

文章编号:1007-2780(2018)07-0575-08

柱状腔向列相液晶指向矢结构的 Monte Carlo 模拟

岳怀瑞,张艳君*,李健飞
(河北工业大学理学院,天津 300401)

摘要:液晶分子被限定在柱状腔内,基于 Gruhn-Hess 两体势,通过 Monte Carlo 模拟方法,研究了径向边界条件及温度对柱状腔内向列相液晶 PAA 的指向矢结构的影响。文中计算了系统平衡后的二阶序参数、轴向序参数、径向序参数、角向序参数和指向矢快照图。在自由表面条件下,液晶分子在与柱轴垂直的面内呈均匀一致排列,而径向锚定作用下,指向矢结构为平面极性结构;在径向锚定作用下,随着锚定强度的增加,液晶分子在与柱状腔轴垂直的面内径向排列有序度增加;温度的变化会改变液晶分子的有序度,但不改变其指向矢结构。

关键词:柱状腔;向列相;Monte Carlo 模拟;序参数

中图分类号:O753.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/JYXS20183307.0575

Monte Carlo simulations of nematic liquid crystal director structures confined to cylindrical cavity

YUE Huai-rui, ZHANG Yan-jun*, LI Jian-fei

(School of Sciences, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: Based on modified Gruhn-Hess pair potential, the director structure of nematic liquid crystal PAA molecules which are confined in the cylindrical cavity with radial boundary conditions is studied by Monte Carlo simulation. After the balance of the cylindrical cavity system, we calculated the second order parameters, axial order parameters, radial order parameters, angular order parameters, and snapshots of the director. The results show that the liquid crystal molecules are uniformly aligned in a certain direction in the plane perpendicular to the axis of the cylindrical cavity under the free surface conditions and the director structure is a planar polar structure under the radial anchoring effect. Under the radial anchoring condition, with the increase of anchoring strength, the radial parameters of the liquid crystal molecules are increased. The changing temperature will change the ordering of the liquid crystal molecules, but it does not change its director structure.

Key words: cylindrical cavity; nematic; Monte Carlo simulation; order parameter

收稿日期:2018-03-09;修订日期:2018-05-03.

基金项目:河北省高等学校科学技术研究青年基金(No.QN2015260)

Supported by Research Project of Hebei Education Department, China (No.QN2015260)

* 通信联系人, E-mail: zhangyanjun_krissy@163.com

1 引言

向列相液晶被限定在不同的几何体中,无论在基础科学研究方面还是在技术应用方面都引起了研究者极大的兴趣^[1]。常用的几何体模型有平面液晶薄层、柱状腔液晶系统、柱状同心筒液晶薄层、液晶微滴等。不同锚定边界条件下,柱状腔内向列相液晶具有不同的指向矢结构。在垂直锚定边界条件下,柱状腔中指向矢结构主要有平面径向结构^[2](planar radial structure,简称 PR)、逃逸径向结构^[3-4](escape radial structure,简称 ER)、具有点缺陷的逃逸径向结构^[5](escaped radial structure with point defects,简称 ERPD)、平面极性结构^[6-7](planar polar structure,简称 PP)、平面极性两线缺陷结构^[8](planar polar structure with lined defects,简称 PPLD)。Cladis 和 Klemman^[3]、Meyer^[4]根据弹性理论对垂直锚定条件下的柱状腔系统进行研究,研究结果表明当柱状腔半径足够大时指向矢会形成 ER 结构。此外,Kralj 和 Zumer^[8]通过弹性理论进行进一步的理论分析表明,若鞍-展弹性常数 K_{24} 等于零时,弯曲弹性常数 K_{33} 和展曲弹性常数 K_{11} 相等以及在大的半径和强垂直锚定边界条件下($RW/K > 27$,其中 R 是以分子间距为单位测量的圆柱半径, W 和 K 代表表面锚定强度和弹性常数)能形成稳定的 ER 结构;而扭曲弹性常数比展曲弹性常数大得多时,则指向矢会形成 PR 结构; K_{24} 接近于零, R 约为 100 时指向矢形成稳定 PPLD 结构且半整数缺陷线距离大约等于柱状腔的直径。G. P. Crawford 和 D. W. Allender^[7]发现鞍-展弹性常数 K_{24} 等于零时,弯曲弹性常数 K_{33} 和展曲弹性常数 K_{11} 相等以及在小的半径和弱垂直锚定边界条件下($3 \leq RW/K \leq 12$)能形成稳定的 PP 结构。

1996 年,Chiccoli 等人^[9]首次通过 Monte Carlo 模拟方法,基于 Lebwohl-Lasher 两体势^[10]格点模型(模型给出 $K_{11} = K_{22} = K_{33}$,且 $K_{24} = 0$),对半径分别为 6 和 11,高度分别为 42、52、62 和 82(高度方向采用周期性边界条件),多种尺寸垂直锚定边界条件柱状腔内向列相液晶分子取向分布进行模拟研究,模拟出了两种平面结构,但是不能区分是 PP 结构还是 PPLD 结构。后来,

Smondryev 和 Pelcovits^[11]用同样的方法模拟了半径增大为 160,高度为 16(高度方向采用周期性边界条件)的柱状腔液晶系统,模拟结果表明,半径较小时,指向矢为 PPLD 结构,大的半径时($RW/K = 160$)出现亚稳定态 ER 结构,但最终稳定态为平面态。2000 年,Priezjev 和 Pelcovits^[12]通过 Monte Carlo 模拟发现,锚定强度与势参数的比值与锚定强度与弹性常数的比值不等价,且比值受温度影响明显;对于尺寸足够大的系统,温度的冷却速度最终决定了可以观察到哪个指向矢构型,迅速冷却可以使得系统绕过 PPLD 亚稳定态,直接形成 ER 结构,这是首次在柱状腔中用 Monte Carlo 模型方法模拟出稳定的 ER 结构。

1996 年,Gruhn 和 Hess 基于向列相液晶宏观弹性自由能密度公式提出了一种空间各向异性两体势 Gruhn-Hess 两体势^[13],此两体势不仅依赖于液晶两分子长轴取向而且依赖于连接两分子质心连线的单位矢量,为空间各向异性两体势模型,此外作用势的势参数直接依赖于液晶的宏观弹性常数。由于 Gruhn-Hess 两体势模型具有空间各向异性,较各向同性 Lebwohl-Lasher 模型具有积极的作用,能更好的描述液晶的空间各向异性性质。

本文基于 Gruhn-Hess 两体势模型研究了径向锚定边界条件下,柱状腔内向列相液晶分子 para-azoxyanisole (PAA)取向分布问题。重点研究了柱状腔内不同锚定强度和不同约化温度对向列相液晶分子取向分布的影响。

2 模型

2.1 柱状腔模型

柱状腔内向列相液晶分子取向,在径向锚定作用下主要有 PR、PP、PPLD、ER、ERP 几种结构,其示意图如图 1 所示。

根据示意图我们构建柱状腔模型。首先建立一个尺寸为 $L \times L \times LL$ 的简单立方晶格,将分子质心固定在格点上,切割 $L \times L$ 平面格点,使其满足距离面心长度小于半径 R 的所有分子, $LL \rightarrow \infty$ 时构成了无限长柱状腔液晶系统。为了研究腔体内不同区域液晶分子取向,我们把柱状腔模型从内到外分成若干同心筒薄层。如图 2 所示, $L \times L$ 平面,定义为极平面(e_r 和 e_θ 构成的平面),

给出柱状腔模型分层情况二维切面示意图。 L 取偶数,使得柱状腔截面中心落在 $((L+1)/2, (L+1)/2)$ 的坐标上。与极平面垂直的方向为 e_z 方向,采用周期性边界条件,等价于 $LL \rightarrow \infty$ 。

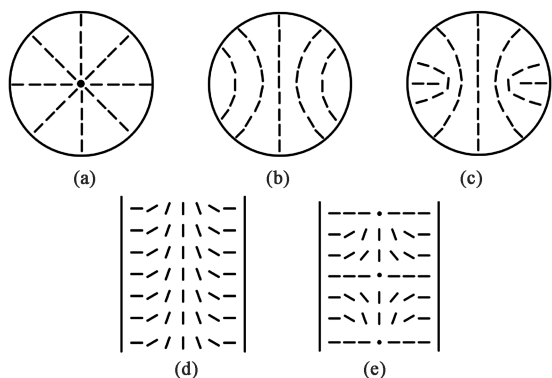


图 1 指向矢结构示意图。(a)平面径向结构(PR), (b)平面极性结构(PP), (c)平面极性两线缺陷结构(PPLD), (d)逃逸径向结构(ER), (e)具有点缺陷的逃逸径向结构(ERPD)

Fig.1 Schematic representation of a director field. (a) Planar radial structure (PR), (b) Planar polar structure (PP), (c) Planar polar structure with lined defects (PPLD), (d) Escaped radial structure (ER), (E) escape radial structure with point defects (ERPD)

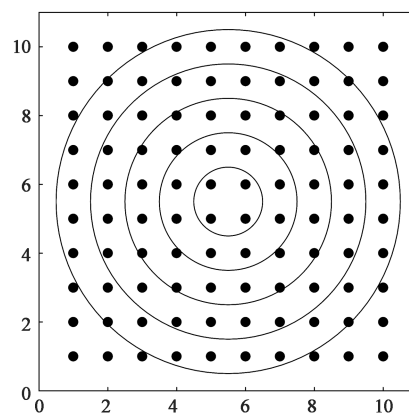


图 2 柱状腔格点模型平面截图

Fig.2 Cylindrical cavity lattice model plane

2.2 两体势模型

柱状腔内部向列相液晶分子作用,采用空间各向异性两体作用势 Gruhn-Hess 两体势^[13],其势参数直接依赖于液晶的宏观弹性常数,其表示如下:

$$U_{ij} = \lambda [P_2(a_i) + P_2(a_j)] + \mu [a_i a_j b_{ij} - 1/9] + \nu P_2(b_{ij}) + \rho [P_2(a_i) + P_2(a_j)] P_2(b_{ij}) \quad (1)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j, s = r/|\mathbf{r}|, a_i = \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{s}, a_j = \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{s}, b_{ij} = \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j, \quad (2)$$

其中: P_2 为二阶勒让德多项式; $\mathbf{p}_i$ 和 $\mathbf{p}_j$ 分别为液晶分子 i 和 k 的质心位矢; $\mathbf{u}_i$ 和 $\mathbf{u}_j$ 分别为沿两分子长轴的单位矢量,在空间固定坐标系中,分别

用极角和方位角 (θ_i, φ_i) 及 (θ_j, φ_j) 来表示; λ, μ, ν, ρ 为势参数。势参数通过下式与弹性常数相联系:

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{3} \Lambda (2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}), \mu = 3\Lambda (K_{22} - K_{11}) \\ \nu = \frac{1}{3} \Lambda (K_{11} - 3K_{22} - K_{33}), \rho = \frac{1}{3} \Lambda (K_{11} - K_{33}) \end{cases}, \quad (3)$$

其中: K_{11}, K_{22}, K_{33} 分别为展曲、扭曲和弯曲弹性常数; Λ 为具有长度量纲的因子。当 3 个弹性常数相等时, (1) 可简化为 Lebwohl-Lasher 模型。

通过对式(1)右边提出 $|\nu|$, 可将势参数 λ, μ, ν, ρ 进行无量纲化, 此时 $\nu = -1$, 两体作用势可表示为如下形式^[2]:

$$U_{ij} = \epsilon \left\{ \lambda [P_2(a_i) + P_2(a_j)] + \mu \left(a_i a_j b_{ij} - \frac{1}{9} \right) + \nu P_2(b_{ij}) + \rho [P_2(a_i) + P_2(a_j)] P_2(b_{ij}) \right\}, \quad (4)$$

其中: ϵ 为具有能量量纲的参数,其值大于零。上

式是我们模拟中所采用的两体势形式。

模拟中向列相液晶采用 120 °C 的 PAA, 弹性常数值为^[14]:

$$K_{11} = 7.0 \times 10^{-12} \text{ N}, K_{22} = 4.3 \times 10^{-12} \text{ N},$$

$$K_{33} = 17.0 \times 10^{-12} \text{ N}, \quad (5)$$

式(3)(4)给出势参数如下:

$$\begin{cases} \lambda = 0.790 \ 39, \mu = -1.061 \ 1, \\ \nu = -1, \rho = -0.436 \ 68, \end{cases} \quad (6)$$

柱状腔表面处分子之间的两体作用势采用 Lebwohl-Lasher 模型^[10]的形式:

$$U_{ik} = -\epsilon_s P_2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_k), \quad (7)$$

其中: ϵ_s 表示表面作用强度, $\mathbf{u}_i$ 为柱状腔内部 i 分子长轴单位矢量, $\mathbf{u}_k$ 为柱状腔表面 k 分子长轴单位矢量。下面的计算中定义约化锚定强度 $\epsilon_s^* = \epsilon_s / \epsilon_0$ 。

3 Monte Carlo 模拟及结果分析

对柱状腔内的向列相液晶指向矢排列进行 Monte Carlo 模拟, 模拟的尺寸采用 $22 \times 22 \times 8$, 柱长方向采用周期性边界条件, 柱长尺寸对模拟结果影响不大^[9]。切割半径为 10 的柱状腔液晶系统, 其中第 10 层为表面层。在模拟过程中, 对柱状腔内壁表面情况分别考虑了表面锚定能为零(自由表面)、存在径向表面锚定能两种情况。模拟过程中, 建立马尔可夫过程, 采用 Metropolis 方法^[15], 按照打字机的方式依次走过每一个格点, 先在每一个格点处计算初始位形的能量 E_p , 然后计算此格点随机位形的能量 E_n , 并进行比较, 若 $E_n < E_p$, 则接受此位形的选取; 若 $E_n \geq E_p$, 则此位形按照 $p = e^{-(E_n - E_p)/k_B T}$ 的几率被接受。这样在某个温度下液晶系统经过大量的步数后将会逐渐趋于热力学平衡。在本文中系统达到平衡态的步数为 300 000, 对各个格点的物理量求和平均步数为 300 000。计算中我们引入了约化温度 $T^* = k_B T / \epsilon$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常量。

我们通过序参数的计算来研究柱状腔内向列相液晶分子排列情况。二阶序参数的计算, 是在 MC 模拟循环当中的每一步计算二阶序参数张量:

$$Q_{\alpha\beta} = (3\langle u_\alpha u_\beta \rangle / 2 - \delta_{\alpha\beta} / 2)_{loc}, \quad (8)$$

其中: loc 表示当前排列, u_α 和 u_β 表示分子长轴的单位矢量的坐标分量。然后对它进行对角化, 取最

大的本征值, 求和平均, 得到二阶序参数 $\langle P_2 \rangle_\lambda$ 。

柱状腔内向列相液晶系统具有柱对称性, 为了研究柱状腔内向列相液晶分子沿着径向、角向和轴向排列的有序性, 定义以下径向序参数、角向序参数和轴向序参数^[16]:

$$P_{2R} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{3}{2} (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{e}_r)^2 - \frac{1}{2} \right], \quad (9)$$

$$P_{2T} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{3}{2} (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{e}_\theta)^2 - \frac{1}{2} \right], \quad (10)$$

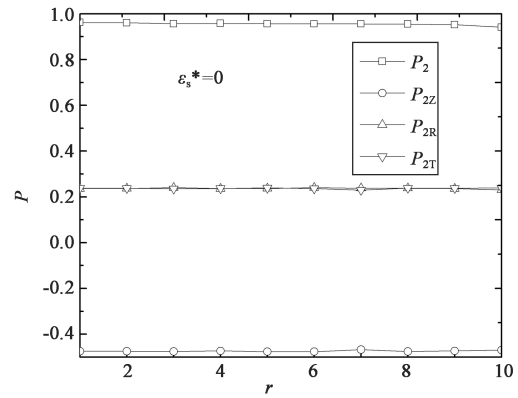
$$P_{2Z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{3}{2} (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{e}_z)^2 - \frac{1}{2} \right], \quad (11)$$

其中: $\mathbf{e}_r$, $\mathbf{e}_\theta$, $\mathbf{e}_z$ 分别为柱坐标系的径向方向、角向方向和轴向方向的单位矢量。

柱状腔表面分别为自由表面、径向锚定作用和轴向锚定作用, 我们模拟了柱状腔内向列相液晶 PAA, 在改变锚定强度及改变约化温度时, 序参数随着柱状腔半径的变化情况。

首先, 在约化温度 $T^* = 0.2$, 我们计算了自由表面上时柱状腔内向列相液晶 PAA 序参数由内向外的变化以及 $z=4$ 时指向矢结构图。如图 3(a) 所示, 自由表面时, 整体序参数 P_2 值趋近于 0.97, 轴向序参数 P_{2Z} 值趋于 -0.5, 径向序参数 P_{2R} 和角向序参数 P_{2T} 接近相同数值 0.25。由此可知, 指向矢在垂直于柱轴的面内排列, 且非径向或角向排列。进一步在系统平衡后计算指向矢结构图, 如图 3(b) 所示, 指向矢在面内沿某一方向均匀一致排列。

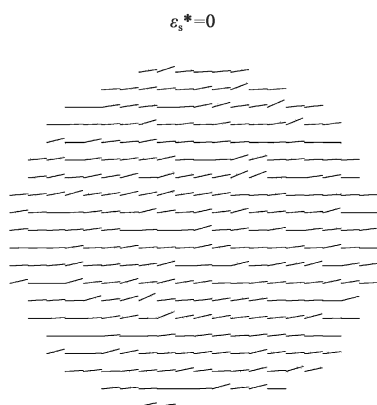
下面计算了锚定能大小对柱状腔内向列相液晶 PAA 序参数及指向矢排列的影响。图 4 给出



(a) 序参数随着柱状腔半径的变化曲线

(a) Order parameters versus the radius of the cylindrical cavity

了约化温度 $T^* = 0.2$, 取锚定强度 ϵ_s^* 为 0.2、0.5、1.0、100 0 时, 柱状腔由内向外序参数及分子

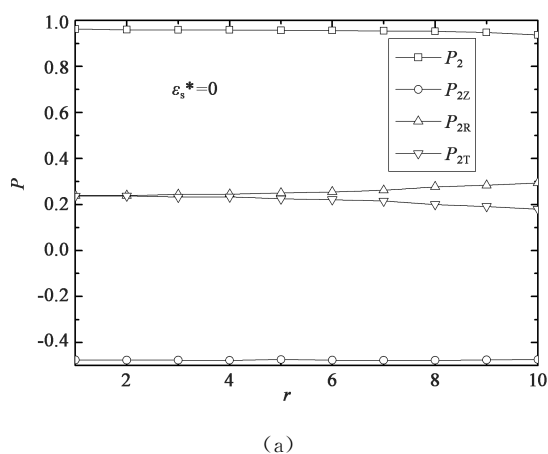


(b) $z=4$ 时指向矢结构快照图
(b) Snapshot of a director field at $z=4$

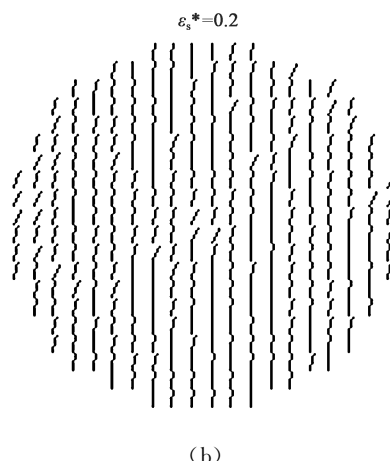
图 3 在 $T^* = 0.2$, 自由表面时
Fig.3 For the free surface and $T^* = 0$

取向分布的变化。由图 4(a)(c)(e)(g)可以看出, 在径向锚定作用下, 轴向序参数 P_{2Z} 值保持在 -0.5 左右, 径向序参数 P_{2R} 和角向序参数 P_{2T} 在柱状腔中心轴处接近相同数值 0.25, 随着半径 r 的增加, 径向序参数 P_{2R} 由内向外逐渐增大, 角向序参数 P_{2T} 从内向外逐渐减小, 并且锚定强度越大其径向序参数 P_{2R} 越大。由此可以知, 径向锚定作用下, 柱状腔内液晶指向矢在垂直于柱轴的面内排列, 柱状腔由内向外液晶分子逐渐趋于面内径向排列, 而且随着径向锚定强度的增加, 分子径向排列的作用越强, 该实验结果与文献[7]一致。进一步根据相应面内指向矢排列图, 如图 4(b)(d)(f)(h)所示, 随着锚定强度的增加, 指向矢结构由面内均匀一致排列逐渐过渡为 PP 结构。

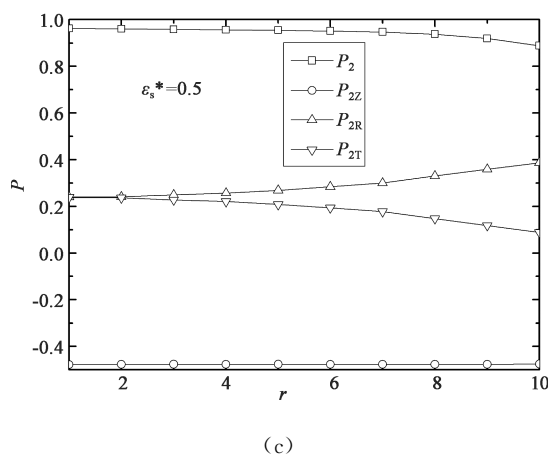
我们也计算了温度对径向锚定作用下柱状腔内向列相液晶 PAA 序参数的影响。图 5 给出了



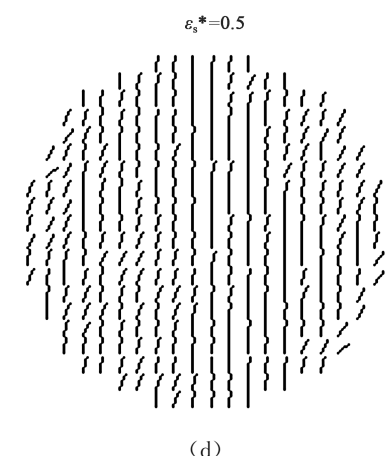
(a)



(b)



(c)



(d)

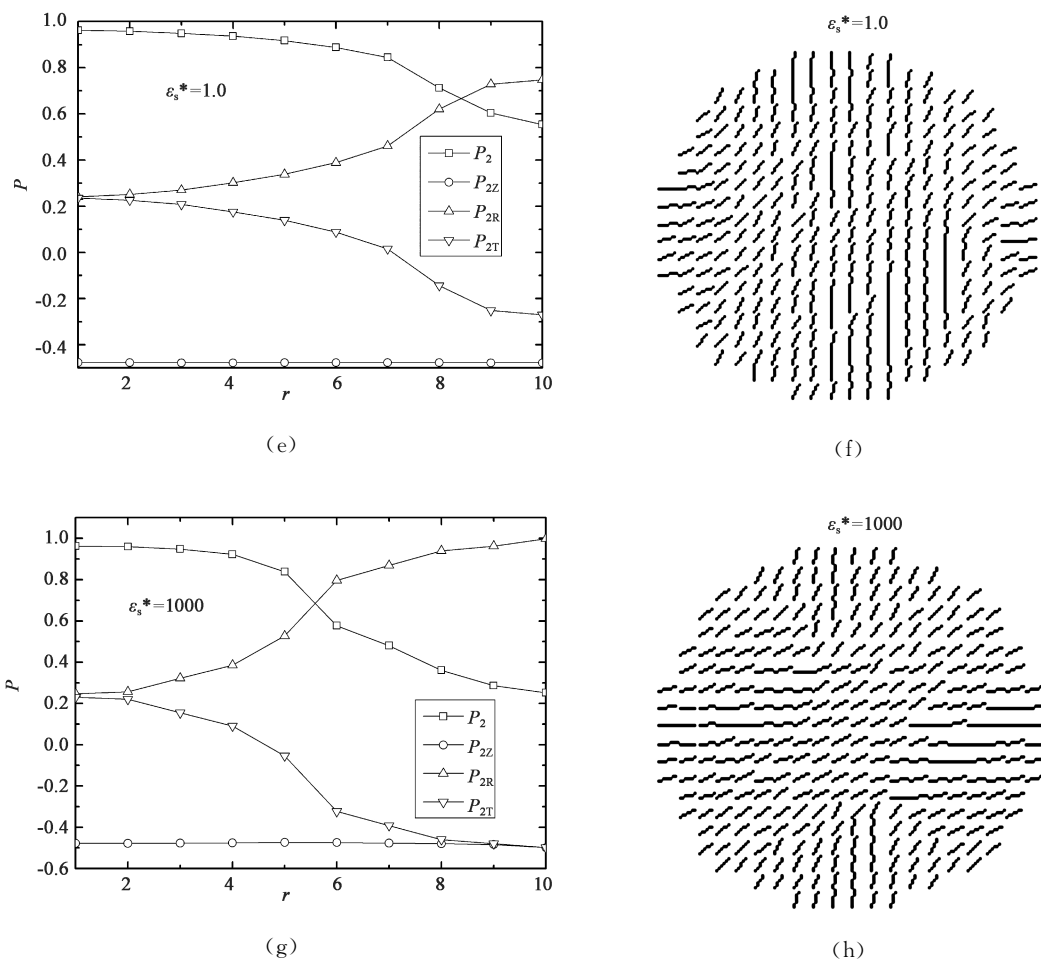
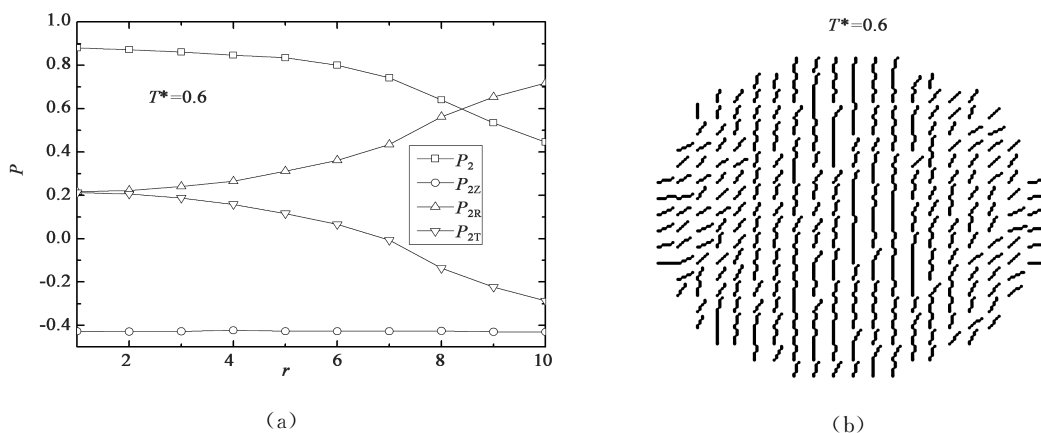


图 4 在 $T^*=0.2$, 不同径向锚定强度时, 序参数随着柱状腔半径的变化曲线及相应 $z=4$ 时指向矢结构快照图
Fig.4 Order parameters versus the radius of the cylindrical cavity and the snapshot of director fields at $z=4$, for the different radial anchoring strength and $T^*=0.2$

径向锚定强度 ϵ_s^* 为 1.0, 另取约化温度 T^* 为 0.6、1.0、1.36 时 (本体相变温度为 $T_{NI}^*=1.363$), 序参数由内向外的变化及相应分子取向分布图。从图 5 以及图 4(e)(f) 可以看出, 同样的锚定强

度, 约化温度越低, 二阶序参数 P_2 及径向序参数 P_{2R} 数值越大, 分子的有序度越高, 其相应的分子排列越趋于 PP 结构。温度接近并低于本体相变温度时, 指向矢已经趋于混乱的各向同性排列。



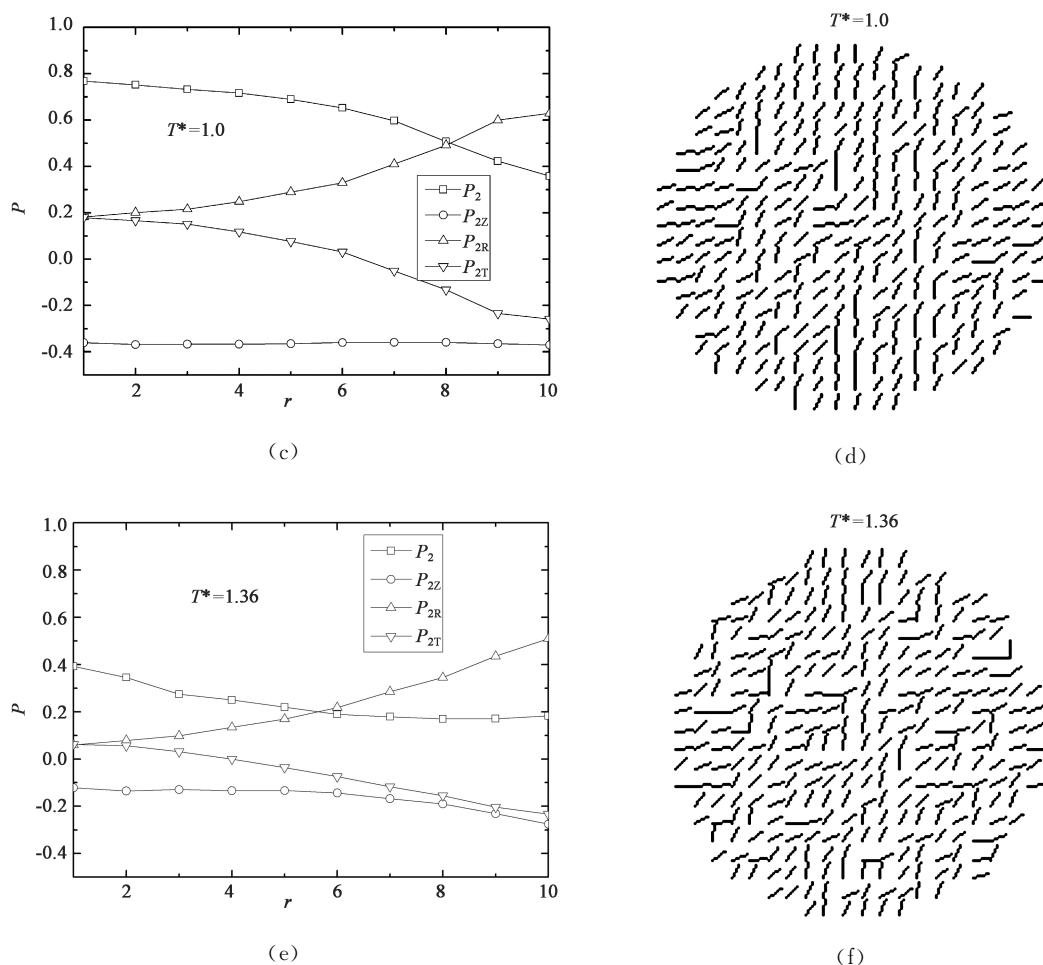


图 5 在 $\epsilon_s^* = 1.0$, 不同约化温度时, 序参数随着柱状腔半径的变化曲线及相应 $z=4$ 时指向矢结构快照图.

Fig.5 Order parameters versus the radius of the cylindrical cavity and the snapshot of director fields at $z=4$, for the different reduced temperature and $\epsilon_s^* = 1.0$.

4 结 论

采用 Gruhn-Hess 模型对柱状腔内向列相液晶 PAA 分子进行 Monte Carlo 模拟, 计算结果表明: (1) 自由表面时, 液晶分子在与柱状腔轴垂直的面内均匀一致排列; (2) 在径向锚定边界条件下, 液晶分子在与柱状腔轴垂直的面内排列, 指向

矢结构为 PP 结构; (3) 随着锚定强度增加, 分子排列由均匀一致排列逐渐形成 PP 结构; (4) 约化温度升高降低了分子取向的有序度, 但是不改变指向矢结构。综上所述, Gruhn-Hess 模型在小尺寸 Monte Carlo 模拟中可以模拟出平面结构, 即 PP 结构。Gruhn-Hess 两体势为空间各向异性两体势, 利用此模型对柱状腔液晶系统进行模拟具有更为积极的作用。

参 考 文 献:

- [1] CRAWFORD G P, ZUMER S. *Liquid Crystals in Complex Geometries: Formed by Polymer and Porous Networks* [M]. London: Taylor & Francis, 1996.
- [2] DZYALOSHINSKIĬ I E. Theory of disclinations in liquid crystals [J]. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1970, 31: 773-780.
- [3] CLADIS P E, KLÉMAN M. Non-singular disclinations of strength $S = +1$ in nematics [J]. *Journal De Physique*

- sique, 1972, 33(5/6): 591-598.
- [4] MEYER R B. On the existence of even indexed disclinations in nematic liquid crystals [J]. *Philosophical Magazine*, 1973, 27(2): 405-424.
- [5] WILLIAMS C E, CLADIS P E, KLEMAN M. Screw disclinations in nematic samples with cylindrical symmetry [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1973, 21(3/4): 355-373.
- [6] ALLENDER D W, CRAWFORD G P, DOANE J W. Determination of the liquid-crystal surface elastic constant K₂₄ [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67(11): 1442-1445.
- [7] CRAWFORD G P, ALLENDER D W, DOANE J W. Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities [J]. *Physical Review A*, 1992, 45(12): 8693-8708.
- [8] KRALJ S, ZUMER S. Saddle-splay elasticity of nematic structures confined to a cylindrical capillary [J]. *Physical Review E*, 1995, 51(1): 366-379.
- [9] CHICCOLI C, PASINI P, SEMERIA F, *et al.* Computer simulations of cylindrically confined nematics [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1996, 290(1): 237-244.
- [10] LEBWOHL P A, LASHER G. Nematic-liquid-crystal order-a Monte Carlo calculation [J]. *Physical Review A*, 1972, 6(1): 426-429.
- [11] SMONDYREV A M. Nematic structures in cylindrical cavities [J]. *Liquid Crystals*, 1999, 26(2): 235-240.
- [12] PRIEZJEV N, PELCOVITS R A. Surface extrapolation length and director structures in confined nematics [J]. *Physical Review E*, 2000, 62(5 Pt B): 6734-6738.
- [13] GRUHN T, HESS S. Monte Carlo simulation of the director field of a nematic liquid crystal with three elastic coefficients [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 1996, 51(1/2): 1-9.
- [14] DE GENNES P G, PROST J. *The Physics of Liquid Crystals* [M]. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1995: 103.
- [15] METROPOLIS N, ROSENBLUTH A W, ROSENBLUTH M N, *et al.* Equation of state calculations by fast computing machines [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(6): 1087-1092.
- [16] CHICCOLI C, PASINI P, EVANGELISTA L R, *et al.* Molecular organization of nematic liquid crystals between concentric cylinders: role of the elastic anisotropy [J]. *Physical Review E*, 2015, 91(2): 022501.

作者简介: 岳怀瑞(1991—), 男, 河北唐山人, 硕士研究生, 主要从事液晶物理方面的研究。E-mail: yuehuairui@163.com