

# 对称 Y 型分子向列相液晶的相变

王 慧

(解放军理工大学 理学院, 江苏 南京 211101, E-mail: wanghuinj@foxmail.com)

**摘 要:** 在 V 型双轴性向列相液晶分子的基础上构造一对称 Y 型分子, 并将其抽象为呈“Y”状排列的三刚性分子长棒, 考虑棒与棒间的简单相互作用的叠加, 得到了分子间的相互作用能。利用平均场理论, 得到系统的自由能与序参数之间的函数关系, 并给出了在一定温度下系统从各向同性相至单轴相以及从单轴相至双轴相相变的相图。

**关 键 词:** 向列相液晶; Y 型分子; 相变; 平均场理论

**中图分类号:** O753<sup>+</sup>.2      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.3788/YJYXS20112603.0301

## Phase Behavior of Symmetric Y-Shaped Molecules

WANG Hui

(Institute of Science, PLA University of Sciences & Technology, Nanjing 211101, China, E-mail: wanghuinj@foxmail.com)

**Abstract:** Based on the V-shaped molecule of biaxial nematic liquid crystal, a model of symmetric Y-shaped molecule is developed. In this model the Y-shaped molecule is abstracted to three linked rod-like arms. Using a simple biaxial molecular interaction model in nematic liquid crystal, the interaction energy between two molecules is obtained by the superposition of all rod-to-rod interactions. With the mean field approximation, the free energy of the system is derived and the result shows that the free energy is the function of order parameters. The relationship between the Y-shaped molecule and its ability to form a biaxial nematic phase is established. And phase transitions from isotropic to uniaxial nematic (NI phase transition) and from uniaxial to biaxial nematic (IB phase transition) are obtained.

**Key words:** nematic liquid crystal; Y-shaped molecule; phase transition; mean field theory

## 1 引 言

在向列相液晶中, 由于分子形状的各向异性, 可以产生从各向同性相至单轴相、单轴相至双轴相的相变。Maier 和 Saupe 基于分子间各向异性色散作用力, 建立了向列相液晶的分子场理论。而对于球四极矩不为零的液晶分子, Freiser 利用液晶分子相互作用能具有旋转不变性的特点, 得到了在一定温度下系统所处的双轴向列相平衡

态<sup>[1]</sup>。Yu 和 Saupe 在溶致液晶中发现了双轴向列相<sup>[2]</sup>, 后来 Madsen 等人在热致液晶中也观察到了双轴向列相<sup>[3]</sup>。近年来发现 V 型(或香蕉型)分子<sup>[4-5]</sup>液晶系统也能够产生双轴向列相<sup>[6-7]</sup>。对于分子形状各向异性的液晶系统, 分子间的相互作用可使系统产生双轴相<sup>[8-10]</sup>。但是根据文献<sup>[10]</sup>中所采用的分子模型计算发现: 当 V 型分子两棒之间夹角  $\alpha = 2.442^\circ$  时, 系统即使在温度很低时也无法进入双轴相, 此结果与实验差距较大<sup>[11-12]</sup>。

为了解释这一现象,注意到实验中所采用的实验分子沿两棒夹角中线上存在较大的电偶极矩,考虑这一附加分子间相互作用,本文通过在 V 型分子两棒夹角中线方向加上另一分子长棒,构造出一对称 Y 型向列相液晶分子<sup>[10]</sup>。利用刚性液晶分子的相互作用简单模型<sup>[13]</sup>,得出了分子间的相互作用能,并运用数值计算,得到系统的序参数随温度变化的曲线和系统在分子夹角与温度平面内的相图,与现有实验观察较为吻合。实验结果表明,Y 型分子模型是产生双轴向列相液晶的一个较好的模型。

## 2 基本理论

将 V 型向列相液晶分子抽象为如图 1 所示的长度分别为  $l, m$  和  $n$  的 3 根长棒,  $e_l, e_m$  和  $e_n$  分别为沿 3 根长棒方向的单位矢量, $l$  棒和  $m$  棒关于  $n$  棒对称,其夹角为  $2\alpha$ ,且  $l=m$ 。现假定长棒  $l_1, l_2$  间的相互作用为  $V_{l_1 l_2} = -v_{l_1 l_2} P_2(\cos\theta_{l_1 l_2})$ ,其中  $v_{l_1 l_2}$  为相互作用强度比例系数。设相互作用强度正比于棒长,可取  $v_{l_1 l_2} = \kappa l^2/N$ ,其中  $N$  为体系分子总数, $\kappa > 0$  为比例系数, $\theta_{l_1 l_2}$  为棒间的夹角,如图 2 所示。 $P_2(\cos\theta_{l_1 l_2})$  为二阶勒让德多项式。当  $\theta_{l_1 l_2} = 0$  时,相互作用能最小,这时长棒  $l_1, l_2$  趋向于平行排列。类似地, $m_1$  与  $m_2, n_1$  与  $n_2, l_1$  与  $m_2$  等各棒间的相互作用能形式也为  $V_{i_1 j_2} = -v_{i_1 j_2} P_2(\cos\theta_{i_1 j_2})$ ,其中  $v_{i_1 j_2} = \kappa i_1 j_2/N; i, j = l, m, n$ 。因为分子 1 和分子 2 之间的总相互作用能可看作为分子 1 中 3 根棒与分子 2 中 3 根棒相互作用叠加而成,所以有:

$$V_{12} = \sum_{i,j=l,m,n} V_{i_1 j_2} = \sum_{i,j=l,m,n} -\frac{\kappa i_1 j_2}{N} P_2(\cos\theta_{i_1 j_2}) \quad (1)$$

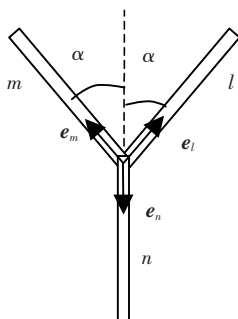


图 1 简化的对称 Y 型液晶分子模型

Fig. 1 Diagrammatic sketch of symmetric Y-shaped molecule

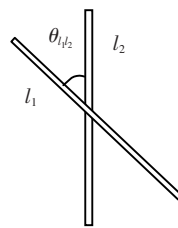


图 2 长棒间夹角示意图

Fig. 2 Angle  $\theta_{l_1 l_2}$  between rigid rod  $l_1$  and  $l_2$

对分子 2 的取向求平均可得:

$$\langle V_{12} \rangle_2 = -\frac{\kappa S}{N} \left[ l \left( \frac{3}{2} e_{l1z}^2 - \frac{1}{2} \right) + m \left( \frac{3}{2} e_{m1z}^2 - \frac{1}{2} \right) + n \left( \frac{2}{3} e_{n1z}^2 - \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{3\kappa p}{4N} \left[ l(e_{l1x}^2 - e_{l1y}^2) + m(e_{m1x}^2 - e_{m1y}^2) + n(e_{n1x}^2 - e_{n1y}^2) \right] \quad (2)$$

其中:

$$s = l \left\langle \frac{3}{2} e_{l2z}^2 - \frac{1}{2} \right\rangle_2 + m \left\langle \frac{3}{2} e_{m2z}^2 - \frac{1}{2} \right\rangle_2 + n \left\langle \frac{3}{2} e_{n2z}^2 - \frac{1}{2} \right\rangle_2 \quad (3)$$

为分子长棒  $l, m$  和  $n$  在实验室坐标系(如图 3 所示)  $e_z$  方向的取向序,  $\langle \rangle_2$  表示对分子 2 的取向求平均,则

$$p = l \langle e_{l2x}^2 - e_{l2y}^2 \rangle_2 + m \langle e_{m2x}^2 - e_{m2y}^2 \rangle_2 + n \langle e_{n2x}^2 - e_{n2y}^2 \rangle_2 \quad (4)$$

为分子长棒  $l, m$  和  $n$  在实验室坐标系  $e_x$  和  $e_y$  方向之间优先取向的有序度。

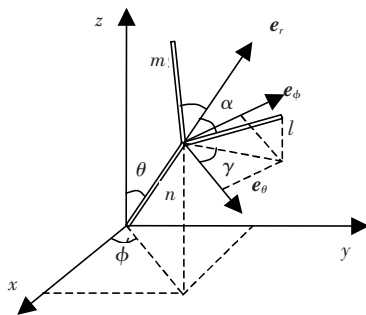


图 3 分子在实验室坐标系中的欧拉角  $\theta, \phi, \gamma$ 。

Fig. 3 Molecular Euler angle in laboratory reference frame

对于  $N$  个分子的液晶系统,分子 1 在其余  $N-1$  个分子产生的平均场中的能量为

$$V_1 = \sum_{k=2}^N V_{1k} \approx (N-1) \langle V_{12} \rangle_2 \quad (5)$$

考虑到  $N \gg 1$ , 所以有:

$$V_1 \approx N \langle V_{12} \rangle_2 \quad (6)$$

因此, 根据 L. Onsager 分子场假设可得由  $N$  个分子组成的液晶系统的内能为:

$$U = \frac{1}{2} N \langle V_1 \rangle_1 \quad (7)$$

其中  $\langle \rangle_1$  表示对分子 1 的取向求平均。利用单位矢量  $e_l$ 、 $e_m$  和  $e_n$  与实验室坐标系单位矢量  $e_x$ 、 $e_y$  和  $e_z$  之间的关系:

$$\begin{aligned} e_l &= e_x (\sin\alpha \cos\gamma \cos\theta \cos\phi - \sin\alpha \sin\gamma \sin\phi + \\ &\quad \cos\alpha \sin\theta \cos\phi) + e_y (\sin\alpha \cos\gamma \cos\theta \sin\phi + \\ &\quad \sin\alpha \sin\gamma \cos\phi + \cos\alpha \sin\theta \sin\phi) + \\ &\quad e_z (-\sin\alpha \cos\gamma \sin\theta + \cos\alpha \cos\theta) \\ e_m &= e_x (-\sin\alpha \cos\gamma \cos\theta \cos\phi + \sin\alpha \sin\gamma \sin\phi + \\ &\quad \cos\alpha \sin\theta \cos\phi) + e_y (-\sin\alpha \cos\gamma \cos\theta \sin\phi - \\ &\quad \sin\alpha \sin\gamma \cos\phi + \cos\alpha \sin\theta \sin\phi) + \\ &\quad e_z (\sin\alpha \cos\gamma \sin\theta + \cos\alpha \cos\theta) \\ e_n &= e_x \sin\theta \cos\phi + e_y \sin\theta \sin\phi + e_z \cos\theta \quad (8) \end{aligned}$$

$\Omega = (\theta, \phi, \gamma)$  为  $e_l$ 、 $e_m$  和  $e_n$  在实验室系  $xyz$  中的欧拉角, 考虑到  $l=m$ , 分子 1 在平均场中的能量可写为 (由于分子 1 和分子 2 都是从系统中任意选取的, 因此下文中将下标省略):

$$\begin{aligned} V &= -\kappa [n + l(2 - 2\sin^2\alpha)]^2 \times \\ &\quad \left\{ \left[ P_2(\cos\theta) + \frac{3}{2}\lambda \langle \sin^2\theta \cos 2\gamma \rangle \right] + \right. \\ &\quad \left. \frac{p}{2} [\sin^2\theta \cos 2\phi + \lambda((1 + \cos^2\theta) \cos 2\phi \cos 2\gamma - \right. \\ &\quad \left. 2\sin 2\gamma \cos\theta \sin 2\phi)] \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

系统序参数可写为:

$$\begin{aligned} s &= \langle P_2(\cos\theta) \rangle + \frac{3}{2}\lambda \langle \sin^2\theta \cos 2\gamma \rangle \quad (10) \\ p &= \frac{3}{2} \langle \sin^2\theta \cos 2\phi \rangle + \\ &\quad \frac{3}{2}\lambda \langle (1 + \cos^2\theta) \cos 2\phi \cos 2\gamma - \\ &\quad 2\sin 2\gamma \cos\theta \sin 2\phi \rangle \quad (11) \end{aligned}$$

其中  $\lambda = \frac{l \sin^2\alpha}{n + l(2 - 3\sin^2\alpha)}$  为分子结构参数。由式 (7) 和式 (9) 可得系统的内能为:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} N \langle V \rangle = \\ &\quad - \frac{N\kappa}{2} [n + l(2 - 3\sin^2\alpha)]^2 \left( s^2 + \frac{1}{3} p^2 \right) \quad (12) \end{aligned}$$

在此平均场中, 任一分子取向的几率分布函数为

$$f(\Omega) = \frac{e^{-V/k_B T}}{Z} \quad (13)$$

其中  $Z = \int e^{-V/k_B T} d\Omega$  为配分函数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $V$  由式 (9) 给出,  $d\Omega = \frac{1}{8\pi^2} \cdot \sin\theta d\theta d\phi d\gamma$ 。系统的熵为:

$$S = - \int k_B \omega \ln \omega d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_N$$

这里  $\omega = f(\Omega_1) f(\Omega_2) \cdots f(\Omega_N)$  为系统的微观态数, 可得:

$$\begin{aligned} S &= - \sum_{i=1}^N \int k_B f(\Omega_i) \ln f(\Omega_i) d\Omega_i = \\ &\quad - N k_B \int f(\Omega_i) \ln f(\Omega_i) d\Omega_i = \\ &\quad - \frac{N\kappa}{T} [n + l(2 - 3\sin^2\alpha)]^2 \left( s^2 + \frac{1}{3} p^2 \right) + \\ &\quad n k_B T \ln Z \quad (14) \end{aligned}$$

系统的自由能为

$$\begin{aligned} F &= U - TS = \frac{N\kappa}{2} [n + l(2 - 3\sin^2\alpha)]^2 \times \\ &\quad \left( s^2 + \frac{1}{3} p^2 \right) - N k_B T \ln Z \quad (15) \end{aligned}$$

将自由能和温度无量纲化, 可得无量纲化自由能

$$\begin{aligned} f &= \frac{F}{N\kappa [n + l(2 - 3\sin^2\alpha)]^2} = \\ &\quad \frac{1}{2} \left( s^2 + \frac{1}{3} p^2 \right) - t \ln Z \quad (16) \end{aligned}$$

约化温度为  $t = \frac{k_B T}{\kappa [n + l(2 - 3\sin^2\alpha)]^2}$ 。配分函数为:

$$\begin{aligned} Z &= \int d\Omega \exp \left\{ \frac{s}{t} \left[ P_2(\cos\theta) + \frac{3}{2}\lambda \sin^2\theta \cos 2\gamma \right] + \right. \\ &\quad \left. \frac{p}{3t} \left[ \frac{3}{2} \sin^2\theta \cos 2\phi + \frac{3}{2}\lambda ((1 + \cos^2\theta) \cos 2\phi \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \cos 2\gamma - 2\sin 2\gamma \cos\theta \sin 2\phi) \right] \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

一般地, 由式 (16) 给出的自由能是序参数  $s$  和  $p$  的函数。当系统处于平衡态时, 自由能取最小值, 此时  $\frac{\partial f}{\partial s} = 0$ ,  $\frac{\partial f}{\partial p} = 0$ , 于是得到序参数  $s$  和  $p$  所满足的自洽方程组:

$$s = \int d\Omega \left[ P_2(\cos\theta) + \frac{3}{2}\lambda \sin^2\theta \cos 2\gamma \right] f(\Omega) \quad (18a)$$

$$\begin{aligned} p &= \int d\Omega \left\{ \frac{3}{2} \sin^2\theta \cos 2\phi + \frac{3}{2}\lambda [(1 + \cos^2\theta) \times \right. \\ &\quad \left. \cos 2\phi \cos 2\gamma - 2\sin 2\gamma \cos\theta \sin 2\phi] \right\} f(\Omega) \quad (18b) \end{aligned}$$

### 3 结果和讨论

方程组(18)是序参数  $s$  和  $p$  的非线性方程组,无解析解,故可以采用数值求解。图 4 分别给出了在  $\lambda=0.3, \lambda=0.333$  以及  $\lambda=0.38$  系统的约化序参数矩阵元<sup>[10]</sup>  $Q_{11} = -0.5(s-p), Q_{22} = -0.5(s+p), Q_{33} = s$  随温度变化的曲线。

图 4(a)显示,当  $\lambda=0.3$ (相应  $l=m=0.3636n, \alpha=\pi/3$ ), 温度  $t < 0.1548 \equiv t_{NB}$  时,系统处于双轴相,这里  $t_{NB}$  为双轴相至单轴相的相变温度,相变为一级相变;当温度  $t_{NB} < t < 0.2550 \equiv t_{NI}$  时,系统处于正单轴相,这时  $Q_{11} = Q_{22} = -Q_{33}/2$ , 这里  $t_{NI}$  为单轴相至各向同性相的相变温度;当温

度  $t > t_{NI}$  时,系统进入各向同性相,相变为二级相变。

图 4(b)显示,当  $\lambda=0.333$ (相应于  $l=m=0.4n, \alpha=\pi/3$ ) 时,系统可直接由双轴相经二级相变进入各向同性相,相变温度为  $t_{IB} = 0.2665$ 。

图 4(c)显示,当  $\lambda=0.38$ (相应于  $l=m=0.4497n, \alpha=\pi/3$ ), 温度  $t < t_{NB} = 0.1606$  时,系统处于双轴相;当温度  $t_{NB} < t < t_{NI} = 0.2284$  时,系统处于负单轴相,这时  $Q_{11} = Q_{33} = -Q_{22}/2$ ; 当温度  $t > t_{NI}$  时,系统经二级相变进入各向同性相。

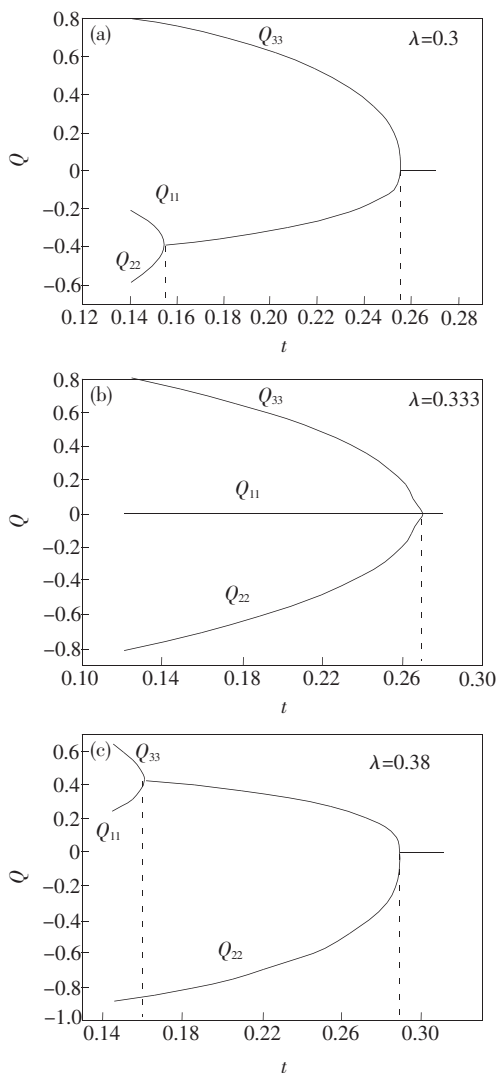


图 4 约化序参数矩阵元  $Q_{11}, Q_{22}, Q_{33}$  随温度的变化曲线。

Fig. 4 Temperature dependence of the principal components of the ordering parameter matrix  $Q_{11}, Q_{22}, Q_{33}$ .

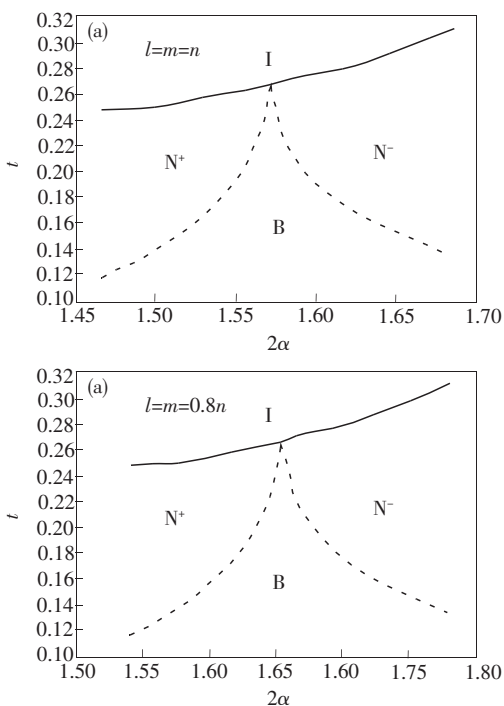


图 5 Y 型分子向列相液晶系统在  $t, 2\alpha$  平面内的相图。  
Fig. 5 Phase diagram for all the Y-shaped molecules studied as a function of angular  $2\alpha$

图 5 分别给出当  $l=m=n$  和  $l=m=0.8n$  时系统在  $t, 2\alpha$  (同一分子内  $l$  棒和  $m$  棒之间的夹角) 平面内的相图,实线为一级相变,虚线为二级相变,其中区域 I 为各向同性相,区域  $N^+, N^-$  分别为正、负单轴相,区域 B 为双轴相。

图 5(a)显示:

(1) 当  $2\alpha < 1.571$  时,随着温度的降低,系统可从各向同性相经一级相变进入正单轴相,进一步降低温度,系统可从正单轴相经二级相变进入双轴相;当  $2\alpha > 1.571$  时,随着温度的降低,系统可从各向同性相经一级相变进入负单轴相,进一步降低温度,系统可从正单轴相经二

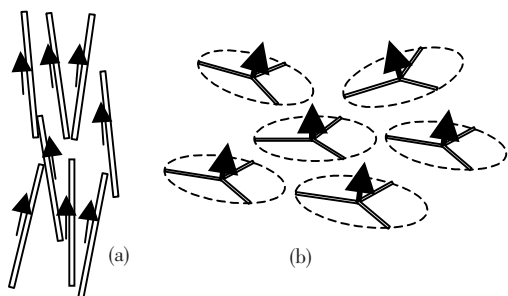


图 6 长棒状分子与碟状分子在系统处于单轴相时的取向示意图

Fig. 6 Orientations of the direction vectors of Rod-like and Disk-like molecules in uniaxial nematic

级相变进入双轴相;当  $2\alpha = 1.571$  时,随着温度的降低,系统可直接从各向同性相经二级相变进入双轴相。

(2)当温度一定时,例如取  $t = 0.18$ ,若  $2\alpha$  趋向于 0,则分子退化为单根长棒,此时系统处于正单轴相,分子趋向于平行排列,如图 6(a)所示。通

过增加分子中  $l$  棒和  $m$  棒之间的夹角  $2\alpha$ ,可使系统由正单轴相经二级相变进入双轴相;继续增加  $l$  棒和  $m$  棒之间的夹角  $2\alpha$ ,系统可由双轴相经二级相变进入负单轴相,此时分子形状趋于碟状,分子指向矢趋向于平行排列,如图 6(b)所示。

通过对比图 5(a)和图 5(b)可以看出,当长棒的长度比发生变化时,系统的 Landau 点也随之发生变化,这与已有结论相一致<sup>[9-10,14]</sup>。

## 4 结 论

通过在 V 型分子两棒夹角中线方向加上另一分子长棒,构造出一对称 Y 型向列相液晶分子。利用刚性液晶分子的相互作用简单模型,得出了分子间的相互作用能,并运用数值计算,得到系统的序参数随温度变化的曲线和系统在分子夹角与温度平面内的相图,与现有实验观察较为吻合。实验结果表明,Y 型分子模型是产生双轴向列相液晶的一个较好的模型。

## 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. Thermotropic biaxial nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(14):145505(1-4).
- [4] 马青兰,黄远明. 三苯环香蕉形液晶的合成和表征[J]. *液晶与显示*, 2010, 25(2):161-165.
- [5] 朱斌,黄佩,胡兰萍,等. 含希夫碱基团的不对称弯曲型液晶分子的合成和相变研究[J]. *液晶与显示*, 2010, 25(3):305-310.
- [6] 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).
- [7] Park M S, Yoon B J, Park J O, et al. Raman scattering study of phase biaxiality in a thermotropic bent-core nematic liquid crystal [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105(2):027801(1-4).
- [8] 刘红,王慧. 双轴性向列相液晶的相变理论[J]. *物理学报*, 2005, 54(3):1306-1312.
- [9] 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.
- [10] 黄青颖. V 型分子液晶的相变理论 [D]. 南京:南京师范大学, 2008.
- [11] 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).
- [12] Madsen L J, Dingemans T J, Nakata M, et al. Thermotropic biaxial nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(14):145505(1-4).
- [13] 刘红. 双轴向列相液晶的表面能[J]. *物理学报*, 2002, 51(12):2786-2792.
- [14] Giovanni D M. Tricritical points in biaxial liquid crystal phases [J]. *Phys. Rev. E*, 2005, 71(6):061703(1-8).