

文章编号:1007-2780(2013)01-0029-04

蓝相Ⅲ到各向同性相相变比热与约化温度的关系

王汝政,李慧丽,张占新,赵宏微,王凤鸣
(河北联合大学 理学院,河北 唐山 063009, E-mail: ruzheng@heut. edu. cn)

摘 要: 通过手性液晶的 Landau-Ginzburg-de Gennes 理论和 Lech Longa 的简化手性模型理论在四阶累积展开的帮助下给出蓝相Ⅲ到各向同性相相变系统自由能高阶项的计算结果,分析了相变比热与约化温度的关系,得出了蓝相Ⅲ到各向同性相的相变结束于一临界点,从而说明蓝相Ⅲ为各向同性相。

关 键 词: 蓝相Ⅲ;相变;约化温度

中图分类号: TN27 **文献标识码:** A **DOI:** 10. 3788/JYXS20132801. 0029

Relation of Heat Capacity and Reduced Temperature of Blue Phase Ⅲ to Isotropic Phase Transition

WANG Ru-zheng, LI Hui-li, ZHANG Zhan-xin
ZHAO Hong-wei, WANG Feng-ming

(College of Physics, Hebei United University, Tangshan 063009, China, E-mail: ruzheng@heut. edu. cn)

Abstract: According to the phenomenological theory of Landau-Ginzburg-de Gennes and a simplified model of Lech Longa, this work got the system free energy within the four-order self-consistent cumulant expansion. The relationship between the specific heat and reduced temperature was researched. It is found that blue phase Ⅲ to isotropic phase transition ends at a critical point. So blue phase Ⅲ is a isotropic phase.

Key words: blue phase Ⅲ; phase transition; reduced temperature

1 引 言

蓝相Ⅲ是蓝相的一个子相^[1-2]。处于温度较高的蓝相Ⅲ并不像蓝相Ⅰ和蓝相Ⅱ存在确切的结构^[3]。由于蓝相Ⅲ与各向同性相相邻,我们通过两者的相变来得到蓝相Ⅲ的物理信息。目前关于蓝相Ⅲ到各向同性相相变的理论有两种:一种采用 Landau-Ginzburg-de Gennes 的唯象理论;另一种是统计场理论描述蓝相Ⅲ到各向同性相相变。本文采用的是后一种理论。利用蓝相Ⅲ到各向同性相相变的自洽模型^[4]和累积展开理论详细

地计算了两者之间相变的自由能。这种由系统自由能计算所得自洽方程不但能解释蓝相Ⅲ到各向同性相的相变,而且还可以得出相变比热与约化温度的关系。

2 相变自由能的累积展开

我们定义蓝相Ⅲ到各向同性相相变的自由能为:

$$F = -\beta^{-1} \ln Z \quad (1)$$

其中 $Z = \prod_{k,m} \left[\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} d\mu_m(k) \right] e^{-\beta H[\mu_m(k)]}$ 。Landau-

收稿日期:2012-06-25; 修订日期:2012-09-09

基金项目:河北联合大学科学研究基金(No. Z201211)

作者简介:王汝政(1978-),男,河北唐山人,硕士,讲师,从事液晶物理的研究。

Ginzburg-de Gennes 系统的哈密顿重新写为,

$$H[\mu_m(k)] = H'[\mu_m(k)] + \{H[\mu_m(k)] - H'[\mu_m(k)]\} \quad (2)$$

其中 $\delta H[\mu_m(k)] = H[\mu_m(k)] - H'[\mu_m(k)]$ 作为系统的微扰哈密顿。这样系统的自由能变为

$$F = -\beta^{-1} \ln \langle e^{-\beta \delta H} \rangle_{H'} - \beta^{-1} \ln Z' \quad (3)$$

通过累积展开的方法计算系统自由能,并且计算到四阶展开。其中

$$\begin{aligned} \ln \langle e^{-\beta \delta H} \rangle_{H'} &= (\langle e^{-\beta \delta H} \rangle_{H'} - 1) - \\ &\frac{1}{2} (\langle e^{-\beta \delta H} \rangle_{H'} - 1)^2 + \frac{1}{3} (\langle e^{-\beta \delta H} \rangle_{H'} - 1)^3 - \\ &\frac{1}{4} (\langle e^{-\beta \delta H} \rangle_{H'} - 1)^4 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

对 $-\frac{1}{4} (\langle e^{-\beta \delta H} \rangle_{H'} - 1)^4$ 的展开项只取 $-\frac{1}{4} \times \beta^4 \langle \delta H \rangle_{H'}^4$ 项,得到结果为:

$$\begin{aligned} \ln \langle e^{-\beta \delta H} \rangle_{H'} &= -\beta \langle \delta H \rangle_{H'} + \frac{\beta^2}{2} (\langle \delta H^2 \rangle_{H'} - \langle \delta H \rangle_{H'}^2) - \\ &\frac{\beta^3}{6} (\langle \delta H^3 \rangle_{H'} - 3 \langle \delta H \rangle_{H'} \langle \delta H^2 \rangle_{H'} + 2 \langle \delta H \rangle_{H'}^3) + \\ &\frac{\beta^4}{24} (\langle \delta H^4 \rangle_{H'} - 4 \langle \delta H \rangle_{H'} \langle \delta H^3 \rangle_{H'} + \\ &12 \langle \delta H \rangle_{H'}^2 \langle \delta H^2 \rangle_{H'} - 6 \langle \delta H \rangle_{H'}^4 - 3 \langle \delta H^2 \rangle_{H'}^2) \end{aligned} \quad (5)$$

系统微扰哈密顿一阶累积展开为

$$\langle \delta H \rangle_{H'} = \langle H_2 - H' + H_4 \rangle_{H'} =$$

$$\sum_m \left\{ \tau_m - \Delta_m + \frac{14}{15} \sum_{m'} S_{m'}(\Delta_{m'}) \right\} S_m(\Delta_m) \quad (6)$$

式中

$$\begin{aligned} S_m(\Delta_m) &= \frac{1}{4} \sum_k \langle \mu_k \mu_{-k} \rangle_{H'} = \\ &\frac{\nu \beta^{-1}}{4\pi^2} \int_0^{\pi} \frac{k^2 dk}{\Delta_m + [f(m, k)]^2} \end{aligned} \quad (7)$$

$S_m(\Delta_m)$ 定义为自能函数, Δ_m 是反相关长度参数。通过减小自由能调节反相关长度参数 Δ_m 来达到蓝相 III 到各向同性相的相变。自由能中的 H' 配分函数的对数形式为

$$\ln Z' = \sum_{k,m} \frac{1}{2} \ln \frac{4\pi}{\beta(\Delta_m + [f(m, k)]^2)} \quad (8)$$

考虑到微扰计算的复杂性,并且为了研究两者相变关系,我们主要取 $m=2$ 的螺旋模式。自由能函数(8)积分后变为:

$$\begin{aligned} S(\Delta) &= \frac{V\beta^{-1}}{4\pi^2} \kappa \left(n - \ln \left(\frac{1 + \kappa^2/\Delta}{1 + (\kappa^2/\Delta)(n-1)^2} \right) - \right. \\ &\left. \frac{\sqrt{\Delta}}{\kappa} \left(1 - \frac{\kappa^2}{\Delta} \right) \left[\arctan \left(\frac{\kappa}{\sqrt{\Delta}} \right) + \arctan \left(\frac{\kappa}{\sqrt{\Delta}} (n-1) \right) \right] \right) \end{aligned} \quad (9)$$

通过 BHF 理论^[5]和维克定理^[6]可以得到对自由能有贡献的项:

$$\begin{aligned} \langle \delta H^2 \rangle_{H'} &= \langle (H_2 - H')^2 + H_3^2 + H_4^2 + 2(H_2 - H')H_4 \rangle_{H'} \\ \langle \delta H^3 \rangle_{H'} &= \langle (H_2 - H')^3 + H_4^3 + 3(H_2 - H')H_3^2 + 3(H_2 - H')H_4^2 + 3H_3^2H_4 + 3(H_2 - H')^2H_4 \rangle_{H'} \\ \langle \delta H^4 \rangle_{H'} &= \langle (H_2 - H')^4 + H_4^4 + H_3^4 + 6(H_2 - H')^2H_3^2 + 6(H_2 - H')^2H_4^2 + 4(H_2 - H')^3H_4 + \\ &10(H_2 - H')H_4H_3^2 + 6H_3^2H_4^2 + 4(H_2 - H')H_4^3 \rangle_{H'} \end{aligned} \quad (10)$$

在式(10)中注意到了立方项的存在。在计算中运用动量空间的平面球谐函数近似,有:

$$\delta_{\vec{k}_1 + \dots + \vec{k}_{n,0}} \delta_{\vec{k}_{n+1} + \dots + \vec{k}_{n+m,0}} = \delta_{\vec{k}_1 + \dots + \vec{k}_{n+m,0}} \quad (11)$$

通过上面的方法进行计算得:

$$\begin{aligned} \delta H &= (\tau - \Delta) S(\Delta) + 0.9333 S^2(\Delta), \\ \delta H^2 &= (\tau - \Delta)^2 S^2(\Delta) + [0.194 + 1.8667(\tau - \Delta)] S^3(\Delta) + 0.0198 S^4(\Delta) \\ \delta H^3 &= (\tau - \Delta)^3 S^3(\Delta) + [0.582 + 2.8(\tau - \Delta)] (\tau - \Delta) S^4(\Delta) + \\ &[0.0594(\tau - \Delta) + 0.5432] S^5(\Delta) + 0.2754 S^6(\Delta) \\ \delta H^4 &= (\tau - \Delta)^4 S^4(\Delta) + [1.164 + 3.7333(\tau - \Delta)] (\tau - \Delta)^2 S^5(\Delta) + [0.0044 + 0.1188(\tau - \Delta)^2 + \\ &1.8107(\tau - \Delta)] S^6(\Delta) + [0.023 + 1.1(\tau - \Delta)] S^7(\Delta) + 0.338 S^8(\Delta) \end{aligned} \quad (12)$$

系统的自由能表达式为

$$\begin{aligned} F &= (\tau - \Delta) S(\Delta) + 0.9333 S^2(\Delta) - \\ &0.097\beta S^3(\Delta) + 0.4257\beta S^4(\Delta) + 0.0003\beta S^5(\Delta) + \\ &0.3077\beta^2 S^6(\Delta) + 0.0029\beta^3 S^6(\Delta) - \end{aligned}$$

$$0.0065\beta^3 S^7(\Delta) + 0.2099\beta^3 S^8(\Delta) \quad (13)$$

当系统自由能最小时,系统达到平衡态,则参数 Δ 应满足下面方程:

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta} = 0 \quad \text{和} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \Delta^2} > 0 \quad (14)$$

由(14)得出约化温度 τ 和反相关长度参数 Δ 的非线性方程的表达式:

$$\left\{ (\tau_p - \Delta_p) + 1.8667S(\Delta) - 0.291\beta S^2(\Delta) + 1.7028\beta S^3(\Delta) + 0.001\beta^2 S^4(\Delta) + 1.5384\beta^2 S^5(\Delta) + 0.0173\beta^3 S^5(\Delta) - 0.0452\beta^3 S^6(\Delta) + 1.679\beta^3 S^7(\Delta) \right\} \frac{\partial S_p(\Delta)}{\partial \Delta_p} = 0 \quad (15)$$

其中 $\tau_p, \Delta_p, S_p(\Delta)$ 表示系统平衡态时的函数。我们根据实际计算的需要选取参数 β, ν, κ 的取值。通过上面的等式可以得到一个自洽方程

$$\Delta_p = \tau_p + 1.8667S(\Delta) - 0.291\beta S^2(\Delta) + 1.7028\beta S^3(\Delta) + 0.001\beta^2 S^4(\Delta) + 1.5384\beta^2 S^5(\Delta) + 0.0173\beta^3 S^5(\Delta) - 0.0452\beta^3 S^6(\Delta) + 1.679\beta^3 S^7(\Delta) \quad (16)$$

在式(16)中 $\Delta_p = \Delta + \tau_p$ 。

3 相变比热与约化温度关系的分析

通过有效哈密顿简化形式我们有可能计算所有的相变物理量。但是由于计算量比较繁琐,我们只能通过蓝相Ⅲ到各向同性相相变的比热计算来说明一级相变的存在。系统相变比热的数学表达式为,

$$C = -T \frac{\partial^2 \left(\frac{F}{\nu} \right)}{\partial T^2} \approx T \frac{\partial \Delta}{\partial \tau} \frac{\partial S}{\partial \Delta} \quad (17)$$

将式(13)、(16)代入式(17)就可以得到比热与约化温度的关系(如图 1)。其中截止参数 $n=1$, 能量变化参数 $\alpha=0.2$, 相对弹性参数 $\rho=1$, 手性参数 κ 分别取为 0.25、0.5 和 1.0。通过图 1 我们观察到:图(a)中当 $\tau < 0$ 时,比热增加;当 $\tau = 0$ 时系统的比热最大;当 $\tau > 0$ 时,比热下降。图(b)和图(c)中曲线变化趋势与图(a)基本相似,但当手性参数取值越大,对应的比热越大。当 $\tau < 0$ 时,手性参数越小比热增加越迅速。当 $\tau > 0$ 时,手性参数越小比热下降越快。我们知道 $\partial \Delta / \partial \tau = 0$ 表示临界点的存在,当 $\partial \Delta / \partial \tau < 0$ 表示一级相变的存在。由式(17)中比热为正值并且 $\partial S / \partial \Delta < 0$, 则 $\partial \Delta / \partial \tau < 0$ 。这就表明蓝相Ⅲ到各向同性相存在着一级相变。从图 1 中看到 $\kappa=0.25$ 时,在 $\tau=0$ 附近比热的变化最大。该曲线行为表明是相变前的体系,那么它也就接近于相变临界点。由图 1 我们也能分析出 $\kappa=0.5$ 和 $\kappa=1.0$ 存在着一级相

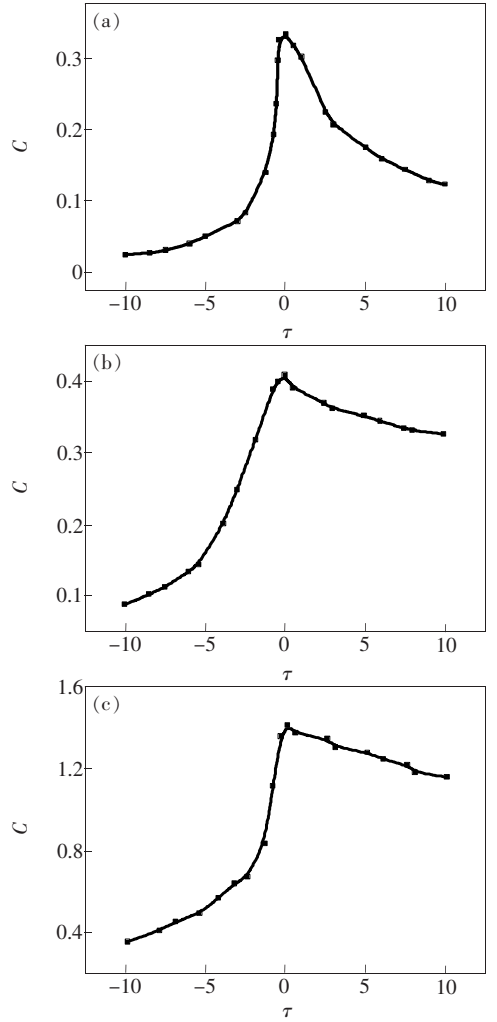


图 1 比热 C 与约化温度 τ 的关系。(a) $\kappa=0.25$; (b) $\kappa=0.5$; (c) $\kappa=1$ 。

Fig. 1 Relation between specific heat C and reduce temperature τ . (a) $\kappa=0.25$; (b) $\kappa=0.5$; (c) $\kappa=1$.

变,只是在我们研究比热时 $\kappa=0.25$ 更能说明相变的存在。

4 结 论

通过四阶累积展开理论和相变的自洽模型给出了高阶项的计算结果得到了相变比热和约化温度 τ 的关系。虽然由图 1 中的曲线变化并不能得出蓝相Ⅲ到各向同性相的相变不连续的相变曲线,但是临界约化温度点的存在说明了蓝相Ⅲ到各向同性相的相变结束于一临界点。从而说明蓝相Ⅲ为各向同性相,也有些研究者称其为“雾相”^[7],这与实验中得出的结论^[8]相符合。此项工作为研究蓝相Ⅲ的物理特性如光学性质^[9]、力学性质奠定了理论依据。

参 考 文 献:

[1] 刘建军,沈曼,杨国琛. 液晶中一种稳定的相态-蓝相 [J]. 物理, 2003,32(5):327-331.

[2] Liu J J, Yang G C, Shen M. Microscopic theory of blue phases I and II of liquid crystal [J]. *Commun. Theor. Phys*, 2004, 42(1):131-140.

[3] 谢毓章. 液晶物理学 [M]. 北京:科学出版社, 1988:580-582.

[4] Ciesla M, Longa L. Self-consistent model of blue phase III to isotropic phase transition [J]. *Phys. Rev. E*, 2004,70 (012701):1-3.

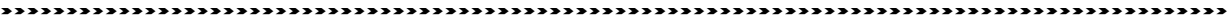
[5] Longa L, Ciesla M, Trebin H R. Correlations in the isotropic phases of chiral liquid crystals: The role of helicity modes [J]. *Phys. Rev. E*,2003,67(061705): 1-11.

[6] Goldenfeld N. Lectures on Phase Transition and the Renormalization Group [M]//*Frontiers in Physics*, MA:Addi-son-wesley,1992,85:751-775.

[7] 王汝政,沈曼,刘建军. 液晶中的蓝相Ⅲ [J]. 液晶与显示, 2005,20(4):282-285.

[8] Henrich O, Stratford K, Cates M E, *et al.* Structure of blue phase III of cholesteric liquid crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106(10):85-89.

[9] 李增俊,沈冬. 含偶氮基团的不对称弯曲型液晶分子的合成及其光谱特性 [J]. 液晶与显示, 2011, 26(3): 274-280.



数值范围的表示法

1. 数值范围采用波浪号“~”。
2. 书写百分数范围,每个百分数后面的“%”都要重复写出。例如“10 %~20 %”不能写成“10~20 %”。
3. 书写用万或亿表示的数值范围,每个数值中的万或亿不得省略。例如 2 万~5 万,不能写成 2~5 万。
4. 书写具有相同幂次的数值范围,每个数值中的幂次都要重复写出。例如“ $3\times10^5\sim5\times10^5$ ”不能写成“ $3\sim5\times10^5$ ”,但可以写“ $(3\sim5)\times10^5$ ”。
5. 单位相同的量值范围,前一个量值的单位可以省略,只需在后一个量值上写出。例如:“5 mm~8 mm”应写作“5~8 mm”。
6. 单位不完全相同的量值范围,每个量值的单位应全部写出。例如:2 h~2 h30 min(但最好改为“2~2.5 h”)。