y}^2)] \end{aligned} \quad (2)$$

对于 N 个分子的液晶系统, 分子 i 在其余 $N-1$ 个分子产生的平均场中的能量为

$$V_i = \sum_{j \neq i}^N V_{ij} \approx (N-1) \langle V_{ij} \rangle_j \quad (3)$$

其中 $\langle \rangle_j$ 表示对第 j 个分子的取向求平均. 考虑到 $N \gg 1$, 则

$$\begin{aligned} V_i \approx N \langle V_{ij} \rangle_j = & -\kappa \left[l \left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) + m \left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) + n \left(\frac{3}{2} n_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) \right] \\ & \langle l \left(\frac{3}{2} l_{jz}^2 - \frac{1}{2} \right) + m \left(\frac{3}{2} m_{jz}^2 - \frac{1}{2} \right) + n \left(\frac{3}{2} n_{jz}^2 - \frac{1}{2} \right) \rangle \\ & - \frac{3\kappa}{4} [l(l_{ix}^2 - l_{iy}^2) + m(m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + n(n_{ix}^2 - n_{iy}^2)] \\ & \langle l(l_{jx}^2 - l_{jy}^2) + m(m_{jx}^2 - m_{jy}^2) + n(n_{jx}^2 - n_{jy}^2) \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

在计算分子在外场中的相互作用能时, 须考虑分子在外场中的磁化磁矩. 对于图1所示的分子坐标系, 分子磁矩为 $m_i = \chi_{ij} H_j$, 其中 $i = l, m, n$, χ_{ij} 为磁化率对角张量, 对角线元素分别为 $\chi_{ll}, \chi_{mm}, \chi_{nn}$. 在实验室坐标系中, 分子磁矩变换为 $m_\alpha = m_i i_\alpha$, 其中 $\alpha = x, y, z$. 在外场 H 中, 分子磁矩 m 与外场的相互作用能为

$$V_{iH} = -m_\alpha H_\alpha = -\chi_{ij} H_\alpha H_\beta i_\alpha i_\beta \quad (5)$$

选择 \mathbf{H} 沿 z 轴方向, 并在(5) 式中加上一常数项 $\frac{\chi_{ll} + \chi_{mm} + \chi_{nn}}{3} H^2$, 可得

$$V_{iH} = -\frac{2}{3} H^2 \left[\chi_{ll} \left(\frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \right) + \chi_{mm} \left(\frac{3}{2} m_z^2 - \frac{1}{2} \right) + \chi_{nn} \left(\frac{3}{2} n_z^2 - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (6)$$

若假设磁化率张量对角线元素 χ_{ll} 、 χ_{mm} 、 χ_{nn} 分别正比于 l 、 m 、 n 方向的棒长(比例系数为 μ), 利用恒等式 $i_\alpha j_\alpha = \delta_{ij}$, $i, j = l, m, n$, 则分子 i 在磁场中的能量为

$$V_{iH} = -H^2 (\chi_{nn} - \bar{\chi}) \left[\frac{3}{2} n_{iz}^2 - \frac{1}{2} + \frac{\chi_{ll} - \chi_{mm}}{3(\chi_{nn} - \bar{\chi})} \frac{3}{2} (l_{iz}^2 - m_{iz}^2) \right] \quad (7)$$

其中 $\bar{\chi} = (\chi_{ll} + \chi_{mm} + \chi_{nn})/3$.

为简单起见, 假设

$$\frac{\chi_{ll} - \chi_{mm}}{3(\chi_{nn} - \bar{\chi})} = \frac{l - m}{3(n - \bar{n})} \equiv \lambda,$$

利用(4), (7) 式, 可得液晶分子 i 在向列相平均场和外磁场中的能量为

$$V_i = -\frac{9}{4} \kappa (n - \bar{n})^2 \{ (s \pm h^2) \left[\frac{3}{2} n_{iz}^2 - \frac{1}{2} + \lambda \frac{3}{2} (l_{iz}^2 - m_{iz}^2) \right] + \frac{1}{2} p [(n_{ix}^2 - n_{iy}^2) + \lambda (l_{ix}^2 - l_{iy}^2 - m_{ix}^2 + m_{iy}^2)] \} \quad (8)$$

其中

$$s = \left\langle \frac{3}{2} n_z^2 - \frac{1}{2} \right\rangle + \lambda \frac{3}{2} \langle l_z^2 - m_z^2 \rangle, \\ p = \frac{3}{2} \langle n_x^2 - n_y^2 \rangle + \lambda \frac{3}{2} \langle l_x^2 - l_y^2 - m_x^2 + m_y^2 \rangle$$

为系统序参数, λ 为分子结构参数, $h^2 = \frac{4H^2 |\chi_{nn} - \bar{\chi}|}{9\kappa(n - \bar{n})^2}$ 为约化场强, 式中的正负号取决于 $\Delta\chi \equiv \chi_{nn} - \bar{\chi}$ 的正负.

在此平均场中, 分子取向的几率分布函数为

$$f(\Omega_i) = \frac{\exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right) d\Omega_i} \quad (9)$$

其中 V_i 由(8) 式给出. 利用(9) 式给出的几率分布, 对系统所有分子的相互作用能及在外场中的能量求平均, 可得系统内能为

$$U = -\frac{9}{8} N \kappa (n - \bar{n})^2 \left[(s \pm 2h^2) s + \frac{1}{3} p^2 \right] \quad (10)$$

系统的熵为 $S = -\int k_B w \ln w d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_N$, 其中 $w = f(\Omega_1) f(\Omega_2) \cdots f(\Omega_n)$ 为系统的微观态数. 系统的自由能为 $F = U - TS$. 将自由能无量纲化, 可得

$$f = \frac{1}{2} \left(s^2 + \frac{1}{3} p^2 \right) - t \ln Z \quad (11)$$

其中 $f \equiv \frac{4F}{9N\kappa(n - \bar{n})^2}$ 为无量纲化分子平均自由能, $t = \frac{4k_B T}{9\kappa(n - \bar{n})^2}$ 为约化温度, $Z = \int \exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right) d\Omega_i$ 为配分函数.

利用单位矢量 l, m, n 与实验室坐标系 x, y, z 中的关系, 可将 l, m, n 表示为

$$\begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \sin\alpha \sin\gamma & \sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\gamma & -\sin\beta \cos\gamma \\ -\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma - \sin\alpha \cos\gamma & -\sin\alpha \cos\beta \sin\gamma + \cos\alpha \cos\gamma & \sin\beta \sin\gamma \\ \cos\alpha \sin\beta & \sin\alpha \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (12)$$

其中 $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ 为 l, m, n 在实验室坐标系 x, y, z 中的欧拉角. 利用上式配分函数可表示为

$$Z = \int d\Omega \exp \left\{ \frac{s \pm h^2}{t} \left[P_2(\cos\beta) + \lambda \frac{3}{2} \sin^2\beta \cos 2\gamma \right] + \frac{p}{3t} \left[\frac{3}{2} \sin^2\beta \cos 2\alpha + \lambda \frac{3}{2} ((1 + \cos^2\beta) \cos 2\alpha \cos 2\gamma - 2 \cos\beta \sin 2\alpha \sin 2\gamma) \right] \right\} \quad (13)$$

式(11)所表示的自由能是 s, p 的函数,变化 s, p 求出使自由能取最小值的 s, p ,可求得平衡态下系统的序参数. 利用 $\frac{\partial f}{\partial s} = 0, \frac{\partial f}{\partial p} = 0$ 得到关于 s, p 的自洽方程:

$$s = \int d\Omega \left[P_2(\cos\beta) + \lambda \frac{3}{2} \sin^2\beta \cos 2\gamma \right] f(\Omega) \\ p = \int d\Omega \left[\frac{3}{2} \sin^2\beta \cos 2\alpha + \lambda \frac{3}{2} ((1 + \cos^2\beta) \cos 2\alpha \cos 2\gamma - 2 \cos\beta \sin 2\alpha \sin 2\gamma) \right] f(\Omega) \quad (14)$$

2 结果与讨论

序参数 s, p 所满足的方程(14)式为非线性方程,无解析解. 利用数值计算可求得序参数 s, p 随外场和温度的变化. 图3给出在 $\Delta\chi > 0$, 分子结构常数 $\lambda = 0.21$ (若取 $m = 0$, 则长度比 $n/l = 2.88$)时序参数矩阵元 $Q_{33} = s$ 随温度的变化. 曲线表明,在场强为零时,系统经一级相变从各向同性相进入正的单轴向列相($Q_{33} = s > 0$),这是由于在 $\lambda = 0.21$ 时分子近似棒状,在温度小于相变温度 t_{IN} 时,分子长棒趋于平行排列,形成正单轴相. 当加上一较小的外场($hsg = 0.0001$),在温度高于相变温度处,系统由外场诱导出有序度较低的准单轴相($Q_{33} = s$ 较小). 随着温度的降低,分子间的相互作用使系统经一级相变进入单轴相,这对应图中曲线 Q_{33} 的跃变. 加大外场, Q_{33} 的跃变逐渐减小,当外场达到并超过某一临界值,跃变消失,系统连续地进入单轴相. 继续降低温度(图4),可使分子 l 棒趋于彼此平行排列,分子产生另一优先取向($Q_{11} - Q_{22} \neq 0$),系统进入双轴相. 增加分子的双轴性,即增加 λ 值,可使系统在较高温度进入双轴相. 图5给出在 $\lambda = 0.4$ 时序参数矩阵元 Q_{11}, Q_{22}, Q_{33} 随温度的变化. 计算表明在较高温度时,由于外场的作用,系统虽然近似于盘状($n/l = 1.6$),但仍被诱导处于正的准单轴相. 降低温度,可使分子间的相互作用加强,分子的盘状法线趋向于平行排列,系统进入沿 x (或 y ,或 z 轴)的负向列相,即 $Q_{11} < 0$ (或 Q_{22} ,或 $Q_{33} < 0$). 考虑到外场沿 z 轴的诱导,分子沿 z 轴取向有序度应大于其余两方向,因此曲线给出的 Q_{33} 略大于 Q_{11} ,而 $Q_{22} < 0$ ($Q_{11} < 0$ 与此完全等价),这时系统在外场诱导下产生准双轴相. 随着温度的降低,分子间的相互作用加强,长棒 l 趋于平行排列,双轴性序参数($Q_{33} - Q_{11}$)明显增加,系统进入正常双轴相.

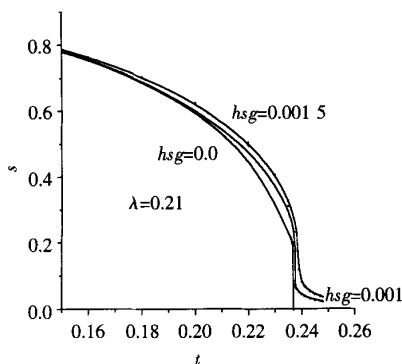


图3 序参数 s 随温度的变化曲线

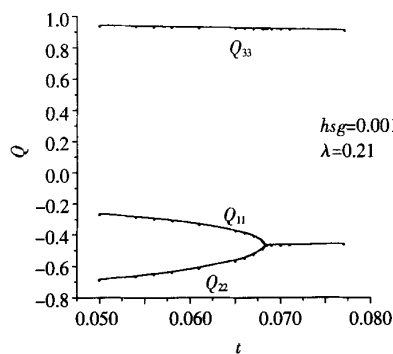


图4 序参数矩阵元随温度的变化曲线

为研究系统相变与分子结构参数间的关系,图6给出在给定外场 $hsg = 0.001$ 时系统在 λ, t 平面内的相图. 图中实线为一级相变,虚线为二级相变. 区域 N^+ 为正单轴相, B 为双轴相. 曲线表明在 λ 较小处,系统从准单轴相经一级相变进入单轴相. 随着 λ 的增加并达到一临界值 $\lambda = 0.225$,系统由准单轴相连续地进入单轴相. 继续增加 λ 值至 $\lambda > 0.34$,准单轴相至双轴相的二级相变消失,系统经一级相变进入双轴相. 与无外场时系统的相图相比^[5],原负单轴相区域变为双轴相,单轴相至双轴相相变温度升高. 这是由于外场的诱导作用,使分子沿外场方向在较高温度下产生了又一优先取向.

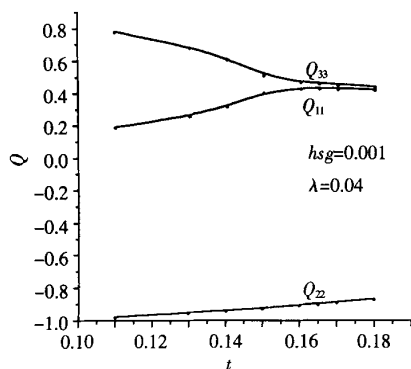
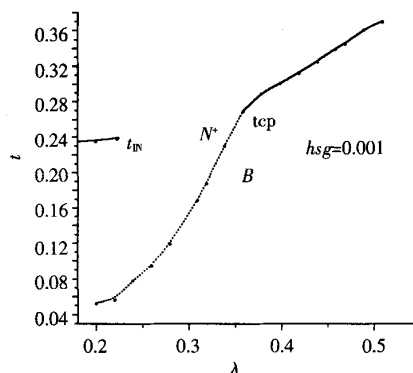


图 5 序参数矩阵元随温度的变化曲线


 图 6 液晶系统在 λ - t 平面内的相图

3 小结

本文利用一刚性液晶分子简化模型,将分子间相互作用抽象为棒与棒间相互作用的叠加,并考虑到外场的相互作用,得到系统的相图.结果表明,由于外场的诱导作用,对于单轴性分子,系统可在较高温度诱导出准单轴相.增加分子的双轴性,可使系统在较高温度下诱导出准双轴相,降低温度,系统连续地进入双轴相.

[参考文献]

- [1] Palffy-Muhoray P, Dunmur D A. Field-induced order in nematic liquid crystals[J]. Mol Cryst Liq Cryst, 1983, 97: 337 - 347.
- [2] Gramsbergen E F, Longa I, De Jeu W H. Landau theory of the nematic-isotropic phase transition[J]. Phys Rev Lett, 1986, 4: 199—201.
- [3] Remler D K, Haymet A D J. Phase transitions in nematic liquid crystals: a mean-field theory of the isotropic, uniaxial, and biaxial phases[J]. J Phys Chem, 1986, 90: 5426—5430.
- [4] Ericksen B J, Bergersen B, Palffy-Muhoray P. Phase behaviour of nematics in the presence of electric and magnetic fields [J]. Mol Cryst Liq Cryst, 1987, 148: 45—59.
- [5] 刘红, 王慧. 双轴向列相液晶的相变理论[J]. 物理学报, 2005, 54(3): 1306—1312.

[责任编辑: 丁蓉]