

# 双轴性向列相液晶的相变理论\*

刘 红 王 慧

(南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210097)

(2004 年 7 月 9 日收到, 2004 年 8 月 12 日收到修改稿)

假设一双轴性向列相液晶分子简单相互作用模型, 利用平均场理论, 得到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. 结果表明, 在一定温度范围内, 分子形状的非轴对称性可导致系统双轴向列相的产生. 在核磁共振实验中, 导出双轴向列相序参数与谱线分裂频率间的一般关系, 并讨论序参数测量性的可能性.

关键词: 向列相液晶, 相变

PACC: 6130, 6810

## 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向列相、单轴向列相至双轴向列相的相变<sup>[1-4]</sup>. 实验上, 由于分子团形状的各向异性, Yu 和 Saupé<sup>[1]</sup>在溶致液晶中发现了双轴向列相, 并且得到系统在浓度-温度平面内的相图. 对于热致液晶, 实验上亦发现, 在聚合物液晶和具有环状分子的液晶中可有双轴向列相存在<sup>[2-4]</sup>. 理论上, 对于球四极矩不为零的液晶分子, Freiser<sup>[5]</sup>和 Remler 等人<sup>[6]</sup>利用液晶分子相互作用的旋转不变性, 构造一与分子球四极矩有关的相互作用能量, 并利用平均场理论, 得到在一定温度下系统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. 为研究此相互作用的物理意义, 本文考虑一棒状液晶分子相互作用的简单模型, 并将此推广到具有非轴对称的液晶分子. 在平均场理论背景下, 得到与文献 [5, 6] 一致的相互作用能. 运用数值计算, 得到系统在分子结构参数和温度平面内的相图. 导出双轴向列相序参数与核磁共振 (NMR) 实验测量量间的关系, 并讨论可能的实验测量.

## 2. 相互作用模型

考虑一棒状液晶分子, 设分子长轴方向单位矢

量为  $\hat{l}$ . 一般地, 任意两液晶分子 1, 2 间的相互作用是分子取向  $\hat{l}_1, \hat{l}_2$ , 分子重心间位置矢量  $r_{12}$  的函数, 即  $U_{12} = U_{12}(\hat{l}_1, \hat{l}_2, r_{12})$  (见图 1). 为简单起见, 将  $U_{12}$  对方位  $\hat{r}_{12}$  和分子重心间距离  $r_{12}$  求平均, 即  $V_{12} = \langle U_{12} \rangle_{r_{12}}$ , 则  $V_{12}$  仅与分子间相对取向  $(\hat{l}_1 \cdot \hat{l}_2)$  有关. 设两分子长轴间的夹角为  $\theta_{12}$ , 则分子相互作用能可写为  $V_{12} = f(\theta_{12})$ , 其中  $f(\theta_{12})$  为  $\theta_{12}$  的任意函数. 将  $f(\theta_{12})$  以勒让德多项式展开, 并考虑到向列相液晶分子的首尾对称性, 即  $f(\theta_{12}) = f(\pi - \theta_{12})$ , 有

$$f(\theta_{12}) = \sum_{k=0} a_{2k} P_{2k}(\cos\theta_{12}), \quad (1)$$

其中  $P_{2k}(\cos\theta_{12})$  为  $2k$  阶勒让德多项式. 这里考虑到  $f(\theta_{12}) = f(\pi - \theta_{12})$ , 奇次展开项系数为零. 略去常数项和四次及以上的高阶项, 并取  $a_2 = -v_0/N$ , 其中  $v_0$  为相互作用强度,  $N$  为系统液晶分子总数, 有

$$V_{12} = -\frac{v_0}{N} P_2(\cos\theta_{12}). \quad (2)$$

若  $v_0 > 0$ , 则当  $\theta_{12} = 0$ , 分子 1, 2 间相互作用能有最低值  $-v_0/N$ , 这对应于分子平行排列.

对于具有一般形状的刚性液晶分子, 若将其简化为沿三个相互垂直方向  $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$  的长棒 (图 2), 且分子棒与棒之间的相互作用满足 (2) 式, 则任意两分

\* 国家教育部留学回国人员基金 (批准号: 2000WLXBLH0001) 资助的课题.

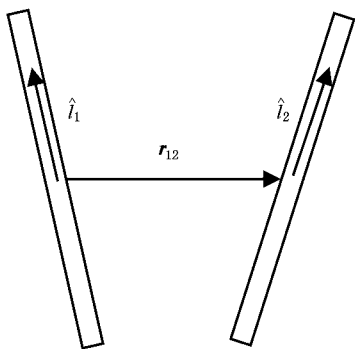


图 1 棒状液晶分子示意图  $r_{12}$  为分子重心间的位置矢量,  $\hat{l}_1, \hat{l}_2$  分别为沿两分子长棒的单位矢量,  $l$  为其棒长

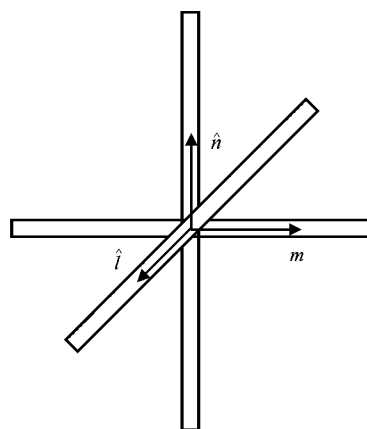


图 2 三维刚性液晶分子示意图  $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$  为沿三个相互垂直方向的单位矢量,  $l, m, n$  为沿  $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$  的棒长

子相互作用应为  $l$  与  $l, l$  与  $m, l$  与  $n, \dots, n$  与  $n$  棒间相互作用的叠加. 设刚性分子在  $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$  方向上的棒长分别为  $l, m, n$ , 且假定棒与棒之间相互作用强度与两棒长度的乘积成正比, 则分子相互作用能可写为

$$\begin{aligned}
 V_{12} = & -v_{l_1 l_2} P_2(\cos\theta_{l_1 l_2}) - v_{l_1 m_2} P_2(\cos\theta_{l_1 m_2}) \\
 & -v_{l_1 n_2} P_2(\cos\theta_{l_1 n_2}) - v_{m_1 l_2} P_2(\cos\theta_{m_1 l_2}) \\
 & -v_{m_1 m_2} P_2(\cos\theta_{m_1 m_2}) - v_{m_1 n_2} P_2(\cos\theta_{m_1 n_2}) \\
 & -v_{n_1 l_2} P_2(\cos\theta_{n_1 l_2}) - v_{n_1 m_2} P_2(\cos\theta_{n_1 m_2}) \\
 & -v_{n_1 n_2} P_2(\cos\theta_{n_1 n_2}), \quad (3)
 \end{aligned}$$

其中相互作用强度

$$\begin{aligned}
 v_{l_1 l_2} &= \frac{\kappa l^2}{N}, \quad v_{m_1 m_2} = \frac{\kappa m^2}{N}, \quad v_{n_1 n_2} = \frac{\kappa n^2}{N}, \\
 v_{l_1 m_2} &= v_{m_1 l_2} = \frac{\kappa l m}{N}, \quad v_{l_1 n_2} = v_{n_1 l_2} = \frac{\kappa n l}{N}, \\
 v_{m_1 n_2} &= v_{n_1 m_2} = \frac{\kappa m n}{N},
 \end{aligned}$$

$\kappa$  为比例系数.

对于由  $N$  个分子组成的液晶系统, 内能为

$$U = \sum_{i < j} \sum_{j=1}^N \langle V_{ij} \rangle_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle V_{ij} \rangle_{ij},$$

其中  $\sum'$  为求和中  $i \neq j$ ,  $\langle \cdot \rangle_{ij}$  为对分子  $i, j$  的取向求平均. 根据平均场理论, 假设分子  $i$  在平均场中的能量为  $\mathcal{V}(\Omega_i)$ , 其中  $\Omega_i$  为分子取向的欧拉角, 则在单位立体角内, 分子  $i$  取向的概率分布函数为

$$\mathcal{f}(\Omega_i) = A \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\Omega_i)}{kT}\right), \quad (4)$$

其中

$$A = \left\{ \int \exp[-\mathcal{V}(\Omega)] kT \, d\Omega / 8\pi^2 \right\}^{-1}$$

为归一化常数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度. 将  $\mathcal{f}(\Omega_i)$  代入内能的表达式, 有

$$\begin{aligned}
 U &\approx \frac{1}{2} N^2 \langle V_{ij} \rangle_{ij} \\
 &= \frac{1}{2} N^2 \int V_{ij}(\Omega_i, \Omega_j) \mathcal{f}(\Omega_i) \mathcal{f}(\Omega_j) d\Omega_i d\Omega_j. \quad (5)
 \end{aligned}$$

系统的热力学熵为

$$S = -kN \int \mathcal{f}(\Omega_i) \ln \mathcal{f}(\Omega_i) \mathcal{f}(\Omega_i). \quad (6)$$

系统的自由能  $F$  为

$$F = U - TS. \quad (7)$$

### 3. 平均场理论

一般地, 液晶分子在向列相平均场中的能量应为分子取向序参数矩阵元  $Q_{ij}$  的函数, 且对坐标系转动变换保持不变. 将此平均场能量展开为序参数矩阵元转动不变量的幂级数

$$V = V_0 - \mu_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} + \dots, \quad (8)$$

其中  $V_0$  为常数项,  $\mu_{ij}$  为一次项系数张量,  $Q_{ij}$  为液晶分子序参数矩阵元. 这里重复指标表示求和. 在对角化坐标系中

$$Q^d = \begin{pmatrix} Q_{11} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{33} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

其本征矢为  $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$ . 若将  $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$  取为实验室坐标系, 且假定分子长轴单位矢量  $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$  在实验室坐标系中的欧拉角  $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ , 则  $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$  可表为

$$\begin{pmatrix} \hat{l} \\ \hat{m} \\ \hat{n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \sin\alpha \sin\gamma & \sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\gamma & -\sin\beta \cos\gamma \\ -\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma - \sin\alpha \cos\gamma & -\sin\alpha \cos\beta \sin\gamma + \cos\alpha \cos\gamma & \sin\beta \sin\gamma \\ \cos\alpha \sin\beta & \sin\alpha \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{e}_1 \\ \hat{e}_2 \\ \hat{e}_3 \end{pmatrix} = U(\Omega) \begin{pmatrix} \hat{e}_1 \\ \hat{e}_2 \\ \hat{e}_3 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

其中  $U(\Omega)$  为转动变换矩阵. 对于分子  $i$ , 当分子取向为  $\Omega_i$  时, 其平均场能量为

$$\begin{aligned} V(\Omega_i) &= V_0 - \mu_{\alpha\beta} Q(\Omega_i)_{\beta\alpha} + \dots \\ &= V_0 - \mu_{\alpha\beta} U(\Omega_i)_{\beta\gamma} Q_{\gamma\gamma}^d (U(\Omega_i)^{-1})_{\gamma\alpha} + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

将  $\mu_{\alpha\beta}$  重写为

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2}(\mu_{\alpha\beta} + \mu_{\beta\alpha}) + \frac{1}{2}(\mu_{\alpha\beta} - \mu_{\beta\alpha}) \\ &= \mu_{\alpha\beta}^S + \mu_{\alpha\beta}^A, \end{aligned} \quad (12)$$

其中  $\mu^S, \mu^A$  分别为对称和反对称张量. 将其代入 (11) 式, 并考虑到  $Q(\Omega_i)$  为对称矩阵, 有

$$\mu_{\alpha\beta}^A Q(\Omega_i)_{\beta\alpha} = \mu_{\beta\alpha}^A Q(\Omega_i)_{\alpha\beta} = -\mu_{\alpha\beta}^A Q(\Omega_i)_{\beta\alpha},$$

因此  $\mu_{\alpha\beta}^A Q(\Omega_i)_{\beta\alpha} = 0$ . 在平均场能量  $V(\Omega_i)$  中略去  $Q^2$  及以上的高阶项, 并考虑到概率分布函数  $f(\Omega_i)$  可相差一常数因子, 将  $V_0$  吸收进  $V(\Omega_i)$ , 则第  $i$  个分子在平均场中的能量为

$$V(\Omega_i) = -\mu_{\alpha\beta} U(\Omega_i)_{\beta\gamma} Q_{\gamma\gamma}^d (U(\Omega_i)^{-1})_{\gamma\alpha}. \quad (13)$$

一般地, 系数矩阵  $\mu_{\alpha\beta}$  有 5 个独立元素. 考虑到  $V(\Omega_i)$  对以下操作 (1)  $\hat{l}_i \rightarrow -\hat{l}_i, \hat{m}_i \rightarrow -\hat{m}_i$  (2)  $\hat{l}_i \rightarrow -\hat{l}_i, \hat{n}_i \rightarrow -\hat{n}_i$  保持不变, 可得  $\mu_{\alpha\beta}$  的非对角线元素为零. 将变换矩阵  $U(\Omega_i)$  代入 (13) 式, 有

$$\begin{aligned} V(\Omega_i) &= -\frac{3}{2}(\mu_{33} - \bar{\mu}) Q_{33} \left[ P_2(\cos\beta_i) \right. \\ &+ \frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{2(\mu_{33} - \bar{\mu})} \sin^2\beta_i \cos 2\gamma_i \left. \right] \\ &- \frac{1}{2}(\mu_{33} - \bar{\mu}) \left[ Q_{11} - Q_{22} \right] \left\{ \frac{3}{2} \sin^2\beta_i \cos 2\alpha_i \right. \\ &+ \frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{2(\mu_{33} - \bar{\mu})} \left. \left[ (1 + \cos^2\beta_i) \cos 2\alpha_i \cos 2\gamma_i \right. \right. \\ &\left. \left. - 2\sin 2\alpha_i \sin 2\gamma_i \cos\beta_i \right] \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

其中  $\bar{\mu} = (\mu_{11} + \mu_{22} + \mu_{33})/3$ . 对于本文所考虑的刚性液晶分子, 定义序参数矩阵元  $Q_{\alpha\beta}$  为

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta} &= CA_{ij} Q_{ij}^{\alpha\beta} = CA_{ij} \frac{1}{2} (3i_j \alpha_\beta - \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}), \\ i_\alpha, j_\alpha &= l_\alpha, m_\alpha, n_\alpha, \alpha, \beta = 1, 2, 3, \end{aligned} \quad (15)$$

其中  $C$  为比例系数,  $A_{ij}$  为  $Q_{ij}^{\alpha\beta}$  贡献的权重. 此定义

与文献 7 中关于刚性液晶分子序参数矩阵元定义相符. 选择适当的坐标系, 可使系数矩阵  $A$  对角化, 并将  $C$  吸收进  $A_{ij}$ , 有

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta} &= A_{ll} Q_{ll}^{\alpha\beta} + A_{mm} Q_{mm}^{\alpha\beta} + A_{nn} Q_{nn}^{\alpha\beta} \\ &= (A_{ll} - \bar{A}) \frac{3}{4} (3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \\ &+ \frac{1}{2} (A_{ll} - \bar{A}) \frac{3}{2} (l_\alpha l_\beta - m_\alpha m_\beta), \end{aligned} \quad (16)$$

其中  $\bar{A} = (A_{ll} + A_{mm} + A_{nn})/3$ .

将 (16) 式代入 (14) 式, 并考虑到  $\hat{l}_i, \hat{m}_i, \hat{n}_i$  与  $\Omega_i = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$  的关系, 有

$$\begin{aligned} V(\Omega_i) &= -\frac{9}{4}(\mu_{33} - \bar{\mu}) \left[ (A_{ll} - \bar{A}) \left( \frac{3}{2} n_3^2 - \frac{1}{2} \right) \right. \\ &+ \frac{A_{ll} - A_{mm}}{2(A_{ll} - \bar{A})} \frac{3}{2} (l_3^2 - m_3^2) \\ &\times \left[ \left( \frac{3}{2} n_{i3}^2 - \frac{1}{2} \right) \right. \\ &+ \frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{2(\mu_{33} - \bar{\mu})} \frac{3}{2} (l_{i3}^2 - m_{i3}^2) \left. \right] \\ &- \frac{3}{4}(\mu_{33} - \bar{\mu}) \left[ (A_{ll} - \bar{A}) \frac{3}{2} (n_1^2 - n_2^2) \right. \\ &+ \frac{A_{ll} - A_{mm}}{2(A_{ll} - \bar{A})} \frac{3}{2} (l_1^2 - l_2^2 - m_1^2 + m_2^2) \\ &\times \left[ \frac{3}{2} (n_{i1}^2 - n_{i2}^2) \right. \\ &+ \frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{2(\mu_{33} - \bar{\mu})} \frac{3}{2} (l_{i1}^2 - l_{i2}^2 - m_{i1}^2 + m_{i2}^2) \left. \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

在第二节所考虑的相互作用模型中, 分子  $i$  与其余  $N-1$  个分子的相互作用能平均值为

$$\begin{aligned} V_i &= \sum_{j=1}^N \langle V_{ij} \rangle_j \approx N \langle V_{ij} \rangle_j \\ &= -\frac{9}{4} \kappa (n - \bar{n}) \left[ \left( \frac{3}{2} n_3^2 - \frac{1}{2} \right) \right. \\ &+ \frac{l - m}{2(n - \bar{n})} \frac{3}{2} (l_3^2 - m_3^2) \\ &\times \left[ \left( \frac{3}{2} n_{i3}^2 - \frac{1}{2} \right) + \frac{l - m}{2(n - \bar{n})} \frac{3}{2} (l_{i3}^2 - m_{i3}^2) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{3}{4}\kappa(n-\bar{n})^2\frac{3}{2}(n_1^2-n_2^2) \\
& +\frac{l-m}{3(n-\bar{n})}\frac{3}{2}(l_1^2-l_2^2-m_1^2+m_2^2) \\
& \times\left[\frac{3}{2}(n_{i1}^2-n_{i2}^2)\right. \\
& \left.+\frac{l-m}{3(n-\bar{n})}\frac{3}{2}(l_{i1}^2-l_{i2}^2-m_{i1}^2+m_{i2}^2)\right], \quad (18)
\end{aligned}$$

其中  $\bar{n}=(l+m+n)/3$  为棒长的平均值. 比较 (17) 与 (18) 式, 可得

$$\begin{aligned}
\kappa(n-\bar{n})^2 & =(\mu_{33}-\bar{\mu})(A_{mm}-\bar{A}), \\
\frac{l-m}{n-\bar{n}} & =\frac{A_{ll}-A_{mm}}{A_{mm}-\bar{A}}=\frac{\mu_{11}-\mu_{22}}{\mu_{33}-\bar{\mu}}. \quad (19)
\end{aligned}$$

与文献 [5] 比较 (17) 或 (18) 式具有与 Freiser 相互作用能一致的形式.

利用 (7) 和 (18) 式, 系统自由能  $F$  为

$$\begin{aligned}
F & =\frac{9N}{8}\kappa(n-\bar{n})^2S^2+\frac{3N}{8}\kappa(n-\bar{n})^2P^2 \\
& -kTN\ln Z, \quad (20)
\end{aligned}$$

其中

$$Z=\int\exp[-V(\Omega)]kT\mathrm{d}\Omega/8\pi^2$$

为系统配分函数,

$$S=\frac{3}{2}n_3^2-\frac{1}{2}+\lambda\frac{3}{2}(l_3^2-m_3^2)$$

为分子长轴单位矢量  $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$  在  $\hat{e}_3$  方向的取向序,

$$P=\frac{3}{2}(n_1^2-n_2^2)+\lambda\frac{3}{2}(l_1^2-l_2^2)$$

为  $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$  在  $\hat{e}_1, \hat{e}_2$  间优先取向的有序度,  $\lambda=(l-m)/[3(n-\bar{n})]$  为与分子非轴对称性有关的结构参数. 将自由能、温度无量纲化, 则可得无量纲化自由能为

$$\bar{F}=\frac{4F}{9N\kappa(n-\bar{n})^2}=\frac{1}{2}[S^2+\frac{1}{3}P^2]-t\ln Z, \quad (21)$$

其中  $t=\frac{4kT}{9\kappa(n-\bar{n})^2}$  为约化温度.

(21) 式给出的自由能是序参数  $S, P$  的函数. 变化  $S, P$  求出使自由能取最小值的  $S, P$ , 可得系统在平衡态下的序参数. 为此将 (21) 式对  $S, P$  求偏导, 得到  $S, P$  所满足的自治方程组

$$\begin{aligned}
S & =\int\mathrm{d}\Omega\left[P_2(\cos\beta)+\lambda\frac{3}{2}\sin^2\beta\cos 2\gamma\right]f(\Omega), \\
P & =\int\mathrm{d}\Omega\left[\frac{3}{2}\sin^2\beta\cos 2\alpha\right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left.+\lambda\frac{3}{2}((1+\cos^2\beta)\cos 2\alpha\cos 2\gamma\right. \\
& \left.-2\cos\beta\sin 2\alpha\sin 2\gamma)\right]f(\Omega), \quad (22)
\end{aligned}$$

其中概率分布函数  $f(\Omega)$  为

$$\begin{aligned}
f(\Omega) & =\exp\left\{\frac{S}{t}\left[P_2(\cos\beta)+\lambda\frac{3}{2}\sin^2\beta\cos 2\gamma\right]\right. \\
& \left.+\frac{P}{3t}\left[\frac{3}{2}\sin^2\beta\cos 2\alpha\right.\right. \\
& \left.+\lambda\frac{3}{2}((1+\cos^2\beta)\cos 2\alpha\cos 2\gamma\right. \\
& \left.\left.-2\cos\beta\sin 2\alpha\sin 2\gamma)\right]\right\}. \quad (23)
\end{aligned}$$

## 4. 结果与讨论

由于 (22) 式无解析解, 故采用数值求解. 图 3 给出  $\lambda=0.3$  (对应于  $m=0, n/l=2.177$ ) 时约化序参数矩阵元  $Q_{11}=-0.5(S-P), Q_{22}=-0.5(S+P), Q_{33}=S$  随温度的变化曲线. 曲线显示, 当温度  $t_{NI}<t<t_{NB}$ , 系统处于正单轴向列相, 即  $Q_{33}>0, Q_{11}=Q_{22}<0$ . 这里  $t_{NI}=0.253, t_{NB}=0.155$  分别为液晶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温度. 在相变温度  $t_{NB}=0.155$  附近, 曲线显示序参数连续变化, 而导数不连续, 因此相变为二级相变. 为解释在此温度范围内分子的取向序, 图 4 给出  $n/l=2.177$  时, 分子长棒取向示意图. 由于棒与棒间的相互作用强度正比于两棒长度的乘积, 则当  $n/l=2.177$  时,  $n$  棒间的相互作用大于  $l$  棒间的相互作用. 降低温度, 可使沿  $\hat{n}$  方向的分子长棒趋于沿某一方向, 如  $\hat{e}_3$  方向平行排列. 这时  $Q_{33}=-2Q_{11}=-2Q_{22}>0$ , 系统呈正单轴向列相. 继续降低温度, 可使  $l$  棒间平行排列的有序性增加, 从而产生在  $\hat{e}_1$  或  $\hat{e}_2$  方向的又一优先取向, 这时系统进入正双轴向列相.

随着  $n$  对  $l$  的比值下降,  $l$  棒间的相互作用增强, 可使  $n$  棒逐渐偏离原先沿  $\hat{e}_3$  方向的平行排列. 此外,  $n, l$  棒间的相互作用也使这一无序性增加. 当  $n=l, n$  与  $n, l$  与  $l$  棒和  $n$  与  $l$  棒之间的竞争完全相等, 这时  $n$  和  $l$  棒在  $\hat{e}_1, \hat{e}_2$  平面内无序排列, 序参数由零变为负值, 这时系统进入负单轴向列相. 继续降低温度, 可使  $n, l$  两棒沿  $\hat{e}_1$  或  $\hat{e}_2$  的有序性增加, 系统进入负双轴向列相 (见图 5).

图 6 给出系统在分子结构参数  $\lambda$ 、约化温度  $t$

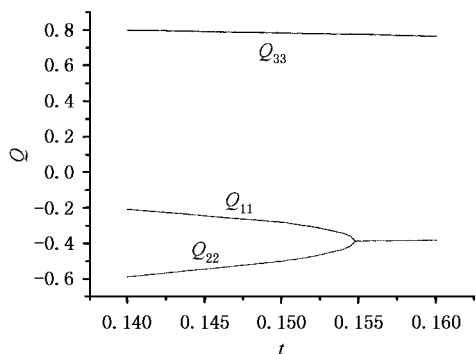


图3 约化序参数矩阵元  $Q_{11} = -0.5(S - P)$ ,  $Q_{22} = -0.5(S + P)$ ,  $Q_{33} = S$  随温度的变化曲线  $\lambda = 0.3$  (对应于  $m = 0, n/l = 2.177$ )

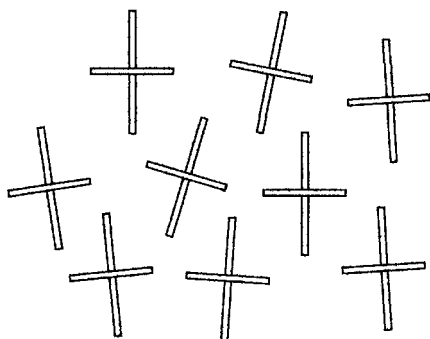


图4 分子长棒  $m = 0, n/l = 2.177$  分子取向示意图 降低温度, 可使沿  $\hat{n}$  方向的长棒彼此平行排列, 此时系统为正单轴向列相. 继续降低温度, 可使  $\hat{l}$  方向的取向序增加, 系统进入正双轴向列相

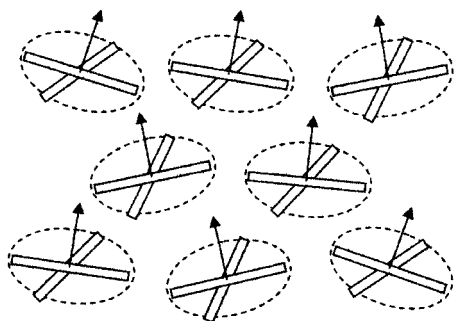


图5 分子长棒  $m = 0, n/l = 1$  分子取向示意图 降低温度, 可使垂直于  $\hat{n}$   $\hat{l}$  方向的轴彼此平行排列, 此时系统为负单轴向列相. 继续降低温度, 可使  $\hat{n}$  或  $\hat{l}$  方向的取向序增加, 系统进入负双轴向列相. 虚线圆表示  $\hat{n}$   $\hat{l}$  所在平面

平面内的相图, 其中  $I$  为各向同性相,  $N^+$ ,  $N^-$  分别为正、负单轴向列相,  $B$  为双轴相. 各向同性相至

正、负单轴向列相为一级相变, 正、负单轴向列相至双轴向列相为二级相变. 在  $\lambda = 1/3$  处, 系统直接由各向同性相经二级相变进入双轴向列相. 这一相图与已有的结果相符<sup>[6,7]</sup>. 当  $\lambda < 1/3$  (这对应  $m = 0, n/l > 2$ ),  $n$  棒间的相互作用大于  $l$  棒的相互作用. 降低温度, 系统可由各向同性相经一级相变进入正单轴向列相. 继续降低温度, 系统进入双轴向列相. 增加  $\lambda$  ( $1/3 < \lambda < 1$ ), 可使  $n$  与  $l$  的比值减小 ( $1 < n/l < 2$ ), 分子形状趋于盘状. 这时  $n, l$  棒趋向垂直于  $\hat{e}_3$  排列. 降低温度, 系统进入负单轴向列相. 继续降低温度, 使  $n, l$  沿  $\hat{e}_1$  或  $\hat{e}_2$  的有序性增加, 系统进入双轴向列相.

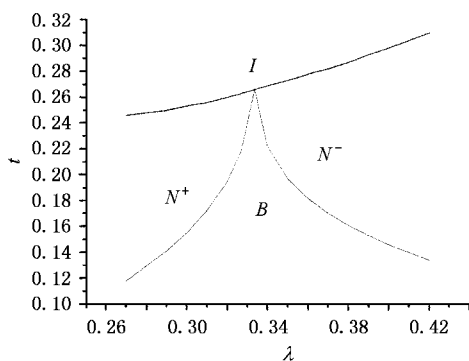


图6 向列相液晶在分子形状参数  $\lambda$  约化温度  $t$  平面内的相图  $I$  为各向同性相,  $N^+$ ,  $N^-$  分别为正、负单轴向列相,  $B$  为双轴向列相. 各向同性相至正、负单轴向列相为一级相变, 正、负单轴向列相至双轴向列相为二级相变. 在  $\lambda = 1/3$  处, 系统直接由各向同性相经二级相变进入双轴向列相

### 5. 序参数与核磁共振实验测量的关系

根据文献[7], 对于自旋量子数  $I > 1$  的原子核, 核磁共振中四极矩产生的谱线分裂可被用来测量序参数矩阵元  $Q_{ij}$ . 考虑一电四极矩不为零的原子核, 其哈密顿算符为

$$\hat{H} = v_{ij} \hat{D}_{ij}, \tag{24}$$

其中  $v_{ij} = \partial^2 V / (\partial x_i \partial x_j)$ ,  $V$  为原子核附近电子云产生的电势, 矩阵算符  $\hat{D}_{ij}$  为电四极矩. 这里重复指标表示求和. 对于 D—O 和 C—D 之间的化学键,  $v_{ij}$  有很好的单轴性. 一般地, 设  $v_{ij}$  为双轴性张量, 在对角化坐标系  $\hat{\lambda}, \hat{m}, \hat{n}$  中, 可写为

$$v = \begin{pmatrix} v_{ll} & 0 & 0 \\ 0 & v_{mm} & 0 \\ 0 & 0 & v_{nn} \end{pmatrix}. \tag{25}$$

在实验室坐标系  $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$  中,  $v_{ij}$  变为

$$v_{ij} = v_{nn} \left( \frac{3}{2} n_i n_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right) + \frac{1}{2} (v_{ll} - v_{mm}) \chi (l_i l_j - m_i m_j), \quad (26)$$

$i, j = 1, 2, 3.$

考虑到  $\hat{D}_{ij}$  算符的形式为<sup>[7]</sup>

$$\hat{D}_{ij} = \frac{eD_0}{6\chi(2I-1)} \left[ \frac{3}{2} (\hat{l}_i \hat{l}_j + \hat{l}_j \hat{l}_i) - \chi(I+1) \delta_{ij} \right], \quad (27)$$

其中  $eD_0$  为  $I_3 = I$  的本征态下  $\delta \hat{D}_{33}$  的本征值. 利用 (26) 和 (27) 式, 可得系统哈密顿量

$$\hat{H} = \frac{3}{2} v_{nn} \hat{D}_{nn} + \frac{3}{4} (v_{ll} - v_{mm}) \hat{D}_{lm}, \quad (28)$$

其中

$$\hat{D}_{nn} = (n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \hat{D}_{ij},$$

$$\hat{D}_{lm} = \frac{2}{3} (l_i l_j - m_i m_j) \hat{D}_{ij}, \quad (29)$$

其中对  $n_i n_j - \delta_{ij}/3, l_i l_j - m_i m_j$  求统计平均, 且在  $\hat{l}_z$  的本征态  $|m\rangle$  中, 利用  $\langle m | \hat{l}_1^2 | m \rangle = \langle m | \hat{l}_2^2 | m \rangle = \frac{1}{2} [\chi(I+1) - m^2]$ ,  $\langle m | \hat{l}_3^2 | m \rangle = m^2$ , 可求得哈密顿算符的平均值为

$$E'_m \equiv \langle m | \hat{H} | m \rangle$$

$$= \frac{eD_0}{2\chi(2I-1)} v_{ll} \left[ -\frac{1}{2} \chi(I+1) + \frac{3}{2} m^2 \right]$$

$$\times (Q + \lambda' D), \quad (30)$$

其中

$$Q = \frac{3}{2} n_3 n_3 - \frac{1}{2}, \quad D = \frac{3}{2} l_3 l_3 - m_3 m_3,$$

$$\lambda' = \frac{v_{ll} - v_{mm}}{3v_{nn}}.$$

一般地, 若外磁场  $H$  在  $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$  坐标系中为  $H = H(\cos\alpha_1 \hat{e}_1 + \cos\alpha_2 \hat{e}_2 + \cos\alpha_3 \hat{e}_3)$ , 则哈密顿算符的平均值变为

$$E'_m = \frac{eD_0 v_{nn}}{2\chi(2I-1)} \left[ -\frac{1}{2} \chi(I+1) + \frac{3}{2} m^2 \right]$$

$$\times \left[ (S_{nn}^{11} + \lambda' S_{lm}^{11}) \cos^2 \alpha_1 \right.$$

$$+ (S_{nn}^{22} + \lambda' S_{lm}^{22}) \cos^2 \alpha_2$$

$$\left. + (S_{nn}^{33} + \lambda' S_{lm}^{33}) \cos^2 \alpha_3 \right], \quad (31)$$

其中

$$S_{nn}^{ii} = \frac{3}{2} n_i^2 - \frac{1}{2}, \quad S_{lm}^{ii} = \frac{3}{2} l_i^2 - m_i^2,$$

$i = 1, 2, 3.$

将  $H$  用球坐标表示, 即  $H = H(\sin\theta_0 \cos\phi_0 \hat{e}_1 + \sin\theta_0 \sin\phi_0 \hat{e}_2 + \cos\theta_0 \hat{e}_3)$ , 将  $E'_m$  变换为

$$E'_m = \frac{eD_0 v_{nn}}{2\chi(2I-1)} \left[ -\frac{1}{2} \chi(I+1) + \frac{3}{2} m^2 \right]$$

$$\times \left[ \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta_0 - \frac{1}{2} \right) (Q + \lambda' D) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sin^2 \theta_0 \cos\phi_0 (P + \lambda' C) \right], \quad (32)$$

其中

$$P = \frac{3}{2} n_1^2 - n_2^2,$$

$$C = \frac{3}{2} l_1^2 - m_1^2 - l_2^2 + m_2^2.$$

根据选择定则, 在  $I=1, |\Delta m|=1$  条件下, 系统在外磁场中所产生的谱线分裂频率间隔为

$$\delta\nu = \frac{3}{4} v_{nn} eD_0 \left[ \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta_0 - \frac{1}{2} \right) (Q + \lambda' D) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sin^2 \theta_0 \cos 2\phi_0 (P + \lambda' C) \right]. \quad (33)$$

变换外磁场  $H$  的方向, 即  $\theta_0, \phi_0$  的角度, 可测得不同的  $\delta\nu$ , 从而求出系统的序参数  $Q + \lambda' D$  和  $P + \lambda' C$ .

## 6. 小 结

本文假设一液晶分子简单相互作用模型, 利用平均场理论, 得到向列相液晶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, 并给出系统在分子结构参数  $\lambda$ 、约化温度  $t$  平面内的相图. 结果表明, 对于给定温度, 液晶双轴向列相的产生与分子形状的轴对称性有关. 分子轴对称性较高, 系统可处于正或负单轴向列相. 当分子轴不对称性增加, 可使系统从单轴向列相进入双轴向列相. 一般地, 在核磁共振实验中, 液晶分子在外磁场中所产生的谱线分裂频率间隔与向列相液晶序参数有关. 变换外磁场的方向, 测出不同的谱线分裂频率间隔, 可求出系统的双轴向列相序参数.

- [ 1 ] Yu L J and Saupe A 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1000
- [ 2 ] Hessel F and Finkelmann H 1986 *Polymer Bull.* **15** 349
- [ 3 ] Windle A H , Viney C , Golombok R , Donald A M and Mitchell G R 1985 *Faraday Disc. Chem. Soc.* **79** 55
- [ 4 ] Li J F 1994 *Europhys. Lett.* **25**(3)199
- [ 5 ] Freiser M J 1971 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **14** 165
- [ 6 ] Remler D K and Haymet A D J 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 5426
- [ 7 ] de Gennes P G and Prost J 1993 *The Physics of Liquid Crystals* 2nd ed( Oxford : Clarendon Press )

## Phase transition in biaxial nematic liquid crystal<sup>\*</sup>

Liu Hong Wang Hui

( College of Physics Science and Technology , Nanjing Normal University , Nanjing 210097 ,China )

( Received 9 July 2004 ; revised manuscript received 12 August 2004 )

### Abstract

Assuming a simple biaxial molecular interaction model in nematic liquid crystal , and using the mean field approximation , phase transitions from isotropic to uniaxial nematics , uniaxial to biaxial nematics are obtained . The result obtained shows that at certain temperatures , the biaxial phases are induced by the asymmetry of molecular shape of liquid crystal . In nuclear magnetic resonance experiment , a general relation between order parameters and spectrum frequency splitting is derived , and possible experimental measurement is discussed .

**Keywords** : nematic liquid crystal , phase transition

**PACC** : 6130 , 6810

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Foundation from the Ministry of Education of China for Returned Chinese Scholars( Grant No. 2000WLXBLH0001 ).