

文章编号:1007-2780(2015)02-0194-08

十字形液晶分子混合物系统的相变

朱玲玲, 刘 红*

(南京师范大学 物理科学与技术学院, 江苏 南京 210023)

摘要:研究了由 2 种十字形液晶分子构成的混合物系统。假设分子间的简单相互作用, 运用平均场理论, 得到混合物液晶在分子结构参数 r_A (A 类液晶分子短、长棒比) 和约化温度 t 平面内的相图。结果表明, 相图存在一 Landau 点, 系统经此点由各向同性相可直接进入双轴向列相。此点所对应的优化分子结构与 A, B 类分子结构、混合比有关。按等比例混合的棒状、圆盘状液晶分子系统即具有此优化分子结构。随着 B 类液晶分子短、长棒的比值 r_B 增加, Landau 点处的 r_A 减少。对比混合物系统和相分离系统的自由能曲线, 发现增加异种液晶分子间的相互作用强度, 升高温度, 缩小异种分子间的形状差异可使系统不发生相分离。

关 键 词: 混合物; 双轴向列相; 相变

中图分类号: O753⁺. 2 **文献标识码:** A **doi:** 10. 3788/YJYXS20153002. 0194

Phase transitions of binary mixtures of cross-like liquid crystal molecules

ZHU Ling-ling, LIU Hong*

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A binary mixture of two different cross-like molecules is considered. Supposing a simple interaction model between molecules, and using mean field approximation, phase diagrams in the plane of molecular structure parameter r_A (the length ratio of short and long rods of A type molecule) and reduced temperature t are obtained. The results show there exists a Landau point, through which the binary mixture can enter directly from isotropic phase to biaxial nematic phase. The optimal molecular structure at this point depends on the structures, the number ratio of A and B type molecules. Mixing rod-like and plate-like molecules with equal numbers will lead to this optimal structure. When r_B , the length ratio of short and long rods of B type molecules increases, the r_A value at Landau point decreases. Comparing the free energy curves corresponding to mixed system and phase separated system completely, it is found that by increasing the interaction strength between different types of molecules, increasing temperature, decreasing the structural difference between different molecules, the chance of phase separation will be reduced.

Key words: binary mixture; biaxial nematic; phase transition

收稿日期: 2014-07-14; 修订日期: 2014-08-08.

基金项目: 江苏省科技厅项目 (No. BK2009399)

* 通信联系人, E-mail: 06028@njnu.edu.cn

1 引言

双轴向列液晶的相变一直是液晶理论和实验研究的课题。近年来由于小分子热致双轴向列相的发现,以及其在显示方面的潜在应用价值,使得人们对双轴向列液晶的相变研究产生新的兴趣。

理论上,1970年 Freiser^[1]利用一具有旋转不变性的分子相互作用能,在平均场近似下,得到系统自由能为序参数的函数,指出在平衡态下双轴向列相出现的可能。在实验上,1980年 Yu 和 Saupe^[2]在由钾、十二酸酯-1 正癸醇构成溶致液晶系统中,通过小范围的变化温度和浓度,第一次测得双轴向列相的存在。在热致液晶系统中,想要得到双轴向列相比较困难。经过二十多年的寻找,小分子热致液晶中的双轴相才被证实。Acharya^[3]在由刚性弯曲核分子^[4](或 V 形分子)构成的热致液晶中测出其独特的 X 射线衍射图案,结果清晰地展示出系统的双轴相。Madsen^[5]等利用氘核磁共振在带有永久偶极矩的 V 形液晶分子系统中也明确测出双轴相。2006 年 Neupane^[6]等在由弹性键连接的四足形液晶分子系统中运用光的动态散射也测出了双轴相。

在弯曲核分子系统中,产生双轴相的主要原因是由于分子含有较强的电偶极矩;在四足形分子系统中,由于弹性键的存在使分子短轴转动受限,系统容易出现双轴相。传统上,能产生双轴向列液晶的分子模型,除了上述分子以外,还有棒状和盘状液晶分子相混合的系统^[7]。但在这种液晶系统中,相不稳定性一直是关键问题。以往的研究显示,混合物液晶中的双轴相有可能分离成两种单轴相,其中一部分主要由棒状液晶分子构成,另一部分主要由盘状分子构成^[8-9]。2002 年, Szabolcs Varga 等^[10]运用 Onsager 理论研究了棒盘状混合物液晶系统的相变,讨论了异种液晶分子相互排斥作用强度与相稳定的关系。为避免相分离的出现, Alejandro Cuetos^[11]等使用 Monte Carlo 模拟,对异种分子间的相互作用引进了一吸引势,从而得到稳定的双轴相。Torsten Hegmann^[12]等在实验上采用 2 种液晶分子(均可抽象为矩形板)的混合物,其异种液晶分子间相互作用不同于同种分子间相互作用,它们之间具有面

面相互吸引的作用,这使得矩形板的短轴转动自由度受到限制,系统被测出双轴近晶 A 相,这表明存在着异种分子相互作用不同于同种分子相互作用的混合物系统。为进一步研究混合物液晶系统中双轴相的稳定性问题与相互作用势的关系,本研究考虑两种矩形板液晶分子构成的混合物,将其抽象为十字形分子。假设同种和异种液晶相互作用强度彼此独立,利用平均场理论,研究平衡态时双轴相序参数与相互作用强度,分子结构,成分比等的关系,并讨论当异种分子间相互作用强度不同时,系统在何种参数范围内会出现稳定的双轴相。

2 理论推导

考虑由两类十字形液晶分子构成的混合物, A 类液晶分子数为 N_A , B 类液晶分子数为 N_B , 总分子数为 $N = N_A + N_B$ 。对于如图所示的两十字形液晶分子,沿分子长、短棒的单位矢量分别为 $\hat{m}, \hat{l}$, 长度分别为 m, l 。

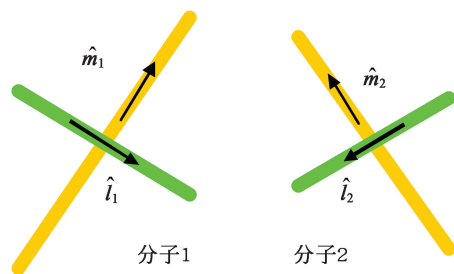


图1 十字形液晶分子结构示意图

Fig. 1 A schematic diagram of cross-like molecules

对于 A 类液晶分子,假设任意两棒(如 $\hat{l}_1$ 和 $\hat{l}_2$)间的相互作用能为 $v_{l_1 l_2}^A = -v_{l_1 l_2} P_2(\cos\theta_{l_1 l_2})$, 其中 $v_{l_1 l_2}$ 为相互作用强度系数,其大小正比于两棒长的乘积, $v_{l_1 l_2} = -\frac{\kappa l^2}{N}$, κ 为比例系数, N 为系统的分子总数, P_2 是二阶勒让德多项式, $\theta_{l_1 l_2}$ 为 l_1, l_2 两棒间的夹角。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 $\hat{l}_1, \hat{l}_2$ 趋向平行排列。类似地,可以假设 l_1 与 m_2, m_1 与 l_2, m_1 与 m_2 之间相互作用能的形式为 $v_{i_1 j_2}^A = -v_{i_1 j_2} P_2(\cos\theta_{i_1 j_2})$, 其中 $i, j = l, m$ 。假设两液晶分子间的相互作用能为棒与棒相互作用的叠加,

则任意分子 1 与分子 2 间的相互作用能为

$$V_{12}^A = -\nu_{l_1 l_2}^A P_2(\cos\theta_{l_1 l_2}) - \nu_{l_1 m_2}^A P_2(\cos\theta_{l_1 m_2}) - \nu_{m_1 l_2}^A P_2(\cos\theta_{m_1 l_2}) - \nu_{m_1 m_2}^A P_2(\cos\theta_{m_1 m_2}), \quad (1)$$

$$\text{其中: } \nu_{l_1 l_2}^A = -\frac{\kappa_A l_A^2}{N}, \nu_{l_1 m_2}^A = -\frac{\kappa_A l_A m_A}{N}, \nu_{m_1 l_2}^A = -\frac{\kappa_A m_A l_A}{N}, \nu_{m_1 m_2}^A = -\frac{\kappa_A m_A^2}{N}.$$

利用 $\langle l_{2i} l_{2j} \rangle = 0 (i \neq j, i, j = x, y)$, 得到 A 类液晶中任意分子 1 在 A 类液晶所有其余分子所产生的平均场中的能量为:

$$V_1^A = -\frac{N_A \kappa_A}{N} \left\{ \left[l_A \left(\frac{3}{2} l_{A_1 z}^2 - \frac{1}{2} \right) + m_A \left(\frac{3}{2} m_{A_1 z}^2 - \frac{1}{2} \right) \right] (l_A S_l^A + m_A S_m^A) + \frac{1}{3} \left[\frac{3}{2} l_A (l_{A_1 x}^2 - l_{A_1 y}^2) + \frac{3}{2} m_A (m_{A_1 x}^2 - m_{A_1 y}^2) \right] (l_A P_l^A + m_A P_m^A) \right\}. \quad (2)$$

其中: $S_l^A = \left\{ \frac{3}{2} l_{A_z}^2 - \frac{1}{2} \right\}$, $S_m^A = \left\{ \frac{3}{2} m_{A_z}^2 - \frac{1}{2} \right\}$ 分别为 A 类液晶分子 l, m 棒沿 z 轴的序参数。 $P_l^A = \frac{3}{2} \{ l_{A_x}^2 - l_{A_y}^2 \}$, $P_m^A = \frac{3}{2} \{ m_{A_x}^2 - m_{A_y}^2 \}$ 分别为 A 类液晶分子 l, m 棒沿 x, y 轴序参数的差。

根据序参数矩阵的定义^[13], 定义 α 棒序参数矩阵元为 $q_{ij}^{aA} = \langle \frac{3}{2} \alpha_{Ai} \alpha_{Aj} - \frac{1}{2} \delta_{ij} \rangle$, 则

$$q_{xx}^{aA} = -\frac{1}{2} (S_a^A - P_a^A),$$

$$q_{yy}^{aA} = -\frac{1}{2} (S_a^A + P_a^A),$$

$$q_{zz}^{aA} = S_a^A, \alpha = l, m.$$

根据序参数矩阵元的值, 可判断系统是否出现双轴相。例如当 $q_{xx}^{lA} > 0, q_{yy}^{mA} > 0$ 时, l, m 分别沿 x, y 轴有序排列, 系统为双轴向列相。

类似地, 可得 A 类分子 1 在所有 B 类液晶分子所产生的平均场中的能量为

$$V_1^{AB} = -\frac{N_B \kappa_{AB}}{N} \left\{ \left[l_A \left(\frac{3}{2} l_{A_1 z}^2 - \frac{1}{2} \right) + m_A \left(\frac{3}{2} m_{A_1 z}^2 - \frac{1}{2} \right) \right] (l_B S_l^B + m_B S_m^B) + \frac{1}{3} \left[\frac{3}{2} l_A (l_{A_1 x}^2 - l_{A_1 y}^2) + \frac{3}{2} m_A (m_{A_1 x}^2 - m_{A_1 y}^2) \right] (l_B P_l^B + m_B P_m^B) \right\}. \quad (3)$$

由此, A 类任意分子 i 在总平均场中的能量为:

$$V_{iA} = V_i^A + V_i^{AB} = -\frac{N_A \kappa_A m_A^2}{N} (\tilde{S}_A S_A +$$

$$\frac{1}{3} \tilde{P}_A P_A) - \frac{N_B \kappa_{AB} m_A m_B}{N} (\tilde{S}_A S_B + \frac{1}{3} \tilde{P}_A P_B). \quad (4)$$

$$\text{其中: } \tilde{S}_A = \frac{l_A}{m_A} \left(\frac{3}{2} l_{A_1 z}^2 - \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{3}{2} m_{A_1 z}^2 - \frac{1}{2} \right),$$

$$\tilde{S}_B = \frac{l_B}{m_B} \left(\frac{3}{2} l_{B_1 z}^2 - \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{3}{2} m_{B_1 z}^2 - \frac{1}{2} \right).$$

$$\tilde{P}_A = \frac{l_A}{m_A} \frac{3}{2} (l_{A_1 x}^2 - l_{A_1 y}^2) + \frac{3}{2} (m_{A_1 x}^2 - m_{A_1 y}^2),$$

$$\tilde{P}_B = \frac{l_B}{m_B} \frac{3}{2} (l_{B_1 x}^2 - l_{B_1 y}^2) + \frac{3}{2} (m_{B_1 x}^2 - m_{B_1 y}^2). \quad (5)$$

$$S_A = \frac{l_A}{m_A} S_l^A + S_m^A, P_A = \frac{l_A}{m_A} P_l^A + P_m^A,$$

$$S_B = \frac{l_B}{m_B} S_l^B + S_m^B, P_B = \frac{l_B}{m_B} P_l^B + P_m^B.$$

$$\text{几率分布函数为 } f(\Omega_{iA}) = \frac{1}{Z_A} \exp\left(-\frac{V_{iA}}{k_B T}\right),$$

其中 $Z_A = \int \exp\left(-\frac{V_{iA}}{k_B T}\right) d\Omega_{iA}$ 为配分函数。

同理可得 B 类任意分子 i 在总平均场中的能量为

$$V_{iB} = V_i^B + V_i^{BA} = -\frac{N_A \kappa_{AB} m_A m_B}{N} \left(\tilde{S}_B S_A + \frac{1}{3} \tilde{P}_B P_A \right) - \frac{N_B \kappa_B m_B^2}{N} \left(\tilde{S}_B S_B + \frac{1}{3} \tilde{P}_B P_B \right). \quad (6)$$

$$\text{几率分布函数为 } f(\Omega_{iB}) = \frac{1}{Z_B} \exp\left(-\frac{V_{iB}}{k_B T}\right),$$

其中 $Z_B = \int \exp\left(-\frac{V_{iB}}{k_B T}\right) d\Omega_{iB}$ 为配分函数。

混合物液晶系统的内能为

$$U = \frac{N_A (N_A - 1)}{2} \langle V_{ij}^A \rangle_{ij} + \frac{N_B (N_B - 1)}{2} \langle V_{ij}^B \rangle_{ij} + N_A N_B \langle V_{ij}^{AB} \rangle_{ij} = \frac{N_A}{2} \langle V_{iA} \rangle_{iA} + \frac{N_B}{2} \langle V_{iB} \rangle_{iB}. \quad (7)$$

热力学熵为 $S = -k_B \int \ln f(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) \cdot f(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) d\Omega_1 d\Omega_2 \dots d\Omega_N$.

在平均场近似下, $f(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) = f(\Omega_1) f(\Omega_2) \dots f(\Omega_N)$,

故对于混合物系统, 熵可写为

$$S = -k_B \int \prod_{i=1}^{N_A} f(\Omega_{iA}) \prod_{j=1}^{N_B} f(\Omega_{jB}) \left(\sum_{i=1}^{N_A} \ln f(\Omega_{iA}) + \sum_{j=1}^{N_B} \ln f(\Omega_{jB}) \right) d\Omega_{1A} d\Omega_{2A} \dots d\Omega_{N_A A} d\Omega_{1B} d\Omega_{2B} \dots d\Omega_{N_B B} - k_B N_A \int f(\Omega_{1A}) \ln f(\Omega_{1A}) d\Omega_{1A} - k_B N_B \int f(\Omega_{1B}) \ln f(\Omega_{1B}) d\Omega_{1B}. \quad (8)$$

将(7),(8)中内能和熵表达式代入自由能 $F=U-TS$ 中,得到系统的自由能为:

$$F = -\frac{N_A}{2} \langle V_{1A} \rangle_{A_1} - \frac{N_B}{2} \langle V_{1B} \rangle_{B_1} + k_B T (N_A \ln Z_A + N_B \ln Z_B). \quad (9)$$

将上述自由能无量纲化,得到无量纲化的自由能密度 $f = \frac{F}{N \kappa_B m_B^2}$ 为:

$$f = \frac{1}{2} n_A^2 \kappa_1 r_{AB}^2 (S_A^2 + \frac{1}{3} P_A^2) + \frac{1}{2} n_B^2 (S_B^2 + \frac{1}{3} P_B^2) + n_A n_B \kappa_2 r_{AB} (S_A S_B + \frac{1}{3} P_A P_B) - t (n_A \ln Z_A + n_B \ln Z_B), \quad (10)$$

$$\text{其中: } n_A = \frac{N_A}{N}, n_B = \frac{N_B}{N}, \kappa_1 = \frac{\kappa_A}{\kappa_B}, \kappa_2 = \frac{\kappa_{AB}}{\kappa_B}, r_{AB} = \frac{m_A}{m_B}, t = \frac{k_B T}{\kappa_B m_B^2}, r_A = \frac{l_A}{m_A}, r_B = \frac{l_B}{m_B}.$$

当系统处于平衡态时,自由能有极小值。将 f 对序参数求极值,即

$$\frac{\partial f}{\partial S_A} = 0, \frac{\partial f}{\partial P_A} = 0, \frac{\partial f}{\partial S_B} = 0, \frac{\partial f}{\partial P_B} = 0. \quad (11)$$

得到系统序参数所满足的自洽方程:

$$S_A = \int f(\Omega_A) \tilde{S}_A d\Omega_A \quad S_B = \int f(\Omega_B) \tilde{S}_B d\Omega_B \\ P_A = \int f(\Omega_A) \tilde{P}_A d\Omega_A \quad P_B = \int f(\Omega_B) \tilde{P}_B d\Omega_B. \quad (12)$$

在实验室坐标系中,将单位矢量 $\hat{m}, \hat{l}$ 表示为

$$\hat{m} = \sin\theta \cos\varphi \hat{i} + \sin\theta \sin\varphi \hat{j} + \cos\theta \hat{k} \\ \hat{l} = \cos\theta \cos\varphi \cos\psi - \sin\varphi \sin\psi \hat{i} + \cos\theta \sin\varphi \cos\psi + \sin\varphi \sin\psi \hat{j} - \sin\theta \cos\psi \hat{k}. \quad (13)$$

其中 θ, φ, ψ 为欧拉角,因此 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi d\psi$ 。将(13)代入(12)中,求其数值解,可得到序参数 S_A, P_A, S_B, P_B 随温度,分子结构参数,相互作用强度之间的关系,由此讨论系统的相变。

为分析系统的相分离问题,将混合物液晶系统分为1和2两个子系统。子系统1的分子总数为 N_1 ,子系统2的分子总数为 N_2 ,总分子数 $N = N_1 + N_2$ 。在第 i 个子系统中, A 类分子数目为 N_{Ai} , B 类分子数为 N_{Bi} , $N_i = N_{Ai} + N_{Bi}$, $i = 1, 2$ 。此外 $N_A = N_{A1} + N_{A2}$, $N_B = N_{B1} + N_{B2}$ 。对子系统 i 运用上述理论推导,得到子系统 i 的自由能 F_i , 且 $F_i = f_i N_i \kappa_B m_B^2$, 其中无量纲化自由能密度 f_i 为

$$f_i = \frac{1}{2} n_{Ai}^2 \kappa_1 r_{AB}^2 (S_{Ai}^2 + \frac{1}{3} P_{Ai}^2) + \frac{1}{2} n_{Bi}^2 (S_{Bi}^2 +$$

$$\frac{1}{3} P_{Bi}^2) + n_{Ai} n_{Bi} \kappa_2 r_{AB} (S_{Ai} S_{Bi} + \frac{1}{3} P_{Ai} P_{Bi}) - t (n_{Ai} \ln Z_{Ai} + n_{Bi} \ln Z_{Bi}), \quad (14)$$

其中 n_{Ai}, n_{Bi} 是子系统 i 中 A, B 类分子占分子总数 N_i 的比, 即 $n_{Ai} = \frac{N_{Ai}}{N_i}, n_{Bi} = \frac{N_{Bi}}{N_i}$ 。 Z_{Ai}, Z_{Bi} 分别为子系统 i 中 A, B 两类液晶分子的配分函数, $S_{Ai}, P_{Ai}, S_{Bi}, P_{Bi}$ 分别为子系统 i 中 A, B 两类液晶分子的序参数。

当子系统处于平衡态时,将 f_i 对序参数求极值可得

$$\begin{cases} S_{Ai} = \int f(\Omega_{Ai}) \tilde{S}_{Ai} d\Omega_{Ai} \\ P_{Ai} = \int f(\Omega_{Ai}) \tilde{P}_{Ai} d\Omega_{Ai} \\ S_{Bi} = \int f(\Omega_{Bi}) \tilde{S}_{Bi} d\Omega_{Bi} \\ P_{Bi} = \int f(\Omega_{Bi}) \tilde{P}_{Bi} d\Omega_{Bi} \end{cases}, \quad (15)$$

其中 $i = 1, 2$, $f(\Omega_{Ai}), f(\Omega_{Bi})$ 分别是子系统中两类液晶分子的几率分布函数, 函数 $\tilde{S}_{Ai}, \tilde{P}_{Ai}, \tilde{S}_{Bi}, \tilde{P}_{Bi}$ 的形式与式(5)相同。

对式(15)给出的系统八个序参数所满足的方程求数值解,可得两个子系统序参数随温度等参数的变化关系和平衡态下的自由能密度。

将式 $F_i = f_i N_i \kappa_B m_B^2$ 代入上述总系统的自由能表达式 $F = F_1 + F_2$, 将其无量纲化得

$$f = \frac{F}{N \kappa_B m_B^2} = n_1 f_1 + n_2 f_2, \quad (16)$$

其中 $n_1 = \frac{N_1}{N}, n_2 = \frac{N_2}{N}$ 。在系统达到平衡时,将(16)式分离态下自由能的值与(10)式完全混合态下自由能的值作比较,可以判断系统是否出现相分离。

3 结果讨论

3.1 混合物系统的相变

当 A, B 类液晶分子以等比例 ($n_A = \frac{N_A}{N} = 0.5$, $n_B = \frac{N_B}{N} = 0.5$) 混合, 异种分子间相互作用强于同种液晶分子间相互作用 ($\kappa_1 = \frac{\kappa_A}{\kappa_B} = 1, \kappa_2 = \frac{\kappa_{AB}}{\kappa_B} = 2$), B 类分子结构参数 ($r_B = \frac{l_B}{m_B}$) 分别取 $0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0$ 时, 两类液晶分子长棒比 $r_{AB} = 1$, 系统在 A

类分子结构参数($r_A=\frac{l_A}{m_A}$)和温度 t 平面(r_A-t)内的相图如图 2 所示。

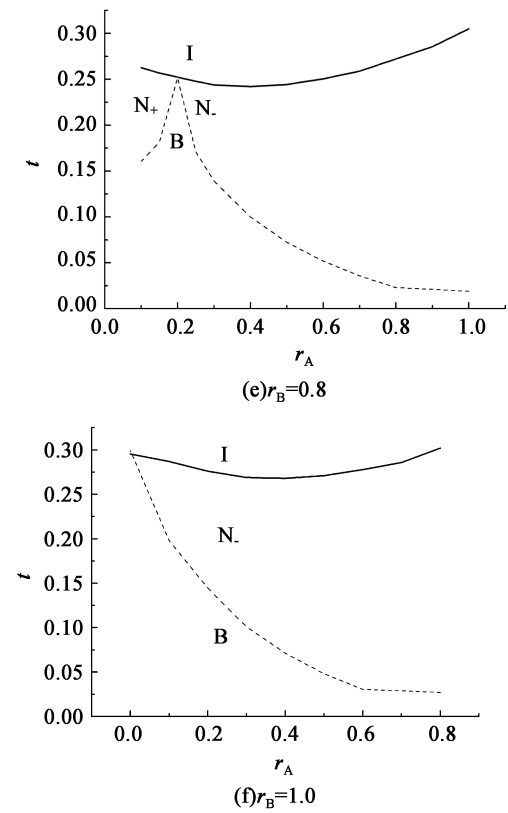
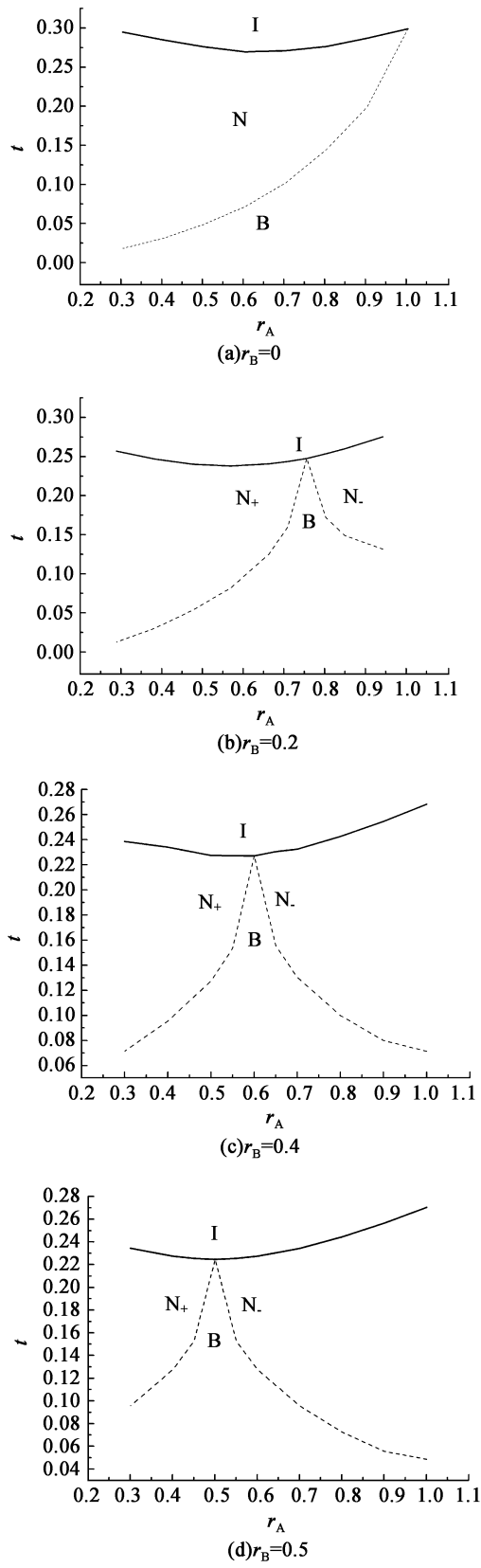


图 2 系统在 A 类分子结构参数 r_A 和温度 t 平面内的相图

Fig. 2 Phase diagrams in the plane of A type molecular structure parameter r_A and temperature t

图中 I 代表各向同性相, N_+ 表示正单轴相, 即单位矢量 $\hat{m}$ 沿着某一轴(如 z 轴)平行排列, 而 $\hat{l}$ 垂直于该轴排列的单轴向列相液晶; N_- 表示负单轴相, 即单位矢量 $\hat{m}$ 和 $\hat{l}$ 均垂直于某一轴(如 z 轴)排列。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, 如单位矢量 $\hat{m}$ 沿某一轴(如 z 轴), $\hat{l}$ 沿另一轴(如 x 轴)平行排列。实线表示一级相变, 虚线表示二级相变。对于一般的 r_A 值, 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, 继续降低温度, 系统由单轴向列相液晶进入双轴向列相液晶。对于特殊的 r_A 值, 在此点上, 降低温度, 系统可以由各向同性相液体直接进入双轴向列相液晶, 此点称为 Landau 点。由图形可知, 当 $r_B=0$, Landau 点出现在 $r_A=1.0$ 处(对称地, 当 $r_A=0$, Landau 点出现在 $r_B=1.0$)。这表明棒状, 圆盘状液晶分子混合物系统是产生双轴相的优化结构。

随着 r_B 的增加,即 B 类分子的 l 棒逐渐变长,分子形状趋于盘状,系统的 Landau 点左移,即 Landau 点所在处的 r_A 减小。当 $r_B=0.5, r_A=0.5$, A, B 两类液晶成为同一类, Landau 点在此处出现,这与单一十字形液晶分子系统 Landau 点的分子结构完全一致。

为分析相变过程,图 3 给出当 $r_B=0$ 时(B 类分子为棒状分子),在 Landau 点 $r_A=1.0$ (A 类分子为圆盘状分子)处 A, B 两类液晶分子序参数随温度的变化曲线,其中 qla, qma, qlb, qmb 分别表示 A, B 类液晶分子的 l, m 棒的序参数矩阵,其矩阵的对角化矩阵元为 $qai\alpha x, qai\alpha y, qai\alpha z, \alpha=l, m, i=a, b$ 。该图显示当温度 $t \geq 0.3$ 时,各序参数为零,混合物系统为各向同性相,当温度 $t < 0.3$, $qmbzz > 0, qmayy < 0, qmaz z > qmax x$, 表明 B 类分子的 m 棒沿某一方向(如 z 轴)优先排列, A 类分子的 m 棒沿垂直于 y 轴方向排列。 A 类分子 m 棒沿 z 轴的有序度大于沿 x 轴的有序度,产生出双轴相。这一双轴相是完全是由于棒状,圆盘状分子的相互作用所造成。仅由具有轴对称性的圆盘状分子,长棒状分子构成的单一系统是无法产生出双轴相的。

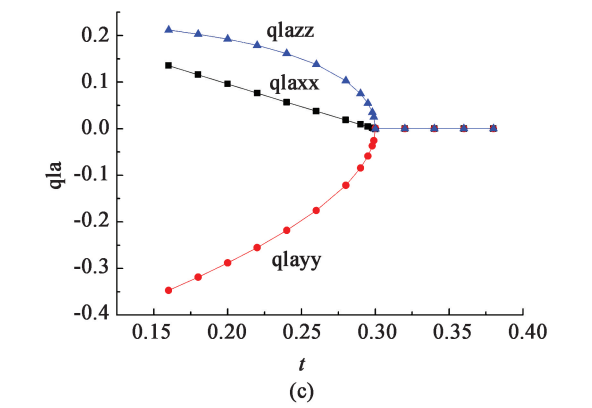
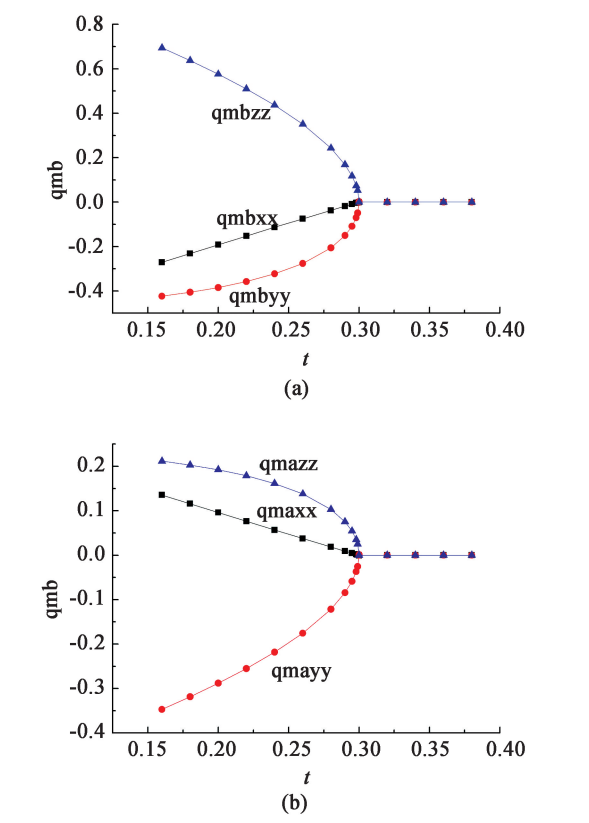
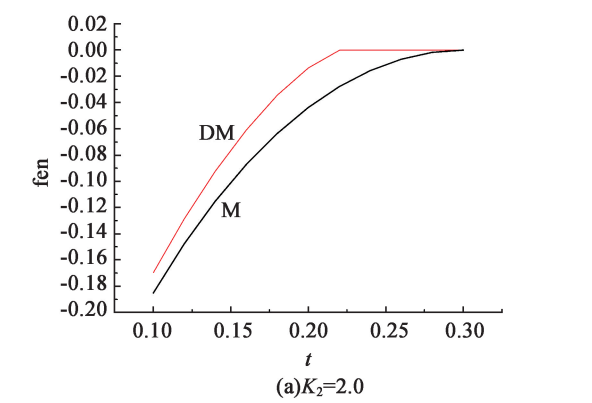


图 3 当 $r_B=0, r_A=1.0$ 时序参数矩阵元随温度的变化
Fig. 3 Curves of order parameters as functions of temperature, $r_B=0, r_A=1.0$

3.2 相分离研究

上述相图的成立是基于系统不存在相分离。为分析系统的相分离问题,考虑由 1, 2 两个子系统构成的总系统。式(18)给出此系统的自由能表达式为两子系统序参数的函数。对其求极值,可得平衡态下的自由能。将此值与完全混合系统平衡态下的自由能式(10)作比较,可以判断系统是否出现相分离。

图 4 给出了圆盘状(A 类, $r_A=1.0$)和棒状(B 类, $r_B=0$)两种液晶分子构成的系统自由能随温度的变化曲线图,其中 M 曲线表示完全混合系统(记为 M 系统)的自由能, DM 曲线表示完全分离成圆盘状分子和棒状分子两个子系统时的总系统(记为 DM 系统)的自由能。在混合物系统 M 中,取 $\kappa_1=1.0, r_{AB}=1$ 。在相分离系统 DM 中,取子系统 1, 2 的分子数占总分子数的比分别为 $n_1=0.5$ 和 $n_2=0.5$ 。设系统 1 由圆盘状分子构成,即 $n_{A1}=1.0, n_{B1}=0.0$, 系统 2 由棒状分子构成,即 $n_{A2}=0.0, n_{B2}=1.0$ 。



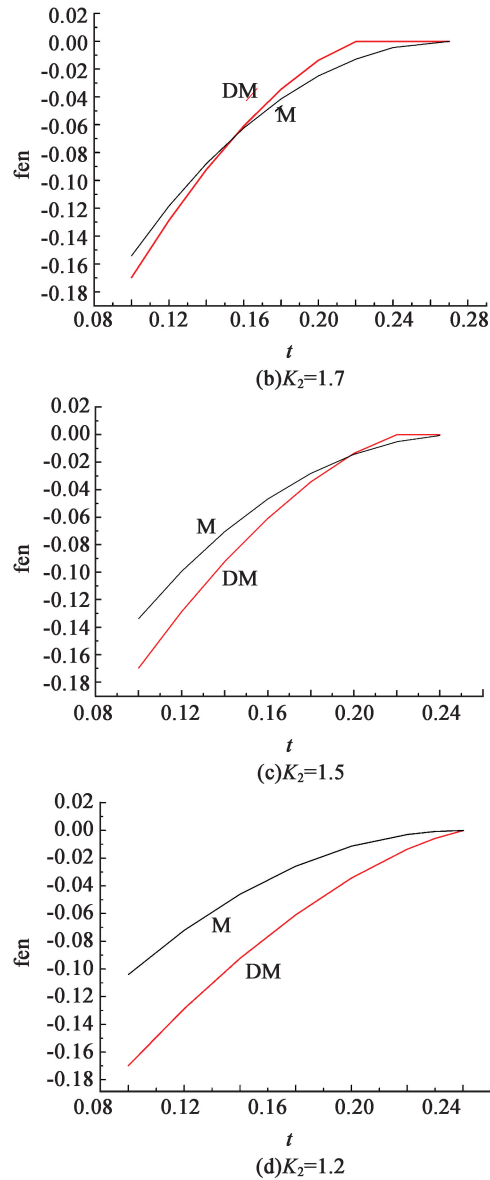


图 4 当 $r_A=1.0, r_B=0, \kappa_2$ 变化时, 混合物系统 M 和相分离系统 DM 自由能随温度的变化

Fig. 4 Curves of free energy of completely mixed system M and free energy of phase separated system as functions of temperature for different values of κ_2 . $r_A=1.0, r_B=0$.

在图(a)中, 混合物系统 M 的异类分子间的相互作用强度为 $\kappa_2=2.0$, 大于同种液晶分子间的相互作用强度 $\kappa_1=1.0$ 。由图知, 当 $t < 0.3$ 时, 系统 M 的自由能低于系统 DM 的自由能, 系统处于异种分子间完全相互混合的状态。当 $t \geq 0.3$ 时, 系统处于各向同性相。在图(b)中, 混合物系统 M 的 $\kappa_2=1.7 > \kappa_1=1.0$ 。当 $t < 0.155$ 时, 系统 DM 的自由能低于系统 M 的自由能, 系统处于

异种分子间相分离的状态。在图(c)和图(d)中, 混合物系统 M 的 $\kappa_1=1.0, \kappa_2$ 分别为 1.5 和 1.2。由图知, 当 $t < 0.198$ 和 $t < 0.2202$ 时, 系统处于相分离态。这表明, 随着异种分子间相互作用强度 κ_2 减小, 混合物系统 M 存在的温度范围逐渐减小, 以至当 $\kappa_2=1.2$ 时, 能量最低的系统为完全相分离的 DM 系统。此外曲线表明, 随着温度的增加, M 系统与 DM 系统在同一温度处的能量差减小, 这表明温度的升高有助于两种分子的混合。

本文也计算了在 $r_A=1.0, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, r_B=0, \kappa_2=1.2$ 时, 混合物系统 M 和相分离系统 DM 的自由能随温度的变化。结果表明, 随着 r_A 的减小, A 类液晶分子形状逐渐接近于 B 类液晶分子, 异种分子形状间的差异逐渐减小, 系统 M 存在的温度范围逐渐增加。当 $r_A=1.0$, 在向列相液晶存在的温度范围内系统均为完全相分离态。当 $r_A=0.2$ 时, 系统均为完全混合态。当两种分子形状完全一致, 系统均处于混合态, 不存在相分离。类似的, 固定 r_A 值, 变化 r_B 值, 可以发现随着异种分子间形状差异的减小, 系统不易出现相分离。以上结果表明, 增加异种液晶分子间的相互作用强度, 升高温度, 缩小异种液晶分子间的形状差异, 可使系统易处于混合态。

4 结 论

本文考虑由两种十字形液晶分子构成的混合物系统。假设分子间的简单相互作用, 运用平均场理论, 得到在给定 r_B (B 类分子短、长棒比) 值时, 混合物液晶系统在分子结构参数 r_A (A 类分子短、长棒比) 和约化温度 t 平面内的相图。结果表明相图存在一 Landau 点, 降低温度, 系统可直接由各向同性相经 Landau 点进入双轴向列相。此点所对应的优化分子结构与 A、B 类分子结构, 混合比有关。按等比例混合的棒状、圆盘状液晶分子系统即具有此优化分子结构。一般地, 当 B 类分子短、长棒比 r_B 增加, Landau 点处的 r_A 减少。当 $r_A=r_B=0.5$, 系统为单一种类的分子系统, Landau 点出现在 $r_A=r_B=0.5$ 。对比混合物系统和相分离系统的自由能, 发现增加异种液晶分子间的相互作用强度, 升高温度, 缩小异种液晶分子间的形状差异可使系统不发生相分离。

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] 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.
- [4] 杜琼,游红军,汪晓燕,等. 弯曲型向列相液晶研究进展[J]. *液晶与显示*, 2011, 26(6): 719-726.
Du Q, You H J, Wang X Y, *et al.* Progress of bent-core nematic liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(6): 719-726. (in Chinese)
- [5] 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. (in Chinese)
- [6] 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.
- [7] Stroobants A, Lekkerkerker H N W. Liquid crystal phase transitions in a solution of rod-like and disk-like particles [J]. *Chem. Phys.*, 1984, 88(16): 3669-3674.
- [8] Varga S, Galindo A, Jackson G. New types of phase behavior in binary mixture of hard rod-like particles [J]. *Mol. Phys.*, 2003, 101(6): 817-825.
- [9] Galindo A, Haslam A J, Varga S, *et al.* The phase behavior of a binary mixture of rodlike and disclike mesogens: Monte Carlo simulation, theory, and experiment [J]. *Chem. Phys.*, 2003, 119(10): 5216-5225.
- [10] Varga S, Galindo A, Jackson G. Ordering transitions, biaxiality, and demixing in the symmetric binary mixture of rod and plate molecules described with the onsager theory [J]. *Phys Rev E*, 2002, 66(1): 011707(1-16).
- [11] Cueto A, Galindo A, Jackson G. Thermotropic biaxial liquid crystalline phases in a mixture of attractive uniaxial rod and disk particles [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(23): 237802(1-4).
- [12] Hegmann T, Kain J, Diele S, *et al.* Evidence for the existence of the McMillian phase in a binary system of a met-allomesogen and 2,4,7-trinitrofluorenone [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40(5): 887-890.
- [13] De Gennes P G, Prost J. *The Physics of Liquid Crystal* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1993: 19.

作者简介:朱玲玲(1988—),女,安徽怀宁人,硕士,研究方向为液晶物理理论。E-mail:06028@nynu.edu.cn