

文章编号: 1007-2780(2013)05-0661-07

含偶极矩的 V 形液晶分子系统的相变

白林玉, 刘 红*

(南京师范大学 物理科学与技术学院, 江苏 南京 210023, E-mail: bailinyu123@163.com)

摘 要: 文章中考虑了一带有电偶极矩的 V 形液晶分子系统, 假设液晶分子长棒间的简单相互作用以及电偶极矩间的相互作用形式, 利用平均场理论, 得到含电偶极矩的 V 形液晶分子系统在电偶极矩间相互作用强度(v_0)和温度(t)平面内的相图, 以及在 V 形液晶分子间夹角(α)和温度平面内的三类相图。结果表明, 在 v_0 - t 平面内的相图曲线中, 存在由各向同性相经一级相变直接进入双轴向列相的 Landau 曲线; 而在 α - t 平面内的第一类相图曲线中, 当 v_0 较小时, 不存在 Landau 曲线; 在第二类相图中(v_0 较大时), 在合适的电偶极矩相互作用强度和分子间夹角的范围内, 系统的相变曲线中才会出现 Landau 曲线; 在第三类相图中(v_0 最大时), 相图特征则与第二类相图相反。

关 键 词: 双轴向列相; 相变; V 形液晶分子

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132805.0661

Phase Transitions of Liquid Crystal System Consisted by V-Shaped Molecules with Dipole Moments

BAI Lin-yu, LIU Hong*

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University,
Nanjing 210023, China, E-mail: bailinyu123@163.com)

Abstract: The phase transitions of liquid crystal system consisted by V-shaped molecules with dipole moments are studied in this paper. Based on a simple interaction energy between rigid molecules and interaction energy between dipoles, the phase diagrams in the plane of interaction strength between dipoles (v_0) and temperature (t) are obtained by mean-field theory. Three types of phase diagrams in the plane of the angle (α) of the V-shaped molecules and temperature are also obtained. The results show that in the v_0 - t plane, decreasing temperature can make the isotropic phase entering into biaxial nematic phase by the first order transition, therefore Landau curve exists. In the α - t plane, the first type of phase diagram shows that, while v_0 is relatively small, Landau curve does not exist. Yet, in the second type of phase diagram, where v_0 is larger, only for appropriate interaction strength and in the appropriate range of values, can Landau curve exist. In the third type where v_0 is the largest, the feature of the phase diagram is the opposite of the feature of the second type.

Key words: biaxial nematic; phase transition; V-shaped liquid crystal molecules

收稿日期: 2013-05-14; 修订日期: 2013-06-13

基金项目: 江苏省科技厅项目(No. BK2009399)

作者简介: 白林玉(1986—), 女, 山西吕梁人, 硕士, 研究方向为液晶物理理论。

* 通信联系人, E-mail: 06028@njnu.edu.cn

1 引 言

在液晶相变研究中,双轴向列相液晶的存在一直是理论和实验研究的重要课题。早在 1970 年 Freiser^[1]就从理论上指出了双轴向列相的可能存在。在实验上,Yu 和 Saupe^[2]于 1980 年在溶致液晶中测得双轴向列相的存在。在热致液晶系统中,人们一直在寻找双轴向列相。虽然有一些初步实验,但这些实验均未得到一致承认^[3-4],直到最近几年,人们开始在两类液晶分子系统中找到双轴相。第一类是由刚性弯曲核分子或 V 形分子构成的热致液晶。2004 年,Acharya^[5]在带有较强电偶极矩的 V 形分子系统中测出了其独特的 X 射线衍射图案,结果清晰地展示出系统具有双轴相。同年,Madsen^[6]等利用氘核磁共振也在对称 V 形(回力棒形)分子构成的热致液晶中明确测出双轴相。第二类是由弹性键连接的四足形分子构成的液晶系统。动态光散射显示其双轴相的存在^[7]。2005 年 Bates^[8]等用 Monte Carlo 模拟研究了 V 形液晶分子系统所产生的相变。王慧^[9]利用平均场理论研究了 Y 形分子的相变,并得到与文献[8]一致的相图特征。在其相图中,存在一 Landau 点,系统只有在这一点上才可能直接由各向同性相进入双轴相。在其他分子结构参数区域,系统必须先经过单轴相,且在温度极低的情况下,才可能进入双轴相。因此实验上很难测出双轴相。考虑到在实验^[5]中实际的 V 形分子具有很强的电偶极矩,正是由于这种电偶极矩,使得系统能在较高温度下产生沿某方向的优先排列,从而使系统进入双轴向列相。为了研究此电偶极矩对液晶系统相变的影响,Bates 又在 Monte Carlo 模拟中,加上了电偶极矩间的相互作用项,并得到了新的相图^[10]。为进一步详细研究偶极矩对相变的影响,本文考虑了具有电偶极矩的 V 形分子模型,假设分子间的简单相互作用能,利用平均场理论,得到含电偶极矩的液晶系统的相图,讨论其相图的特征并将结果与文献[10]相比较。

2 理论推导

在分子总数为 N 的液晶系统中,考虑如下两个 V 形液晶分子。任意液晶分子 1 由两个刚性液晶长棒(沿两棒方向的单位矢量分别为 $\hat{a}_1, \hat{c}_1$)

和电偶极矩(单位矢量为 $\hat{p}_1$)构成,两长棒间的夹角为 α ,为固定值,如图 1 所示。

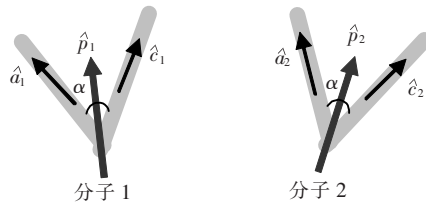


图 1 含偶极矩的 V 形液晶分子示意图

Fig. 1 V-shaped liquid crystal molecules with dipole moments

假设液晶分子 1,2 中长棒 a_1, a_2 (单位矢量用 $\hat{a}_1, \hat{a}_2$ 表示)间的相互作用能为: $V_{a_1 a_2} = -v_{a_1 a_2} \cdot P_2(\cos\theta_{a_1 a_2})$, 其中 $\theta_{a_1 a_2}$ 为两棒间的夹角, $v_{a_1 a_2} = \frac{\kappa a^2}{N}$ 为相互作用强度系数,设其大小为两棒长 a 的乘积, κ 为常数; $P_2(\cos\theta_{a_1 a_2}) = \frac{3}{2}(\hat{a}_1 \cdot \hat{a}_2)^2 - \frac{1}{2}$ 为二阶勒让德多项式。类似地,我们可以写出棒 a_1 与 c_2, c_1 与 a_2, c_1 与 c_2 间的相互作用能形式。则任意分子 1,2 间的总液晶相互作用能为棒与棒间相互作用的叠加,即:

$$V_{12}^0 = -v_{a_1 a_2} P_2(\cos\theta_{a_1 a_2}) - v_{c_1 c_2} P_2(\cos\theta_{c_1 c_2}) - v_{a_1 c_2} P_2(\cos\theta_{a_1 c_2}) - v_{c_1 a_2} P_2(\cos\theta_{c_1 a_2}) \quad (1)$$

其中 $v_{c_1 c_2} = \frac{\kappa c^2}{N}, v_{a_1 c_2} = v_{c_1 a_2} = \frac{\kappa ac}{N}, c$ 为 c_1, c_2 的棒长。

而偶极子间相互作用能的表达式,采用文献[11]的一般形式,设两分子的偶极矩分别为 $p_1 = p\hat{p}_1, p_2 = p\hat{p}_2$ 其表达式写为:

$$V'_{12}(p_1, p_2, r) = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\omega} J_{12}^{\mu\nu\omega}(r) [p_1 \cdot r]^\mu [p_2 \cdot r]^\nu [p_1 \cdot p_2]^\omega \quad (2)$$

其中 $\mu, \nu, \omega = 0, 1, 2 \dots$ 均为整数, $r = r\hat{r}$ 为两个偶极子间的位置矢量, $J_{12}^{\mu\nu\omega}$ 为 r 的函数。为满足 $V'_{12}(p_1, p_2, r) = -V'_{12}(-p_1, p_2, r)$ 以及 $V'_{12}(p_1, p_2, r) = -V'_{12}(p_1, -p_2, r)$, 要求 $\mu + \omega = 2k_1 + 1, \nu + \omega = 2k_2 + 1, k_1, k_2 = 0, 1, 2 \dots$ 为整数。为简单起见,取最低阶项,即令 $\mu = 0, \nu = 0, \omega = 1$ 和 $\mu = 1, \nu = 1, \omega = 0$, 则偶极矩间的相互作用能可表达如下:

$$V'_{12}(p_1, p_2, r) = -\frac{1}{2} J_{12}^{001}(p_1 \cdot p_2) - \frac{1}{2} J_{12}^{110}(p_1 \cdot r)(p_2 \cdot r) \quad (3)$$

将式(3)中的相互作用能对 $\mathbf{r}$ 求平均, 利用

$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \epsilon_i \epsilon_j \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{4\pi}{3} \delta_{ij}$, $i, j = x, y, z$, 其中 ϵ_i 为单位矢量 $\hat{\mathbf{r}}$ 的直角坐标分量, 得:

$$\langle V'_{12}(\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2, \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}} = -2\pi p^2 \left(C_1 + \frac{C_2}{3} \right) \cdot$$

$$(\hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2) \equiv -\frac{V_0}{N} P_1(\cos\theta_{p_1 p_2}) \quad (4)$$

其中 $P_1(\cos\theta_{p_1 p_2}) = \hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2$ 为一阶勒让德多项式,

$C_1 = \int_0^R J_{12}^{001}(r) r^2 dr$, $C_2 = \int_0^R J_{12}^{110}(r) r^4 dr$ 为常数。

当 $V_0 > 0$ 时偶极矩趋于平行排列, 当 $V_0 < 0$ 时偶极矩趋于反平行排列。本文采取 $V_0 > 0$ 的形式, 此形式与文献[10]所采用的形式完全相同, 这是为了对照计算机模拟文献[10]的结果, 并进一步对相变特征加以详细研究。为简单起见, 考虑对称 V 形分子, 即两棒长相等 ($a=c$), 则分子 1, 2 间的总相互作用能为:

$$V_{12} = -\frac{\kappa a^2}{N} [P_2(\cos\theta_{a_1 a_2}) + P_2(\cos\theta_{c_1 c_2}) +$$

$$P_2(\cos\theta_{a_1 c_2}) + P_2(\cos\theta_{c_1 a_2})] - \frac{V_0}{N} P_1(\cos\theta_{p_1 p_2}) \quad (5)$$

在与分子固连的坐标系 ($\hat{\mathbf{l}}, \hat{\mathbf{m}}, \hat{\mathbf{n}}$) 中, V 形液晶分子取向示意图如图 2 所示。

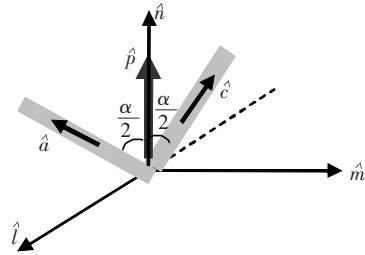


图 2 在与分子固连的坐标系中, 含偶极矩的 V 形液晶分子取向示意图

Fig. 2 Orientation of V-shaped molecule with dipole moment in coordinate system fixed on molecule

单位矢量 $\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{c}}, \hat{\mathbf{p}}$ 可表示为:

$$\hat{\mathbf{a}} = \sin \frac{\alpha}{2} \hat{\mathbf{l}} + \cos \frac{\alpha}{2} \hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{c}} =$$

$$-\sin \frac{\alpha}{2} \hat{\mathbf{l}} + \cos \frac{\alpha}{2} \hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{n}} \quad (6)$$

将以上 3 式代入式(5), 得

$$V_{12} = -\frac{\kappa}{N} \sum_{\alpha, \beta=l, n} A_\alpha A_\beta \left[\frac{3}{2} (\hat{\mathbf{a}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2)^2 - \frac{1}{2} \right] -$$

$$\frac{V_0}{N} (\hat{\mathbf{n}}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}}_2) \quad (7)$$

其中 $A_l = 2a \sin^2 \frac{\alpha}{2}$, $A_n = 2a \cos^2 \frac{\alpha}{2}$ 。再将单位矢量 $\hat{\mathbf{l}}_i, \hat{\mathbf{n}}_i$ ($i=1, 2$) 表示为直角坐标系的 3 个分量, 利用平均场理论, 对分子 2 的取向求平均, 得到:

$$\langle V_{12} \rangle_2 = -\frac{\kappa}{N} \left\{ A_l^2 \left[\left(\frac{3}{2} l_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) S_l + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) P_l \right] + A_n^2 \left[\left(\frac{3}{2} n_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) S_n + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (n_{1x}^2 - n_{1y}^2) P_n \right] + \right.$$

$$A_l A_n \left[\left(\frac{3}{2} l_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) S_n + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) P_n \right] + A_l A_n \left[\left(\frac{3}{2} n_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) S_l + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (n_{1x}^2 - n_{1y}^2) P_l \right] \left. \right\} -$$

$$\frac{V_0}{N} (n_{1x} S_x + n_{1y} S_y + n_{1z} S_z) \quad (8)$$

其中 $S_l = \langle \frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \rangle$, $P_l = \langle \frac{3}{2} (l_x^2 - l_y^2) \rangle$, $S_n = \langle \frac{3}{2} n_z^2 - \frac{1}{2} \rangle$, $P_n = \langle \frac{3}{2} (n_x^2 - n_y^2) \rangle$ 分别为单位矢量 $\hat{\mathbf{l}}, \hat{\mathbf{n}}$ 的序参数; $S_x = \langle n_x \rangle$, $S_y = \langle n_y \rangle$, $S_z = \langle n_z \rangle$ 分别为偶极子单位矢量沿 x, y, z 方向排列的有序度。

序参数 Q 矩阵定义为 $q_{i\alpha\beta} = \frac{3}{2} \langle i_\alpha i_\beta \rangle - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta}$, 其中 $i=l, n$; $\alpha, \beta=x, y, z$ 。液晶系统中第 i 个分子在其他分子产生的平均场中的能量为:

$$V_i = \sum_{j \neq i}^N V_{ij} \approx N \langle V_{ij} \rangle_j, \text{ 即}$$

$$V_i = -\kappa \left\{ A_l^2 \left[\left(\frac{3}{2} l_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) S_l + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) P_l \right] + A_n^2 \left[\left(\frac{3}{2} n_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) S_n + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (n_{1x}^2 - n_{1y}^2) P_n \right] + \right.$$

$$A_l A_n \left[\left(\frac{3}{2} l_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) S_n + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (l_{1x}^2 - l_{1y}^2) P_n \right] + A_l A_n \left[\left(\frac{3}{2} n_{1z}^2 - \frac{1}{2} \right) S_l + \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} (n_{1x}^2 - n_{1y}^2) P_l \right] \left. \right\} -$$

$$V_0 (n_{1x} S_x + n_{1y} S_y + n_{1z} S_z) \quad (9)$$

系统中第 i 个分子的取向几率分布函数为 $f(\Omega_i) = Ae^{-\frac{V_i(\Omega_i)}{k_B T}}$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, $A = \frac{1}{\int e^{-\frac{V_i(\Omega_i)}{k_B T}} d\Omega_i} = \frac{1}{Z}$ 为归一化常数, Z 为

配分函数。系统的自由能为:

$$F = U - TS \quad (10)$$

其中 S 为系统的熵, 系统的内能表达式如下:

$$U \approx \frac{N}{2} \langle V_i \rangle_i = \frac{N}{2} \left\{ \kappa \left[A_l^2 \left(S_l^2 + \frac{1}{3} P_l^2 \right) + 2A_l A_n \left(S_l S_n + \frac{1}{3} P_l P_n \right) + A_n^2 \left(S_n^2 + \frac{1}{3} P_n^2 \right) \right] + V_0 (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) \right\} \quad (11)$$

在平均场近似中, 系统的取向几率分布函数为 $f(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) = f(\Omega_1) f(\Omega_2) \dots f(\Omega_N)$ 则系统的熵为:

$$S = -k_B N \int \ln f(\Omega_1) f(\Omega_1) d\Omega_1 \quad (12)$$

将式(11)、(12)带入式(10)得到:

$$F = \frac{N}{2} \left\{ \kappa \left[A_l^2 \left(S_l^2 + \frac{1}{3} P_l^2 \right) + 2A_l A_n \left(S_l S_n + \frac{1}{3} P_l P_n \right) + A_n^2 \left(S_n^2 + \frac{1}{3} P_n^2 \right) \right] + V_0 (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) \right\} - Nk_B T \ln Z \quad (13)$$

将上式无量纲化, 令 $f = \frac{F}{\kappa N A^2}$, 得到单位分子自由能为:

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(S_l^2 + \frac{1}{3} P_l^2 \right) + r^2 \left(S_n^2 + \frac{1}{3} P_n^2 \right) + 2r \left(S_l S_n + \frac{1}{3} P_l P_n \right) + v_0 (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) \right] - t \ln Z \quad (14)$$

其中 $r = \text{ctg}^2 \frac{\alpha}{2}$, $v_0 = \frac{V_0}{\kappa A^2}$, $t = \frac{k_B T}{\kappa A^2}$ 。当系统处于平衡态时, 自由能有最小值, 将 f 对序参数求极值, 即

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial S_l} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial P_l} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial S_n} = 0, \\ \frac{\partial f}{\partial P_n} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial S_x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial S_y} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial S_z} = 0, \end{aligned}$$

可得到如下序参数所满足的自洽方程:

$$\begin{cases} S_l = \int f(\Omega) \left(\frac{3}{2} l_z^2 - \frac{1}{2} \right) d\Omega \\ P_l = \int f(\Omega) \frac{3}{2} (l_x^2 - l_y^2) d\Omega \\ S_n = \int f(\Omega) \left(\frac{3}{2} n_z^2 - \frac{1}{2} \right) d\Omega \\ P_n = \int f(\Omega) \frac{3}{2} (n_x^2 - n_y^2) d\Omega \\ S_x = \int f(\Omega) n_x d\Omega \\ S_y = \int f(\Omega) n_y d\Omega \\ S_z = \int f(\Omega) n_z d\Omega \end{cases} \quad (15)$$

在实验室坐标系中, 单位矢量 $\hat{l}, \hat{n}$ 可表示为

$$\begin{aligned} \hat{l} &= \sin\theta \cos\phi \hat{i} + \sin\theta \sin\phi \hat{j} + \cos\theta \hat{k} \\ \hat{n} &= (\cos\psi \cos\theta \cos\phi - \sin\psi \sin\phi) \hat{i} + \\ &(\cos\psi \cos\theta \sin\phi + \sin\psi \sin\phi) \hat{j} - \cos\psi \sin\theta \hat{k} \end{aligned} \quad (16)$$

将式(16)带入式(15), 对 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi d\psi$ 积分, 并通过数值计算可求出满足方程组(15)的序参数解。

3 数值计算与结果讨论

由于方程组(15)没有解析解, 通过对其进行数值求解, 可求出在平衡态下序参数随相互作用强度及温度的变化, 由此得到系统在偶极矩间相互作用强度和温度(v_0-t)平面内以及在分子间夹角和温度($\alpha-t$)平面内的相图, 进而对系统的相变特征进行讨论。

当 V 形液晶分子两液晶长棒间的夹角 α 为一固定值时, V 形液晶分子系统在 v_0-t 平面内的相图如图 3 所示。

图中 I 代表各向同性相液体; N^- 代表与分子固连的坐标系中两个单位矢量 $\hat{l}, \hat{n}$ 都垂直于某一轴排列的单轴向列相液晶(V 形分子平面的法线方向优先排列), N^+ 表示含偶极子的单位矢量 $\hat{n}$ 沿某一轴(如 z 轴)平行排列, 而 $\hat{l}$ 垂直于 z 轴排列的单轴向列相液晶; B 代表双轴向列相液晶, 此时液晶分子排列的方向有两个优先取向。实线表示一级相变, 序参数在相变点处不连续变化; 虚线表示二级相变, 序参数在相变点处连续变化。图 3(a)曲线表明, 在 $0.1 < v_0 < 0.43$ 和 $0.49 < v_0 < 0.9$

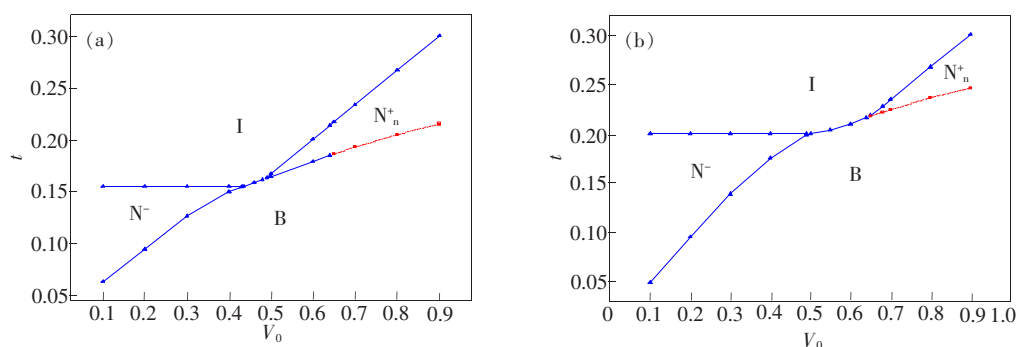


图 3 系统在相互作用强度 v_0 和温度 t 平面内的相图. (a) $\alpha = 118^\circ$, (b) $\alpha = 96^\circ$.

Fig. 3 Phase diagram of the system in the plane of interaction strength v_0 and temperature t . (a) $\alpha = 118^\circ$, (b) $\alpha = 96^\circ$.

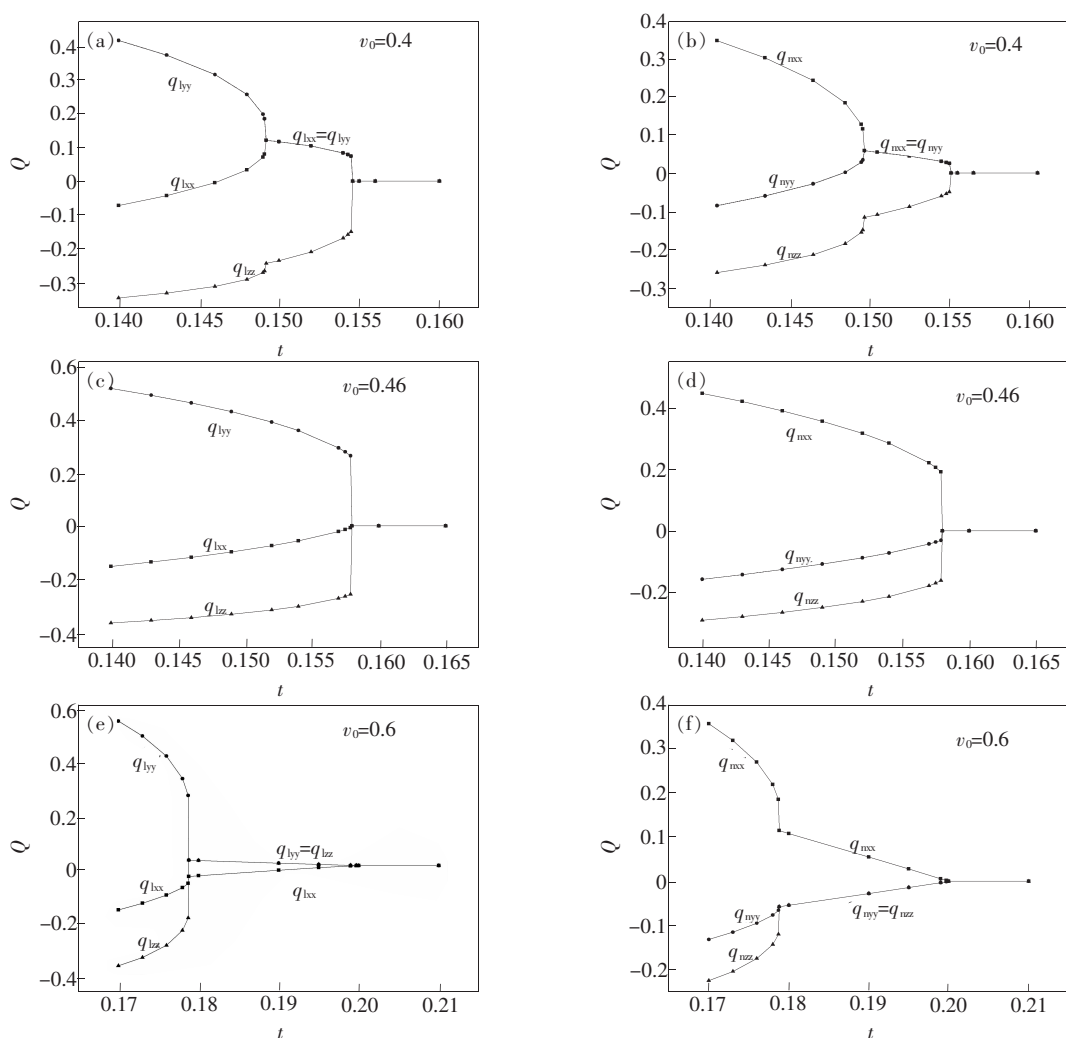


图 4 序参数矩阵元随温度的变化图. (a, b) 分别表示单位矢量 $\hat{l}$, $\hat{n}$ 的矩阵元.

Fig. 4 Curves of order parameter matrix elements versus temperature t . (a) (b) represent order parameter matrix elements for unit vectors $\hat{l}$ and $\hat{n}$ respectively.

的范围内,随着温度的降低,系统可由各向同性相液体进入单轴向列相液晶(相变温度为 t_{IN}),温度继续降低,系统由单轴向列相液晶进入双轴向列相液晶(相变温度为 t_{NB})。在给定 $\alpha = 118^\circ$, $0.43 <$

$v_0 < 0.49$ 和 $\alpha = 96^\circ$, $0.49 < v_0 < 0.65$ 的范围内,系统可由各向同性相液体直接进入双轴向列相液晶(相变温度为 t_{IB}),此段曲线称为 Landau 曲线。另外比较图 3(a)和图 3(b)可知,随着分子间

夹角 α 的减小,系统的相变温度 t_{IN} 、 t_{NB} 、 t_{IB} 均升高,且系统能在更大的相互作用强度系数范围内(即较大的 Landau 曲线范围内)由各向同性相直接进入双轴向列相。

当 $\alpha=118^\circ$, v_0 分别为 0.4、0.46、0.6 时,单位矢量 $\hat{l}$, $\hat{n}$ 序参数的矩阵元随温度的变化分别由图 4 画出。

图 4(a)(b)表明,在 $v_0=0.4$ 时,当 $t \geq t_{IN}=0.1546$,系统为各向同性相。在 $t_{NB} \leq t < t_{IN}$ ($t_{NB}=0.1492$) 范围内,序参数满足 $q_{lzz} < 0$, $q_{lxx} = q_{lyy}$; $q_{nzz} < 0$, $q_{nxx} = q_{nyy}$,这表明 $\hat{l}$, $\hat{n}$ 均垂直于 z 轴排列,系统为单轴向列相,用 N^- 表示。在相变温度 t_{IN} 处,序参数不连续,为一级相变。当 $t < t_{NB}$ 时, $q_{lyy} > 0$, $q_{nxx} > 0$,表示 $\hat{l}$, $\hat{n}$ 分别沿 y , x 轴有优先排列取向,系统为双轴向列相,且相变为二级相变。而在图 4(c)(d)中,当 $v_0=0.46$ 时,在 $t < t_{IB}=0.158$ 范围内,序参数在相变温度处的不连续跃变表明,系统由各向同性相液体经一级相变直接进入双轴向列相液晶。在图 4(e)(f)中,在 $t_{NB} < t < t_{IN}$ 的范围内, ($t_{IN}=0.2$, $t_{NB}=0.18$), $q_{nxx} > 0$, $q_{nyy} = q_{nzz} < 0$, $q_{lxx} < 0$, $q_{lyy} = q_{lzz} > 0$,表示系统为 $\hat{n}$ 沿 x 轴排列, $\hat{l}$ 垂直于 x 轴排列的单轴向列相,用 N_n^+ 表示。在相变温度 t_{IN} 处,序参数的跃变极小,为近似连续或极弱的一级相变。

当 V 形液晶分子偶极矩间相互作用强度系

数 v_0 固定时,系统在 αt 平面内的相图如图 5 所示。

由图 5(a)可知,当 $v_0=0.4$,随着温度的降低,系统在所有 α 范围内均首先由各向同性相进入单轴相,再由单轴相进入双轴相,无 Landau 点或 Landau 曲线。图 5(b)表明,在 $1.8 < \alpha < 2.7$ 的范围内,存在 Landau 曲线,系统可直接由各向同性相直接进入双轴相,这一相图与计算机模拟文献[10]所得结果一致。这表明要使系统产生双轴相,需要恰当的分子结构参数(α 值)和恰当的偶极矩间相互作用强度(v_0 值)。图 5(c),(d)均表明,随着 v_0 的增加,原先的 Landau 曲线消失,在 $1.94 < \alpha < 2.53$ (或 $1.76 < \alpha < 2.80$) 的范围内,系统只能先进入单轴相,再进入双轴相。但在 $\alpha < 1.94$ 和 $\alpha > 2.53$ (或 $\alpha < 1.75$ 和 $\alpha > 2.80$) 的范围内,相图出现 Landau 曲线,系统可由各向同性相直接进入双轴向列相。

在相变曲线 5(a)中,考虑某一固定的 α (如 $\alpha=2.2$) 值上的相变,在 v_0 较小时 ($v_0=0.4$),偶极矩间的相互作用不够强,分子平面法线沿某一方向优先排列,系统为单轴相液晶 N^- 。只有降低温度,系统才可进入双轴相。随着 v_0 的增加 ($v_0=0.46$, 图 5(b)),偶极矩间的相互作用增强, $\hat{n}$ 可以在较高温度下沿某一方向优先排列,而同时 $\hat{l}$ 亦可沿另一垂直方向优先排列,系统为双轴

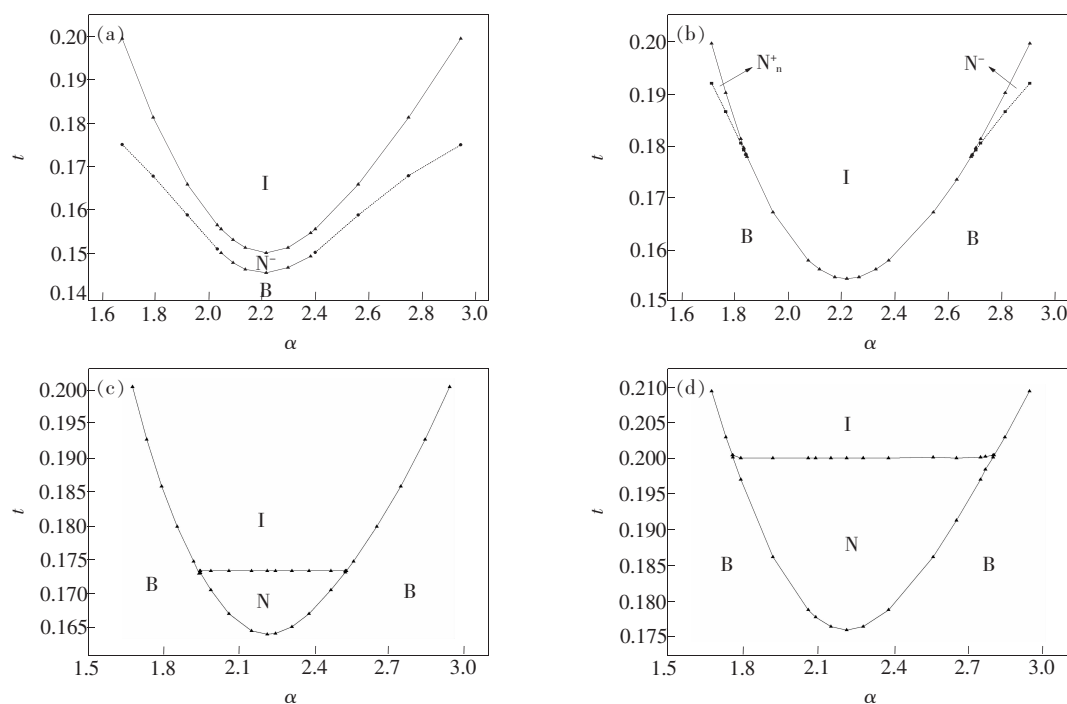


图 5 系统在分子夹角 α 和温度 t 平面内的相图。(a)(b)(c)(d)中 v_0 分别为 0.4、0.46、0.52、0.6。

Fig. 5 Phase diagram of the system in the plane of the molecular angle α and temperature t . In (a, b, c, d), v_0 is 0.4, 0.46, 0.52, 0.6 respectively.

相。相变曲线中出现 Landau 曲线。随着 v_0 的进一步增加($v_0 = 0.52$, 图 5(c)), 在此 α 值上的系统, 由于偶极矩相互作用的增加, 导致 $\hat{n}$ 平行排列的趋势强于 $\hat{l}$ 的平行排列趋势, 因此, $\hat{n}$ 首先沿某一方向优先排列, 而 $\hat{l}$ 垂直于此方向排列, 系统为单轴相。增大 α , 增大 $\hat{l}$ 平行排列的趋势, 使得 $\hat{l}$, $\hat{n}$ 同时沿两个相互垂直的方向优先排列, 系统可以由各向同性相直接进入双轴相。此外由图 5(c,d) 可以看出, 随着 v_0 的增大, 原先可以在某一 α 参数下直接由各向同性相进入双轴相的系统, 现在由于偶极矩相互作用的加强, 系统只能先进入单轴相, 曲线中的单轴相区域扩大。

4 结 论

考虑了带有电偶极矩的 V 形液晶分子系统。假设液晶分子长棒间的简单相互作用以及电偶极矩间的相互作用形式, 将分子间的相互作用能看为棒与棒间, 电偶极矩与电偶极矩间相互作用能的叠加, 利用平均场理论, 得到平衡态下系统的序参数在给定分子结构参数(即 V 形分子夹角 α 和电偶极矩相互作用强度 v_0) 时随温度 t 的变化, 并

得到系统在 v_0-t 平面内以及在 αt 平面内的相图。结果显示在 v_0-t 平面内, 对于合适的 α 值, 相图存在 Landau 曲线, 在此曲线上系统可由各向同性相经一级相变直接进入双轴向列相。对于不同的 v_0 值, 系统在 αt 平面内的相图可分为 3 类。在第一类中, 当偶极子间相互作用强度较小($v_0 = 0.4$) 时, 系统在所有 α 值范围内均首先由各向同性相进入单轴相, 再由单轴相进入双轴相, 无 Landau 点或 Landau 曲线。在第二类相图中, 当 v_0 增大($v_0 = 0.46$) 时, 相图在 $1.8 < \alpha < 2.7$ 范围内存在 Landau 曲线, 而在 $\alpha < 1.8$ 和 $\alpha > 2.7$ 的范围内, 随着温度的降低, 系统需先进入单轴相, 再进入双轴相。这一相图与计算机模拟文献[10]所得结果一致。在第 3 类相图中, v_0 进一步增大($v_0 = 0.52, 0.6$), 相图特征与第二类相图相反。在 $1.94 < \alpha < 2.53$ (或 $1.76 < \alpha < 2.80$) 的范围内, 降低温度, 系统需先进入单轴相, 再进入双轴相。但在 $\alpha < 1.94$ 和 $\alpha > 2.53$ (或 $\alpha < 1.75$ 和 $\alpha > 2.80$) 的范围内, 相图出现 Landau 曲线, 系统可经一级相变由各向同性相直接进入双轴向列相。

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] Shenouda I G, Shi Y, Neubert M E. Mesomorphic properties of 4-[3',4',5'-tri(p-n-Dodecyloxybenzyloxy)]-benzyloxy-4'''-p-n-Dodecyloxybenzyloxybiphenyl [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 257(1):209-218.
- [4] Hughes J R, Kothe G, Luckhurst G R, et al. A deuterium nuclear magnetic resonance investigation of the symmetry and orientational order of the nematic phase of 4-[3,4,5-tris(4-dodecyloxybenzyloxy)benzyloxy]-4'-(4-dodecyloxybenzyloxy)-1,1'-biphenyl. A biaxial nematic? [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107(21):9252-9263.
- [5] Acharya B R, Primak A, Kumar S. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(14): 145506(1-4).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] 王慧. 对称 Y 型分子向列相液晶的相变 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(3):301-305.
- [10] Bates M A. Bent core molecules and the biaxial nematic phase: A transverse dipole widens the optimal angle [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 437(4-6):189-192.
- [11] Vertogen G, Flapper S D P, Dullemond O. Elastic constants of nematic and cholesteric liquid crystals and tensor fields [J]. *J. Chem. Phys.* 1982, 76(1):616-618.