第 29 卷　第 6 期　　物　理　学　报　　Vol. 29,　No. 6
1980 年 6 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　June, 1980

广义 Suzuki 公式及其在液晶中的应用*

张昭庆　冯克安　林　磊
（中国科学院物理研究所）

提　　要

本文推广了 Suzuki 处理经典系统和 Ising 模型的关联函数的严格公式，并应用在描述液晶相变具有转动不变性的 Maier-Saupe 哈密顿量上．结果表明，作者之一最近有关关联函数和磁双折射系数的微观处理，在所述近似范围内是正确的．文中并改进了 Vertogen 和 Van der Meer 有关液晶向列相的无规相近似的结果，提出了超越平均场近似描述液晶热力学性质的一个方案．

一、引　　言

假设系统的哈密顿量为

$$H=\sum_{i,j,\cdots}V(S_i,S_j,\cdots),\tag{1}$$

其中 S_i 为第 i 个粒子(或晶格点)的算子．对于这样的经典系统或 Ising 模型，Suzuki[1] 给出了关联函数 $\langle\{i\}S_j^P\rangle$ 的一个严格结果，其中 $\{i\}$ 为 $S_i(i\neq j)$ 的任意函数，$P=1,2,\cdots$．应用在 Ising 模型时，这个结果与用格林函数的处理是等价的．

然而，更多的情况是系统的哈密顿量具有

$$H=\sum_{i,j,\cdots}V(S_i,R_i,S_j,R_j,\cdots)\tag{2}$$

的形式，其中 R_i 为 S_i 以外的第 i 个粒子的算子．例如，He^3-He^4 混合体的超流描述[2]和超离子导体[3,4]的哈密顿量，都属于这一类．此外，在描述液晶向列相-液相相变的 Maier-Saupe 哈密顿量[5]

$$H=-\frac{1}{2}\sum_{i,j}J_{ij}P_2(\cos\theta_{ij})\tag{3}$$

中，$J_{ii}=0$，$J_{ij}=J_{ji}$，θ_{ij} 为第 i 个与第 j 个棒状分子之间的夹角，而序参量 $S\equiv\langle P_2(\cos\theta_i)\rangle$，则只涉及到自变量$\theta_i$．$P_2(\cos\theta_{ij})$ 完全可以改写为 S_i，S_j 以及其它包含 ϕ_i，ϕ_j 的函数(见第三节)，其中 $S_i\equiv P_2(\cos\theta_i)$．所以，(3)式亦具有(2)式的形式．最近，作者之一从微观出发[6,7]，计算了液晶关联函数和磁双折射系数，解释了光散射和磁双折射等实验[8,9]，在液相接近相变点时的反常结果，预测了关联长度的临界指数在相变点两侧并不对称(已为实验所证实[10])，并讨论了 Keyes 和 Shane[9] 有关的向列相-液相相变点是

* 1979 年 9 月 21 日收到．

三重临界点（tricritical point）的实验验证．在文献[6]和[7]中，为了计算方便，作者采用了简化了的 Maier-Saupe 哈密顿量

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}P_2(\cos\theta_i)P_2(\cos\theta_j). \tag{4}$$

因而可以直接引用 Suzuki 的公式[1]．虽然作者断言其结果对(3)或(4)式同样是正确的，可是并没有给出证明．值得指出，(4)式并不具有转动不变性．严格来说，甚至没有相变[11](虽然在平均场近似，(3)和(4)式都给出一类相变)．在考虑到动力性质时，(3)和(4)式也是不一样的[12]．

下面，我们把 Suzuki 公式推广到属于(2)式的系统，并应用到(3)式的具体情况，证明了文献[6]和[7]的结果对于(3)式的情况仍然正确．同时，我们改进了 Blinc 等人[12]和 Vertogen 等人[13]的结果，对于如何超越平均场近似更好地描述液晶热力学性质的问题，作出了讨论．

二、Suzuki 公式的推广

在(2)式中，S_i 和 R_i 的取值可能有两种不同的情况．其一，S_i 和 R_i 的数值可以是各自独立的，假如取分离值，令 $S_i = e_1, e_2, \cdots, e_n$，$R_i = b_1, b_2, \cdots, b_m$，若取连续值，则假设 $S_i: e_1—e_n$，$R_i: b_1—b_m$．其二，S_i 和 R_i 的数值是互相依赖的，例如，S_i，R_i 分别为同一自变量 x_i 的函数，$S_i = S(x_i)$，$R_i = R(x_i)$．在这里，x_i 可以代表多于一个的自变量．

相对于上述各种可能性，我们定义：

$$\mathrm{Tr} \equiv \prod_i \sum_{S_i=e_1}^{e_n} \sum_{R_i=b_1}^{b_m},$$

或

$$\mathrm{Tr} \equiv \prod_i \int_{e_1}^{e_n} dS_i \int_{b_1}^{b_m} dR_i,$$

或

$$\mathrm{Tr} \equiv \prod_i \int dx_i.$$

为讨论方便，选最后一种情况，不过，下述结果对三种情况都适用．

定义：$\mathrm{Tr}_j \equiv \int dx_j$，$\mathrm{Tr}' \equiv \prod_{i(\neq j)} \int dx_i$，显然 $\mathrm{Tr} = \mathrm{Tr}'\mathrm{Tr}_j$．再定义 $-E_j$ 为 $-H$ 中与 j 有关的部分，$E_j \equiv -\sum_{i,m} V(S_i, R_i, S_j, R_j, \cdots)$，那么 $H' \equiv H + E_j$，显然是 H 中并不包含 S_j，R_j 的其余部分了．

令 $\{j\}$ 为 S_j，R_j 的任意函数，$\{\bar{j}\}$ 为不包含 S_j，R_j，但可包含任意其他算子的函数．

根据定义，配分函数 $Z = \mathrm{Tr}\exp(-\beta H)$，则有

$$\begin{aligned}\langle\{\bar{j}\}\{j\}\rangle &= Z^{-1}\mathrm{Tr}[\{\bar{j}\}\{j\}\exp(-\beta H' + \beta E_j)] \\ &= Z^{-1}\mathrm{Tr}'\{\exp(-\beta H')\{\bar{j}\}[\mathrm{Tr}_j \exp(\beta E_j)K]\},\end{aligned}$$

其中
$$K \equiv \frac{\mathrm{Tr}_j \{j\} \exp(\beta E_j)}{\mathrm{Tr}_j \exp(\beta E_j)}. \tag{5}$$
由于$\{\cdots\}$中除方括号外都不包含 j 粒子的算子，所以方括号中的 Tr_j 可以提到最左面，有
$$\begin{aligned}\langle\{\bar{j}\}\{j\}\rangle &= Z^{-1}\,\mathrm{Tr}'\,\{\mathrm{Tr}_j\,[\exp(-\beta H')[\bar{j}]\exp(\beta E_j)K]\} \\ &= Z^{-1}\,\mathrm{Tr}\,\{\exp(-\beta H)\{\bar{j}\}K\} = \langle\{\bar{j}\}K\rangle.\end{aligned} \tag{6}$$
(6)式在三方面推广了 Suzuki 的结果：1)(6)式不单只适用于(1)式的系统，亦适用于(2)式的情况．2)算子 S_i, R_i 的谱可以是连续的及相互关联的．3)$\langle\{\bar{j}\}\{j\}\rangle$ 显然比 $\langle\{i\}S_j^p\rangle$ 更具有一般性．

三、液晶的关联函数

令单位矢量 $\boldsymbol{a}_i$ 为液晶第 i 个棒状分子的方向．定义：
$$\begin{aligned}Q_{i1} &\equiv \frac{1}{2}(3a_{iz}^2 - 1) \equiv P_2(a_{iz}), \\ Q_{i2} &\equiv \frac{\sqrt{3}}{2}(a_{ix}^2 - a_{iy}^2), \\ Q_{i3} &\equiv \sqrt{3}\,a_{ix}a_{iy}, \\ Q_{i4} &\equiv \sqrt{3}\,a_{ix}a_{iz}, \\ Q_{i5} &\equiv \sqrt{3}\,a_{iy}a_{iz}.\end{aligned} \tag{7}$$
容易证明，(3)式可改为
$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\sum_{\mu=1}^{5} Q_{i\mu}Q_{j\mu}. \tag{8}$$
这时，可以认为(2)式中的 $\{S_i,\ R_i\} = \{Q_{i\mu}\}$，而 $Q_{i\mu}$ 的值则为互相关联的．事实上，$Q_{i\mu} = Q_\mu(\hat{\Omega}_i)$，其中 $\hat{\Omega}_i \equiv (\theta_i, \varphi_i)$，$\theta_i$, φ_i 为 $\boldsymbol{a}_i$ 的球坐标角度部分．

由(8)式和 E_j 的定义，得
$$E_j = \sum_{k,\mu} J_{kj}Q_{k\mu}Q_{j\mu}. \tag{9}$$
在(5)式中，$\mathrm{Tr}_j = \int d\hat{\Omega}_j$．取 $\{j\} = Q_{j1}$，则有
$$K = K(M_\mu) = \frac{\int d\hat{\Omega}_j Q_1(\hat{\Omega}_j)\exp\left[\beta \sum_\mu M_\mu Q_\mu(\hat{\Omega}_j)\right]}{\int d\hat{\Omega}_j \exp\left[\beta \sum_\mu M_\mu Q_\mu(\hat{\Omega}_j)\right]}, \tag{10}$$
其中，
$$M_\mu \equiv \sum_k J_{kj}Q_{k\mu} \tag{11}$$
为 $\{\hat{\Omega}_i\}$, $i \neq j$ 的函数．

取 z 轴为液晶向列相的指向 $\boldsymbol{n}$(director) 方向，由于对 $\boldsymbol{n}$ 有圆柱形对称，从定义(7)式得
$$\langle Q_{i\mu}\rangle = 0 \qquad \mu = 2, \cdots, 5. \tag{12}$$
依照文献[6]的近似，把 $K(M_\mu)$ 对 $\langle M_\mu\rangle$ 作 Taylor 展开，得
$$K(M_\alpha) = K(\langle M_\alpha\rangle) + \sum_\mu \left(\frac{\partial K}{\partial M_\mu}\right)_{M_\alpha = \langle M_\alpha\rangle}(M_\mu - \langle M_\mu\rangle) + \cdots, \tag{13}$$

定义:
$$S \equiv \langle Q_{i1} \rangle, \tag{14}$$

$$\langle A \rangle_0 \equiv \frac{\int d\hat{Q}_j A \exp[\beta J_0 S Q_1(\hat{Q}_j)]}{\int d\hat{Q}_j \exp[\beta J_0 S Q_1(\hat{Q}_j)]}, \tag{15}$$

其中 $J_0 \equiv \sum_j J_{ij}$. 利用(10)—(12)式,得

$$K(\langle M_\alpha \rangle) = \langle Q_{i1} \rangle_0. \tag{16}$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial M_\mu}\right)_{M_\alpha = \langle M_\alpha \rangle} = \beta(\langle Q_{j\mu} Q_{j1} \rangle_0 - \delta_{\mu 1} \langle Q_{j1} \rangle_0^2). \tag{17}$$

从对称考虑,

$$\langle Q_{j\mu} Q_{j\alpha} \rangle_0 = \delta_{\mu\alpha} \langle Q_{j\mu}^2 \rangle_0 \qquad \mu, \alpha = 1, \cdots, 5.$$
$$\langle Q_{j\mu} \rangle_0 = 0 \qquad \mu = 2, \cdots, 5. \tag{18}$$

故合并(13)和(16)—(18)式,得

$$K(M_\alpha) = \langle Q_1 \rangle_0 + \beta \Delta_1 (M_1 - J_0 S), \tag{19}$$

其中
$$\Delta_\mu \equiv \langle Q_{j\mu}^2 \rangle_0 - \langle Q_{j\mu} \rangle_0^2. \tag{20}$$

在(6)式中,令 $\{\bar{j}\} = Q_{i1}$, $i \neq j$, 则有

$$\langle Q_{i1} Q_{j1} \rangle = \langle Q_1 \rangle_0 S + \beta \Delta_1 \Big(\sum_k J_{kj} \langle Q_{i1} Q_{k1} \rangle - J_0 S^2 \Big). \tag{21}$$

定义:

$$G_\mu(i,j) \equiv \langle Q_{i\mu} Q_{j\mu} \rangle - \langle Q_{i\mu} \rangle^2, \tag{22}$$

$$Q_\mu(\boldsymbol{k}) \equiv N^{-\frac{1}{2}} \sum_i (Q_{i\mu} - \langle Q_{i\mu} \rangle) \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_i). \tag{23}$$

则得
$$G_\mu(\boldsymbol{k}) \equiv \langle Q_\mu(\boldsymbol{k}) Q_\mu(-\boldsymbol{k}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} G_\mu(i,j) \exp[i\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)]. \tag{24}$$

仿照文献[6]的办法,解(21)式得

$$G_1(\boldsymbol{k}) = \left[\frac{\beta J_0 \Delta_1 / g(\beta J_0 \Delta_1)}{1 - \beta \Delta_1 J_{\boldsymbol{k}}}\right] [\bar{\Delta}_1 + (N\delta_{k,0} - 1) S(\langle Q_{i1} \rangle_0 - S)], \tag{25}$$

其中
$$\bar{\Delta}_\mu \equiv G_\mu(ii),$$
$$J_{\boldsymbol{k}} \equiv \sum_j J_{ij} \exp[i\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)],$$

$$g(y) \equiv \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} \left(\frac{1}{y} - J_{\boldsymbol{k}}/J_0\right)^{-1}. \tag{26}$$

在上式中,$\boldsymbol{R}_i$ 为第 i 个分子的空间位置.

假如依照文献[6],在(25)式中右边把一切热平均量取平均场近似,则由于(3)和(4)式在平均场近似是等价的,并且有 $\bar{\Delta}_1 = \Delta_1$, $\langle Q_{i1} \rangle_0 = S$, (25)式完全还原为文献[6]中的(14)式. 换句话说,文献[6]和[7]的结果,对于(3)或(4)式的哈密顿量,都是适用的.

另一方面,亦可以不采用平均场近似. 应该强调,(25)式的结果所涉及到唯一的近似,就是(13)式. 用相似的方法,可得关联函数

$$G_\mu(\boldsymbol{k}) = \left[\frac{\beta J_0\Delta_\mu/g(\beta J_0\Delta_\mu)}{1-\beta\Delta_\mu J_{\boldsymbol{k}}}\right]\bar{\Delta}_\mu \qquad \mu = 2, \cdots, 5, \tag{27}$$

其中用了(12)式和(18)式的结果.

四、自　由　能

利用(23)和(8)式,可改写为

$$H = H_0 + V, \tag{28}$$

其中

$$H_0 \equiv \frac{N}{2}J_0S^2 - J_0S\sum_i Q_{i1}, \tag{29}$$

$$V \equiv -\frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{5}\sum_{\boldsymbol{k}} J_{\boldsymbol{k}}Q_\mu(\boldsymbol{k})Q_\mu(-\boldsymbol{k}). \tag{30}$$

定义: $V(\lambda) \equiv \lambda V$, 则自由能 $F(\lambda)$ 由下式给出:

$$\exp[-\beta F(\lambda)] = \mathrm{Tr}\exp[-\beta(H_0 + V(\lambda))]. \tag{31}$$

对两边微分,得

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial\lambda} = \langle V\rangle_\lambda. \tag{32}$$

其中 $\langle V\rangle_\lambda$ 是相对于 $H(\lambda) \equiv H_0 + \lambda V$ 哈密顿量的热平均. 积分(32)式, 得系统(28)式的自由能

$$F = F_0 + \int_0^1 d\lambda\langle V\rangle_\lambda, \tag{33}$$

其中 F_0 为系统 H_0 的自由能 ($\lambda = 0$). 所以,合并(24),(25),(27),(30)和(33)式

$$F = F_0 - \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{5}\sum_{\boldsymbol{k}} J_{\boldsymbol{k}}\int_0^1 d\lambda[G_\mu(\boldsymbol{k})]_\lambda. \tag{34}$$

从原则上来说,知道关联函数 $G_\mu(\boldsymbol{k})$ 就可算出自由能 F. 实际上,在(25)和(27)式中,$\langle Q_{i1}\rangle_0$ 和 $\Delta_\mu = \Delta_\mu(S)$ 是 S 的函数,而 $\bar{\Delta}_\mu$ 则包含 $\langle Q_{i\mu}^2\rangle$, 这些都是未知的.

一个简单切实可行的方案, 就是在(25)和(27)式右边, 把一切热平均 $\langle\cdots\cdots\rangle$ 取作$\langle\cdots\cdots\rangle$. (注意此处$\langle\cdots\cdots\rangle$. 由(15)式定义, 而不是 $\lambda = 0$ 时的热平均.) 在这个近似下,(25)和(27)式变为

$$G_\mu(\boldsymbol{k}) = \left[\frac{\beta J_0\Delta_\mu/g(\beta J_0\Delta_\mu)}{1-\beta\Delta_\mu J_{\boldsymbol{k}}}\right]\Delta_\mu \qquad \mu = 1, \cdots, 5. \tag{35}$$

这个结果有一个特点,就是符合求和规则:

$$\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} G_\mu(\boldsymbol{k}) = \Delta_\mu \simeq \bar{\Delta}_\mu. \tag{36}$$

由于 $\Delta_\mu = \Delta_\mu(S)$, (35)式的 $G_\mu(\boldsymbol{k})$ 就完全是 S 的函数. 把(35)式代入(34)式后,得 $F = F(S)$, 通过 $\frac{\partial F}{\partial S} = 0$, 可求得 $S = S(T)$, 由 F 的极小值求得平衡态的序参量 S.

五、讨　　论

从形式上来说, 当(35)式中的 g 函数用 $g(y) \simeq y$ 来近似, 则获得 Blinc 等[12]和 Vertogen 等[13]的结果. 然而, 正如文献[6]和[7]指出的, $g(y)$ 与 y 的偏离值在相变点附

近是重要的，是 $G_1^{-1}(0)$ 与 T 的曲线在 T_c 前向下弯曲的来源，这个效应已为实验[8,9]所证实．从(35)式亦可看出，g 函数的存在保证了求和规则(36)式．所以我们的结果是较文献[12]和[13]进了一步．

在 Vertogen 等人[13]的工作中，所有热平均取平均场近似，例如，$S=\langle Q_{i1}\rangle_{\lambda=0}$，与我们在上节中的做法不一样．假如在(35)式中，再把 $g(y)$ 写作 y，把(35)式代入(34)式，则得

$$F=F_0-\frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{k}J_k\left(\int_0^1\frac{d\lambda}{1-\beta\Delta_\mu J_k\lambda}\right)\Delta_\mu=F_0+\frac{1}{2\beta}\sum_{\mu}\sum_{k}\ln(1-\beta\Delta_\mu J_k). \tag{37}$$

这就是 Vertogen 等人的(2.10)和(2.13)式．

第四节中提出的自由能的方案，其数值计算将另文发表．最后，值得指出，(35)式与 Ising 模型的结果[14]在形式上是一致的．

感谢沈平的有益讨论．感谢刘家岗细推了全文并提了有益的意见．本文部分工作是林磊在美国西北大学进行的，感谢该大学的吴家玮和其他同事们友好的款待．

参 考 文 献

[1] M. Suzuki, *Phys. Lett.*, **19**(1965), 267.
[2] D. MuKamel and M. Blume, *Phys. Rev.*, **A10**(1974), 610.
[3] 林磊，物理，**9** (1980),8.
[4] L. Lam (林磊)and A. Bunde, *Z. Physik*, **B30**(1978), 65.
[5] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch*, **A13**(1958), 564; **A14**(1959), 882; **A15**(1960), 287.
[6] 林磊，科学通报，**23** (1978), 715.
[7] Lin Lei (林磊), *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 1604.
[8] T. W. Stinson and J. D. Lister, *Phys. Rev. Lett.*, **25**(1970), 503.
[9] P. H. Keyes and J. R. Shane, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 722.
[10] R. Y. Dong and E. Tomchuk, *Phys. Rev.*, **A17**(1978), 2062.
[11] R. G. Priest, *Phys. Rev. Lett.*, **26**(1971), 423.
[12] R. Blinc, S. Lugomer and B. Zeks, *Phys. Rev.*, **A9**(1974), 2214; **A10**(1974), 1010.
[13] G. Vertogen and B. W. van der Meer, *Phys. Rev.*, **A19**(1979), 370.
[14] A. Bunde, *Phys. Lett.*, **53A**(1975), 208.

GENERALIZED SUZUKI FORMULA AND ITS APPLICATION IN LIQUID CRYSTALS

ZHANG ZHAO-QING FENG KE-AN LIN LEI
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The rigorous formula of Suzuki for correlation function of classical systems and Ising model is generalized and applied to the rotationally invariant Maier-Saupe Hamiltonian of liquid crystals.

The results show that the microscopic treatment of the correlation function and magnetic Cotton-Mouton coefficient by one of the authors is indeed correct within the approximation stated. The random phase approximation results of Vertogen and van der Meer is improved. A scheme to describe the thermodynamics of liquid crystals beyond the mean field approximation is proposed.