

文章编号:1007-2780(2011)06-0711-08

弹性键相连的双矩形板液晶分子系统的相变

李 峥,刘 红

(南京师范大学 物理科学与技术学院,江苏 南京 210046, E-mail:lillianlz@163.com)

摘 要: 根据分子间简单相互作用能,利用平均场理论,得到双矩形板液晶分子系统在温度和分子结构参数平面内随着弹性键强度的增加出现的 4 类相图:第一类相图(弹性键强度最小)中只有一个直接由各向同性相进入双轴向列相的 Landau 点,从单轴相到双轴向列相的相变为二级相变;第二类相图中 Landau 点扩展为 Landau 曲线,正的单轴相范围增加,负的单轴相范围缩小,出现了从单轴相到双轴相的一级相变;第三类相图中, Landau 点同样扩展为 Landau 曲线,但负单轴相区域消失;第四类相图中(弹性键强度最大), Landau 曲线范围反而缩小。

关 键 词: 双轴向列相液晶;相变;四足形分子

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112606.0711

Phase Transitions of Molecular System Consisted by Double Rectangular Plates Connected by Flexible Chain

LI Zheng, LIU Hong

(School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University,
Nanjing 210046, China, E-mail:lillianlz@163.com)

Abstract: The phase transitions of molecular system consisted by double rectangular plates connected by flexible chain are studied in this paper. Based on a simple interaction energy between molecules and the approximation of mean-field theory, as the interaction strength of flexible chain increases, four kinds of phase diagrams in the plane of molecular structure and temperature are obtained. In the first kind (where the interaction strength is the smallest) there is only one Landau point that allows system directly transit from isotropic phase to biaxial phase. In the second kind, Landau point spreads to a Landau curve. The region of positive uniaxial phase increases and that of negative uniaxial phase decreases. In the phase diagram, a first order transition from uniaxial phase to biaxial phase appears. In the third kind Landau point also spreads to a Landau curve, but the region of negative uniaxial phase disappears. In the fourth kind(the interaction strength of flexible chain is the largest), the range of Landau curve becomes narrower.

Key words: biaxial nematics; phase transition; tetrapodes

1 引 言

在向列相液晶系统中,液晶分子的取向随浓

度和温度的变化,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。1970 年 Freiser 从理论上预言了双轴向列相的存在^[1]。

收稿日期:2011-06-10; 修订日期:2011-07-13

作者简介:李峥(1987—),女,河南南阳人,硕士,研究方向为液晶物理理论。

1980 年, Yu 和 Saupe 在溶致液晶系统中, 第一次在实验上验证了双轴向列相的存在^[2]。随着小分子热致双轴向列相液晶的实验发现^[3], 人们更加关注研究双轴向列相液晶的产生机制和相变原理。这些研究集中在两种新型的热致液晶分子——V 形分子^[3]和有机硅氧烷四足形分子^[4]系统中。由于分子结构不同, 这两种液晶系统的相变特征也不相同。V 形分子可认为是由刚性键连接的两根长棒, 其间夹角固定。运用 Monte Carlo 模拟^[5]和平均场理论可以得到 V 形分子液晶系统的相变特征。四足形液晶分子可认为是由 4 块矩形板构成, 矩形板之间由弹性键相连接。文献[4]指出, 四足形液晶系统可以从各向同性相到单轴向列相一级相变, 从单轴向列相至双轴向列相发生弱一级相变。

对四足形分子系统液晶相变的理论研究尚未见报道, 因此本研究的目的是采用能够表征四足形分子某一结构特征的简单分子模型, 利用分子间的简单相互作用和平均场理论, 通过数值计算, 得到系统的相变并讨论相变的特征。

2 理论推导

为研究四足形液晶分子系统的相变, 本文采用一简单分子模型。该模型是由弹性键连接的双矩形板液晶分子, 其结构如图 1 所示, 分子由两块矩形板组成(记为 u_1, v_1), 为简单起见, 将其抽象为两根相互垂直棒, 长棒间由一根弹性键连接, 夹角 α 为不固定值。

假设任意两棒(如 $\hat{l}_1, \hat{l}_2$)间的相互作用能为 $V_{l_1 l_2} = -v_{l_1 l_2} P_2(\cos\theta_{l_1 l_2})$, 其中 $v_{l_1 l_2}$ 为相互作用强度系数, 正比于两棒长的乘积, 即 $v_{l_1 l_2} = \frac{\kappa l^2}{2N}$, 其中 N 为液晶系统的分子总数, κ 为比例系数,

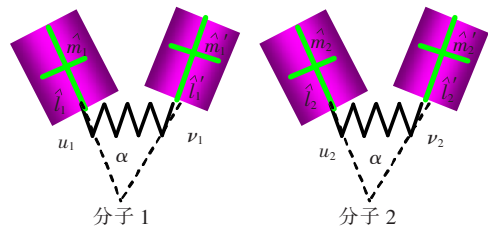


图 1 两个弹性键连接的双矩形板液晶分子结构
Fig. 1 Two molecules consisted by double rectangular plates connected by flexible chain

P_2 是二阶勒让德多项式, $\theta_{l_1 l_2}$ 为 l_1, l_2 两棒的夹角。取 $v_{l_1 l_2} > 0$ (即 $\kappa > 0$), 则当 $\theta_{l_1 l_2} = 0, \pi$ 时, 相互作用能有最小值, 这时长棒 $\hat{l}_1, \hat{l}_2$ 趋于平行排列。

由于分子中两棒 l, l' 由一弹性键相连, 两棒间的相互作用强度 $v_{ll'}$ 主要与键的强度有关。假设 $v_{ll'} = \kappa_0, \kappa_0 > 0$ 时, 两棒趋向于平行排列, $\kappa_0 < 0$ 时, 两棒趋向于垂直排列。一般的, 分子中两棒 l, m', l', m 和 m, m' 之间的相互作用系数也与键的强度有关。为简单起见, 假设 $v_{lm'} = v_{ml'} = -\kappa_0, v_{mm'} = \kappa_0$, 即 l, m' 彼此垂直, l', m 彼此垂直, 而 m, m' 彼此平行。

分子 1 与分子 2 间的相互作用可看为棒与棒相互作用的叠加, 即

$$V_{12} = \sum_{i,j} (V_{i l_j} + V_{i l'_j} + V_{i' l_j} + V_{i' l'_j} + V_{i l'_j} + V_{i' l_j})$$

其中 $i, j = l, m$ (1)

将式(1)对分子 2 取向($\hat{l}_2 \hat{m}_2, \hat{l}'_2 \hat{m}'_2$ 的取向)求平均, 利用 $\langle l_{2i} l_{2j} \rangle = 0, \langle m_{2i} m_{2j} \rangle = 0, \langle l'_{2i} l'_{2j} \rangle = 0, \langle m'_{2i} m'_{2j} \rangle = 0, (i \neq j, i, j = x, y, z)$, 将分子 1 换为任意第 i 个分子, 得到分子 i 在其余 $N-1$ 个分子产生的平均场中的能量为

$$V_i = V_{u_i} + V_{v_i} \quad (2)$$

其中单元 u_i 在其余单元所产生的平均场中的能量为

$$\begin{aligned} V_{u_i} = & -\frac{\kappa l^2}{2} \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^l + \left(\frac{3}{2} l'_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{l'} + \frac{1}{2} (l'_{ix}^2 - l'_{iy}^2) p^{l'} \right] - \\ & \frac{\kappa l m}{2} \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^m + \left(\frac{3}{2} l'_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{m'} + \frac{1}{2} (l'_{ix}^2 - l'_{iy}^2) p^{m'} \right] - \\ & \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{l'} + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^{l'} \right] + \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} l'_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{m'} + \frac{1}{2} (l'_{ix}^2 - l'_{iy}^2) p^{m'} \right] - \\ & \frac{\kappa m^2}{2} \left[\left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^m + \left(\frac{3}{2} m'_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{m'} + \frac{1}{2} (m'_{ix}^2 - m'_{iy}^2) p^{m'} \right] + \\ & \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{l'} + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^{l'} \right] - \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} m'_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{m'} + \frac{1}{2} (m'_{ix}^2 - m'_{iy}^2) p^{m'} \right] - \end{aligned}$$

$$\frac{\kappa l m}{2} \left[\left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^l + \left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{l'} + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^{l'} \right] \quad (3)$$

其中 $s^i = \langle \frac{3}{2} i_z^2 - \frac{1}{2} \rangle$, $p^i = \frac{3}{2} \langle i_x^2 - i_y^2 \rangle$, $i = l$, 单元 v_i 在其余单元所产生的平均场中的能量为:
 l', m, m' 为序参数。

$$\begin{aligned} V_{v_i} = & -\frac{\kappa l^2}{2} \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^l + \left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{l'} + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^{l'} \right] - \\ & \frac{\kappa l m}{2} \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^m + \left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{m'} + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^{m'} \right] - \\ & \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^l \right] + \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} l_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (l_{ix}^2 - l_{iy}^2) p^m \right] - \\ & \frac{\kappa m^2}{2} \left[\left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^m + \left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{m'} + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^{m'} \right] - \\ & \frac{\kappa l m}{2} \left[\left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^l + \left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^{l'} + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^{l'} \right] + \\ & \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^l + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^l \right] - \kappa_0 \left[\left(\frac{3}{2} m_{iz}^2 - \frac{1}{2} \right) s^m + \frac{1}{2} (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) p^m \right] \quad (4) \end{aligned}$$

根据任一分子 i 在平均场的能量 V_i , 由此可得其几率分布函数:

$$f(\Omega_i) = \frac{\exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right) d\Omega_i} \equiv \frac{\exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right)}{Z} \quad (5)$$

其中 $Z = \int \exp\left(-\frac{V_i}{k_B T}\right) d\Omega_i = Z_{u_i} Z_{v_i}$ 为配分函数,

$$Z_{u_i} = \int \exp\left(-\frac{V_{u_i}}{k_B T}\right) d\Omega_{u_i}, \quad Z_{v_i} = \int \exp\left(-\frac{V_{v_i}}{k_B T}\right) d\Omega_{v_i}$$

对 V_i 求平均值, 得:

$$\begin{aligned} \langle V_{u_i} \rangle_i = & -\frac{\kappa l^2}{2} \left[s^l (s^l + s^{l'}) + \frac{1}{3} p^l (p^l + p^{l'}) \right] - \\ & \frac{\kappa l m}{2} \left[2 s^l s^m + s^l s^{m'} + s^{l'} s^m + \frac{1}{3} (2 p^l p^m + p^l p^{m'} + p^{l'} p^m) \right] - \\ & \kappa_0 \left(s^l s^{l'} + \frac{1}{3} p^l p^{l'} \right) - \frac{\kappa m^2}{2} \left[s^m (s^m + s^{m'}) + \frac{1}{3} p^m (p^m + p^{m'}) \right] + \\ & \kappa_0 \left[s^l s^{m'} + s^{l'} s^m + \frac{1}{3} (p^l p^{m'} + p^{l'} p^m) \right] - \kappa_0 \left[s^m s^{m'} + \frac{1}{3} p^m p^{m'} \right] \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle V_{v_i} \rangle_i = & -\frac{\kappa l^2}{2} \left[s^{l'} (s^l + s^{l'}) + \frac{1}{3} p^{l'} (p^l + p^{l'}) \right] - \\ & \frac{\kappa l m}{2} \left[2 s^{l'} s^{m'} + s^{l'} s^m + s^l s^{m'} + \frac{1}{3} (2 p^{l'} p^{m'} + p^{l'} p^m + p^l p^{m'}) \right] - \\ & \kappa_0 \left(s^l s^{l'} + \frac{1}{3} p^l p^{l'} \right) - \frac{\kappa m^2}{2} \left[s^{m'} (s^m + s^{m'}) + \frac{1}{3} p^{m'} (p^m + p^{m'}) \right] + \\ & \kappa_0 \left[s^l s^{m'} + s^{l'} s^m + \frac{1}{3} (p^l p^{m'} + p^{l'} p^m) \right] - \kappa_0 \left[s^m s^{m'} + \frac{1}{3} p^m p^{m'} \right] \quad (7) \end{aligned}$$

则任一分子 i 的平均能量为:

$$\begin{aligned} \langle V_i \rangle_i = & \langle V_{u_i} \rangle_i + \langle V_{v_i} \rangle_i = -\frac{\kappa l^2}{2} \left[(s^l + s^{l'})^2 + \frac{1}{3} (p^l + p^{l'})^2 \right] - \\ & \frac{\kappa m^2}{2} \left[(s^m + s^{m'})^2 + \frac{1}{3} (p^m + p^{m'})^2 \right] - \kappa l m \left[(s^l + s^{l'}) (s^m + s^{m'}) + \frac{1}{3} (p^l + p^{l'}) (p^m + p^{m'}) \right] - \end{aligned}$$

$$2\kappa_0\left(s^ls^{l'}+\frac{1}{3}p^lp^{l'}\right)+2\kappa_0\left[s^ls^{m'}+s^{l'}s^m+\frac{1}{3}(p^lp^{m'}+p^{l'}p^m)\right]-2\kappa_0\left[s^ms^{m'}+\frac{1}{3}p^mp^{m'}\right]$$

(8)

系统的内能为 $U = \frac{1}{2}N\langle V_i \rangle_i$

(9)

系统的热力学熵为

$$S = -k_B \int f(\Omega_1 \Omega_2 \cdots \Omega_N) \ln f(\Omega_1 \Omega_2 \cdots \Omega_N) d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_N = -k_B N \int f(\Omega_1) \ln f(\Omega_1) d\Omega_1 = \frac{N}{T} \langle V_i \rangle_i + k_B N \ln Z$$

系统的自由能为

$$F = U - TS = -\frac{1}{2}N\langle V_i \rangle_i - k_B TN \ln Z$$

(10)

将式(8)代入式(10),得:

$$F = -\frac{1}{2}N\left\{-\frac{\kappa l^2}{2}[(s^l+s^{l'})^2+\frac{1}{3}(p^l+p^{l'})^2]-\frac{\kappa m^2}{2}[(s^m+s^{m'})^2+\frac{1}{3}(p^m+p^{m'})^2]-\kappa lm[(s^l+s^{l'})(s^m+s^{m'})+\frac{1}{3}(p^l+p^{l'})(p^m+p^{m'})]-2\kappa_0\left(s^ls^{l'}+\frac{1}{3}p^lp^{l'}\right)+2\kappa_0\left[s^ls^{m'}+s^{l'}s^m+\frac{1}{3}(p^lp^{m'}+p^{l'}p^m)\right]-2\kappa_0\left[s^ms^{m'}+\frac{1}{3}p^mp^{m'}\right]\right\}-k_B TN \ln Z$$

(11)

令 $\frac{m}{l}=r$ 为分子棒长的比值, $f=\frac{2F}{\kappa l^2 N}$ 为无量纲化的单位分子自由能, $\frac{2\kappa_0}{\kappa l^2}=k_{ll}$ 为 l, l' 间的弹性键强度, 则根据前面的简化假设 k_{ll} 也为分子中 m, m' 键间相互作用强度, $-k_{ll}$ 为分子中 l, m' 键间相互作用强度, $\frac{2\kappa_B T}{\kappa l^2}=2t$ 为约化温度, 则自由能 f 为

$$f = \frac{1}{2}\left\{\left[(s^l+s^{l'})^2+\frac{1}{3}(p^l+p^{l'})^2\right]+r^2\left[(s^m+s^{m'})^2+\frac{1}{3}(p^m+p^{m'})^2\right]+2r\left[(s^l+s^{l'})(s^m+s^{m'})+\frac{1}{3}(p^l+p^{l'})(p^m+p^{m'})\right]+2k_{ll}\left(s^ls^{l'}+\frac{1}{3}p^lp^{l'}\right)-2k_{ll}\left[s^ls^{m'}+s^{l'}s^m+\frac{1}{3}(p^lp^{m'}+p^{l'}p^m)\right]+2k_{ll}\left[s^ms^{m'}+\frac{1}{3}p^mp^{m'}\right]\right\}-4t \ln Z_u$$

(12)

变化 $s^l, s^{l'}, s^m, s^{m'}, p^l, p^{l'}, p^m, p^{m'}$ 求出使自由能取最小值的 $s^l, s^{l'}, s^m, s^{m'}, p^l, p^{l'}, p^m, p^{m'}$, 可求得平衡态下系统的序参数。为此利用

$$\frac{\partial f}{\partial s^l}=0, \frac{\partial f}{\partial s^{l'}}=0, \frac{\partial f}{\partial s^m}=0, \frac{\partial f}{\partial s^{m'}}=0,$$

$$\frac{\partial f}{\partial p^l}=0, \frac{\partial f}{\partial p^{l'}}=0, \frac{\partial f}{\partial p^m}=0, \frac{\partial f}{\partial p^{m'}}=0$$

以及 $\frac{\partial Z_u}{\partial s^l} = \int \exp\left(-\frac{V_{u_i}}{k_B T}\right) d\Omega_{u_i} \cdot \frac{1}{2t}(s^l+r s^m)$

$$\frac{\partial Z_v}{\partial s^{l'}} = \int \exp\left(-\frac{V_{v_i}}{k_B T}\right) d\Omega_{v_i} \cdot \frac{1}{2t}(s^{l'}+k_{ll} s^{l'}+r s^{m'}-k_{ll} s^{m'})$$

得到:

$$s^l = \int f_{u_i} d\Omega_{u_i} s^l, s^{l'} = \int f_{v_i} d\Omega_{v_i} s^{l'},$$

$$s^m = \int f_{u_i} d\Omega_{u_i} s^m, s^{m'} = \int f_{v_i} d\Omega_{v_i} s^{m'}$$

同理:

$$p^l = \int f_{u_i} d\Omega_{u_i} p^l, p^{l'} = \int f_{v_i} d\Omega_{v_i} p^{l'},$$

$$p^m = \int f_{u_i} d\Omega_{u_i} p^m, p^{m'} = \int f_{v_i} d\Omega_{v_i} p^{m'}$$

再利用 $\hat{l}_i, \hat{m}_i (i=1, 2)$ 在实验室坐标系下的表达式:

$$\hat{a}_i = \sin\theta_{a_i} \cos\varphi_{a_i} \hat{e}_x + \sin\theta_{a_i} \sin\varphi_{a_i} \hat{e}_y + \cos\theta_{a_i} \hat{e}_z,$$

其中 $\alpha=l, m, i=1, 2$ 。

得到关于 $s^l, s^{l'}, s^m, s^{m'}, p^l, p^{l'}, p^m, p^{m'}$ 的自洽方程:

$$\begin{aligned}
s^l &= \frac{1}{Z_u} \int \exp\left[-\frac{V_u}{k_B T}\right] \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}\right) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \\
p^l &= \frac{1}{Z_u} \int \exp\left[-\frac{V_u}{k_B T}\right] \cdot \frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \\
s^m &= \frac{1}{Z_u} \int \exp\left[-\frac{V_u}{k_B T}\right] \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \psi \sin^2 \theta - \frac{1}{2}\right) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \\
p^m &= \frac{1}{Z_u} \int \exp\left[-\frac{V_u}{k_B T}\right] \cdot \frac{3}{2} (\cos^2 \psi \cos^2 \theta \cos 2\varphi - \sin^2 \psi \cos 2\varphi - \sin 2\psi \sin 2\varphi \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \\
s^{l'} &= \frac{1}{Z_v} \int \exp\left[-\frac{V_v}{k_B T}\right] \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}\right) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \\
p^{l'} &= \frac{1}{Z_v} \int \exp\left[-\frac{V_v}{k_B T}\right] \cdot \frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \\
s^{m'} &= \frac{1}{Z_v} \int \exp\left[-\frac{V_v}{k_B T}\right] \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \psi \sin^2 \theta - \frac{1}{2}\right) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \\
p^{m'} &= \frac{1}{Z_v} \int \exp\left[-\frac{V_v}{k_B T}\right] \cdot \frac{3}{2} (\cos^2 \psi \cos^2 \theta \cos 2\varphi - \sin^2 \psi \cos 2\varphi - \sin 2\psi \sin 2\varphi \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \quad (13)
\end{aligned}$$

3 数值计算与结果讨论

由于方程(13)无解析解,对 8 个方程求数值解,可以得到系统在平衡态时的序参数以及在分子结构和温度平面内的相图。为简化起见,考虑两单元间弹性键的相互作用是使其彼此平行,进一步假设两单元的结构形状完全相同,得到两单元的对应序参数彼此相同。由此 8 个方程归结为 4 个方程,再求其数值解,并讨论相变。结果如下:

(1)图 2 给出了弹性键强度分别为 0, 0.2 时的相图。横坐标 r 为分子中短棒与长棒的棒长比,纵坐标 t 为约化温度。实线为各向同性相至单轴向列相的相变,虚线为单轴至双轴向列相的相变(下同)。两条线的交汇点为 Landau 点。在 Landau 点处,降低系统温度,系统由各向同性相经二级相变直接进入双轴相。

图 2(a) Landau 点为 $r=0.5$ 处,图 2(b) Landau 点为 $r=0.649$ 处。当 $k_{ll}=0$ 时,在 $r<0.5$, $r>0.5$ 范围内,降低温度,系统由各向同性相经一级相变分别进入正,负单轴相(由图中 N^+ , N^- 表示,在 N^+ 中序参数 $p^i=0, i=l, l', m, m', s^l=s^{l'}>0$, $s^m=s^{m'}<0$; 在 N^- 相中, p^i 取值同前,但 $s^l=s^{l'}<0$, $s^m=s^{m'}<0$)。继续降低温度,系统由单轴相经二级相变进入双轴相。 $k_{ll}=0.2$ 时的相图与 $k_{ll}=0$ 时相似,但由于 l, l' 两棒间存在弹性键的作用, Landau 点由 $r=0.5$ 移至 $r=0.649$ 处,并且系统

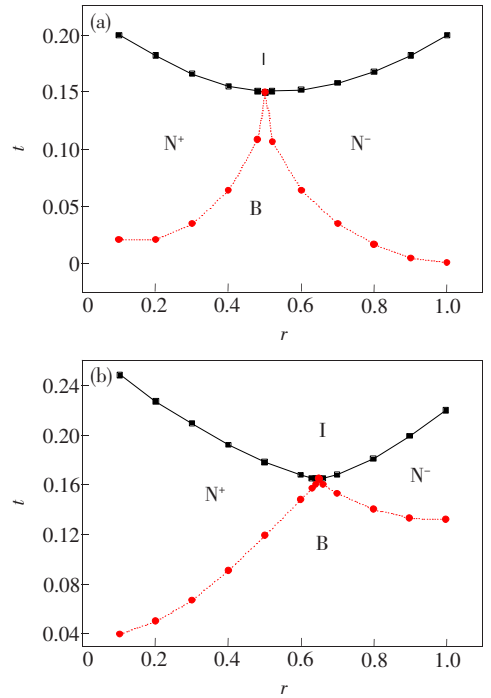


图 2 系统在温度 t , 两棒长比 r 平面内的相图. (a) $k_{ll}=0$; (b) $k_{ll}=0.2$.

Fig. 2 Phase diagrams of the system in the plane of reduced temperature t and ratio of two rod lengths r . (a) $k_{ll}=0$; (b) $k_{ll}=0.2$.

的相变温度均有所提高,即系统更容易发生各向同性相至单轴相、双轴相的相变。且较 $k_{ll}=0$ 时的相图,正的单轴相(N^+)区域范围增大,负的单轴相(N^-)区域范围减小,这可能是由于分子内的弹性键增强,使得 l, l' 两棒更容易沿某一轴(如 z

轴)平行排列。

(2)当 $k_u=0.4$ 时,相图如图 3 所示。

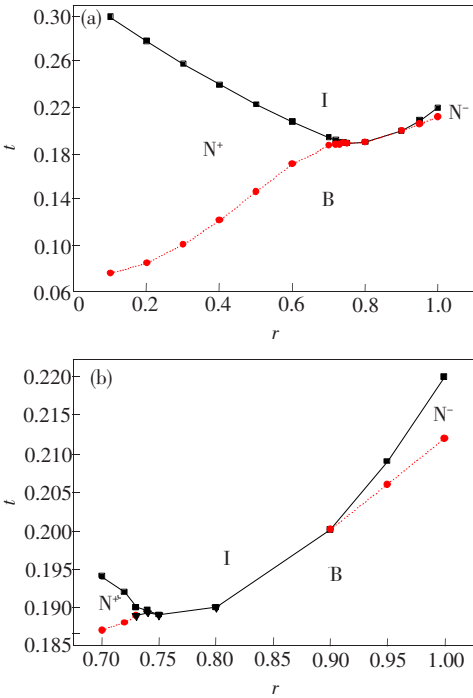


图 3 系统在温度 t , 两棒长比 r 平面内的相图. $k_u=0.4$, (b)为(a)的局部放大图.

Fig. 3 Phase diagram of the system in the plane of reduced temperature t , ratio of two rod lengths r , $k_u=0.4$. (b) is an amplified one near Landau curve of (a).

由图 3 可知,当 $k_u=0.4$ 时,在 $r<0.73$ 范围内,降低温度,系统先由各向同性相经一级相变进入正的单轴相,再经二级相变进入双轴相。在 $0.73<r<0.75$ 范围内,降低温度系统先由各向同性相经一级相变进入正的单轴相,但不同的是,单轴相至双轴相的相变则也为一级相变。在 $0.75<r<0.9$ 范围内,降低温度系统直接由各向同性相经一级相变进入双轴相。在 $r>0.9$ 范围内,降低温度系统先由各向同性相进入负的单轴相,再进入双轴相。表明随着弹性键强度增加到 $k_u=0.4$,正的单轴相(N^+)区域继续增大,负的单轴相(N^-)区域变得很小,并且 Landau 点扩展为 Landau 线,在 Landau 线区域内系统可在较高温度下直接进入双轴相,且出现了从单轴相至双轴相的一级相变。值得指出的是,如果采用的分子模型为三根相互垂直棒,分子间相互作用能正比于棒长的乘积,则无论根据分叉理论、二粒子集团

理论还是平均场理论,均只能得到一个各向同性相直接进入双轴相的 Landau 点^[6]。

(3)当 $k_u=1.0$ 时,相图如图 4 所示。

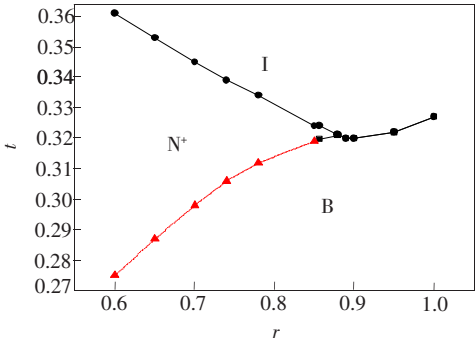


图 4 系统在温度 t , 两棒长比 r 平面内的相图, $k_u=1.0$.
Fig. 4 Phase diagram of the system in the plane of reduced temperature t , ratio of two rod lengths r , $k_u=1.0$.

由图 4 可知, $k_u=1.0$ 时,在 $0<r<0.856$ 范围内,降低温度系统由各向同性相经一级相变进入单轴相,再由单轴相经二级相变进入双轴相。在 $0.856<r<0.879$ 范围内,降低温度,系统由各向同性相经一级相变进入单轴相,再由单轴相经一级相变进入双轴相。这与实验上测得四足形分子从单轴相至双轴相的弱一级相变是一致的。在 $0.879<r<1.0$ 范围内,系统直接由各向同性相经一级相变进入双轴向列相。 $r=0.856$ 是单轴相进入双轴相的一级、二级相变的临界点。且相比 $k_u<1.0$ 时的相图,正的单轴相(N^+)区域继续增大,负的单轴相(N^-)区域消失, Landau 线区域扩大,系统可在较大范围内由较高温度直接进入双轴相。此相图与文献[7]中得到的相图类似。作者在文献[7]中采用十字形液晶分子模型,假设长棒与短棒之间的相互作用系数 k 是一个与棒长无关的独立参数,得到了直接从各向同性相进入双轴相的 Landau 曲线。该工作只是假设相互作用系数 k 与其他系数之间的独立性,未指出其原因或对应的分子模型。而本文引进连接两分子棒的弹性键,由于键强度 κ_0 与棒间相互作用系数彼此独立,不仅得到与文献[7]类似的 Landau 相变曲线,也给出了相应的具体分子模型。这一工作是对文献[7]的补充,也说明建立含有独立参数的模型可能是出现 Landau 曲线的原因。具体来说,将文献[7]和本文的两种分子相互作用模型所

得的平均场能相比较,可以发现本文所引入的键强度 κ_0 与文献[7]中所假设的某棒间相互作用系数存在等价关系。因此由 κ_0 所产生的参量独立性是文献[7]中两相互作用系数被假设为彼此独立的原因。

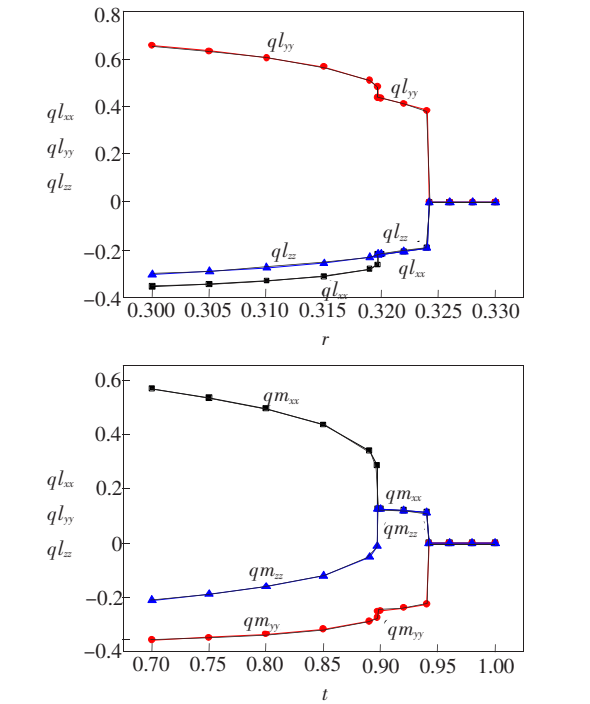


图 5 序参数矩阵元随温度的变化, $r=0.856, k_{ll}=1.0$.
Fig. 5 Curves of order parameter matrix elements versus reduced temperature t , where $r=0.856, k_{ll}=1.0$.

图 5 给出了 $r=0.856, k_{ll}=1.0$ 时分子 l, m 棒的序参数随温度的变化曲线图。可以看出,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(序参数有一跃变)。继续降低温度, l 棒沿 y 轴优先排列, m 棒沿 x 轴优先排列,系统进入双轴相。但与 $r<0.856$ 时不同的是,在单轴相至双轴相的相变点,序参数不连续,仍为一级相变,这由图 5 中 $ql_{xx}, ql_{yy}, ql_{zz}$ 和 $qm_{xx}, qm_{yy}, qm_{zz}$ 在相变点附近的变化曲线可知。

(4) 当 $k_{ll}=2.0$ 时相图如图 6 所示
由图 6 可知,当 k_{ll} 增大到一定程度(如 $k_{ll}=2.0$)时, Landau 线的区域反而减小。在 $0<r<0.98$ 范围内,降低温度,系统由各向同性相经一级相变进入单轴相,再由单轴相经二级相变进入双轴相。在 $0.98<r<1.0$ 范围内,系统直接由各向同性相经二级相变进入双轴相。说明系统相图的变化与 k_{ll} 取值之间的非线性。

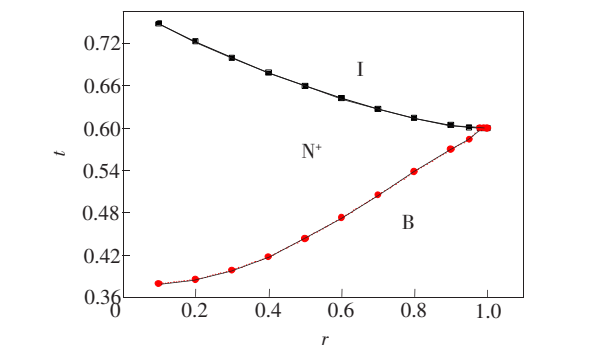


图 6 系统在温度 t , 两棒长比 r 平面内的相图, $k_{ll}=2.0$.
Fig. 6 Phase diagram of the system in the plane of reduced temperature t , ratio of two rod lengths r , $k_{ll}=2.0$.

4 结 论

考虑由弹性键相连的双矩形板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,得到系统在温度和分子结构参数平面内的相图,以及平衡态下序参数随温度和分子结构参数的变化。随着弹性键强度的增加,相图可分为 4 类:第一类相图(如 $k=0$ 和 $k=0.2$)只有一个 Landau 点,在该点降低温度系统由各向同性相经二级相变直接进入双轴相。第二类相图(如 $k=0.4$), Landau 点扩展为一条曲线($0.75<r<0.9$),称为 Landau 曲线。在 Landau 曲线范围内,降低温度系统由各向同性相经一级相变直接进入双轴相。在 $0.73<r<0.75$ 范围内,降低温度,系统由各向同性相经过一级相变进入到单轴相,再由单轴相经过一级相变进入双轴相。第三类相图(如 $k=1.0$), Landau 曲线范围进一步增大($0.88<r<1$)。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相。在 $0.856<r<0.88$ 范围内,降低温度,系统由各向同性相经过一级相变进入单轴相,再由单轴相经一级相变进入双轴相。 $r=0.856$ 为相变由一级变为二级的临界点。第四类相图(如 $k=2.0$),弹性键强度增加, Landau 曲线范围反而减小,且系统由单轴相进入双轴相的一级相变消失。上述 4 种相图表明,相变的类型、Landau 曲线的出现与分子内部弹性键的强度有关。选取合适的弹性键强度,并假定分子间相互作用系数彼此独立,可得到扩展的 Landau 点。

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.

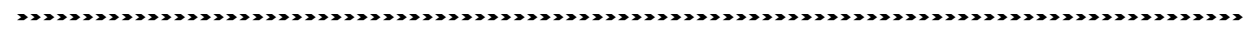
[3] Madsen L A, Dingemans T J, Nakata M, *et al.* Thermotropic biaxial nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.* , 2004, 92(14):145505(1-4).

[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(1-4).

[5] 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(1-15).

[6] 李策,郑桂丽,张志东. 双轴向列相液晶中 Landau 点的确定[J]. 液晶与显示, 2009, 24(3):333-339.

[7] 王焕景,刘红. 十字形液晶分子系统各向同性相至双轴向列相的相变[J]. 南京师范大学学报, 2011, 34(2):39-44.



《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊,曾于 1992 年,1996 年,2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年;美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文;2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010 年被美国“EI”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自 2011 年改为月刊, A4 开本, 144 页, 国内外公开发行。国内定价: 40 元, 全年 480 元, 全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用, 踊跃投稿。

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号
《发光学报》编辑部
邮 编: 130033
电 话: (0431)86176862, 84613407
E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/O4
国际标准刊号: ISSN 1000-7032
国内邮发代号: 12-312
国外发行代号: 4863BM
<http://www.fgxb.org>