

向列型液晶中分子短程关联的研究*

张志东 杨国琛

(河北工学院基础课部,天津 300130)

(1993年6月7日收到)

向列型液晶中的分子短程关联有重要物理效应。但取向两体势包含高阶项时,现行理论不能给出可靠计算。本文在格胞理论的基础上发展新的数值方法解平衡态方程。我们不对取向分布函数作任何经验展开而得到精确的分子取向分布。给出了向列相—各向同性相转变点的序参数、熵变等量的准确数值结果,从而得到短程关联对推广的平均场理论的修正。

PACC: 1240E; 6470M

1 引言

Maier 和 Saupe 基于各向异性色散力,建立了向列型液晶的平均场理论^[1]。Humphries, James 和 Luckhurst 提出推广的平均场理论,使取向两体势包含 Legendre 多项式的高阶项^[2]。液晶 para-azoxyanisole (PAA) 和 para-azoxyphenetol (PAP) 的序参数-温度变化曲线,直接说明高阶项的必要性^[3]。以上两个理论忽略了分子短程关联。

液晶实验数据和计算机模拟^[4]证实了短程关联的重要性。已有若干分子理论考虑短程关联,包括 Bethe 方法^[5]、集团变分方法^[6]和常数耦合理论^[7]。但现有理论主要研究短程关联对 M-S 理论的影响。在这些理论的计算中,均对单分子有效势作经验展开,并作截断近似。当分子两体势本身包含高阶项时,给出可靠计算遇到困难。

本文作者曾在格胞理论的基础上考虑分子短程关联^[8]。通过函数变分方法,我们得到了取向分布函数满足的方程。为了给出短程关联对推广的平均场理论^[2,3]的修正,本文发展新的数值方法解上述函数方程。我们不对取向分布函数作任何函数展开,而得到精确的分子取向分布,从而计算各种物理量。给出向列相 (N)—各向同性相 (I) 转变点的序参数、熵变等量的准确数值结果。

2 分子取向分布

本节简述格胞理论中的分子取向分布^[8],并给出有关数值方法。

用球坐标系中极角 θ 和方位角 ϕ 描写分子长轴取向。记 $\Omega \equiv (\theta, \phi)$ 。设单体和两体取向分布函数分别为 $g(\Omega_1)$ 和 $g(\Omega_1, \Omega_2)$ 。 $g(\Omega_1)$ 表示 1 分子取向为 Ω_1 的几率密

* 国家自然科学基金资助的课题。

度; $g(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2)$ 表示一对邻近分子 1 和 2 取向分别为 $\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2$ 的几率密度。它们满足归一化条件和自洽条件

$$\int g(\mathcal{Q}_1) d\mathcal{Q}_1 = 1, \quad (1)$$

$$\int g(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) d\mathcal{Q}_2 = g(\mathcal{Q}_1), \quad (2)$$

其中 $d\mathcal{Q} = \sin \theta d\theta d\phi$; 积分对整个立体角进行。由 N 个液晶分子构成的体系的自由能表示为^[6]

$$F = \frac{1}{2} N \iint \{ Z v(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) + Z kT \ln g(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) - (Z - 1) kT \ln g(\mathcal{Q}_1) g(\mathcal{Q}_2) \} g(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) d\mathcal{Q}_1 d\mathcal{Q}_2. \quad (3)$$

这里 Z 为配位数; $v(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2)$ 为取向两体势。文献[7]从一般形式的分子两体势出发, 对分子质心位置取平均, 给出 $v(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2)$ 的级数展开形式

$$v(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) = \sum_l C_l P_l(\cos \theta_{12}), \quad (4)$$

其中 θ_{12} 为两分子长轴间夹角; P_l 为 l 阶 Legendre 多项式; 取和 Σ' 只对偶数 l 进行。忽略分子质心位置间关联, C_l 可视为常量^[6]。本文集中研究分子取向短程关联。对此现有理论^[5-8]主要讨论(4)式中最低项, 即 P_2 项。但液晶实验和平均场理论的初步计算表明, 高阶项是必要的^[3]。反映出形成向列序微观机制的复杂性。为了减少可调参数, 并与平均场理论的结果进行比较, 我们保留到 P_4 项, 取

$$v(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) = -v_2 [P_2(\cos \theta_{12}) + \lambda P_4(\cos \theta_{12})]. \quad (5)$$

其中 $v_2 = -C_2$ 可并入有效温度(见下节表 1-3), $\lambda = C_4/C_2$ 为可调参数, 反映四阶项的相对强弱。在平均场近似下, 两体势(5)式给出 Humphries 等的理论结果^[2,3]。

(3)式在(1)和(2)式结束下求极小, 得平衡态方程:

$$Z v(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) + Z kT \ln g(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) - (Z - 1) kT \ln g(\mathcal{Q}_1) g(\mathcal{Q}_2) - \alpha = 0, \quad (6)$$

式中 α 为变分参数。由上式可得单体分布函数满足的方程:

$$g(\mathcal{Q}_1) = A^2 \left\{ [g(\mathcal{Q}_2)]^{1-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{kT} v(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) \right] d\mathcal{Q}_2 \right\}^2 \quad (7)$$

和两体分布函数

$$g(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) = A \{ g(\mathcal{Q}_1) \}^{1-\frac{1}{2}} \{ g(\mathcal{Q}_2) \}^{1-\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} v(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) \right\}, \quad (8)$$

其中 A 由归一化条件(1)式确定。

上述理论的关键是解函数方程(7), 确定取向分布函数 $g(\mathcal{Q})$ 。进而可计算序参数:

$$S_l = \int P_l(\cos \theta) g(\mathcal{Q}) d\mathcal{Q}, \quad (l = 2, 4) \quad (9)$$

和短程序参数:

$$\tau_l = \iint P_l(\cos \theta_{12}) g(\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2) d\mathcal{Q}_1 d\mathcal{Q}_2, \quad (l = 2, 4). \quad (10)$$

在(9)式及以下的叙述中, 我们选择球坐标系极轴沿向列相的指向矢 (Director)。

对于两体势(5),当高阶项不为零时,不适合对 $g(Q)$ 作经验展开,而需要新的数值方法。

对于单轴向列相,分布函数 $g(Q)$ 只依赖于极角 θ 。可将 $g(\cos \theta)$ 定义在区间[0, 1]的 n 个点上。为了与积分计算相衔接,选择高斯型点序,

$$h\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} + 2k\right), h\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}} + 2k\right),$$

其中 $h = 1/n, k = 0, 1, 2, \dots, \frac{n}{2} - 1$ 。

定义二维方阵:

$$K(i, j) = \int \exp\left[-\frac{1}{kT} v(Q_1, Q_2)\right] d\phi_2, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (11)$$

上式中 $v(Q_1, Q_2)$ 由(5)式给出,而 $\cos \theta_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$ 之中的 $\cos \theta_1$ 和 $\cos \theta_2$ 分别在 i 和 j 点取值,且不失一般性地取 $\phi_1 = 0$ 。

将(7)式中对 $\cos \theta_2$ 的积分(由于对称性,对 $\cos \theta$ 的积分只需在[0, 1]区间进行)用取和表示,注意到分子 1 和 2 有相同取向分布,我们有迭代解:

$$g_{\alpha+1}(\cos \theta^i) = A^2 \left\{ h \sum_{j=1}^n K(i, j) [g_{\alpha}(\cos \theta^j)]^{1-\frac{1}{2}} \right\}^2, \quad (12)$$

其中因子 A^2 使 $g_{\alpha+1}(\cos \theta)$ 归一化。

如果迭代收敛,即当 $\beta \geq \alpha$ 时,有 $g_{\beta+1}(\cos \theta) = g_{\beta}(\cos \theta)$, $g_{\alpha}(\cos \theta)$ 即为(7)式的解。

将 $g_{\alpha}(\cos \theta)$ 代入(9)式可求序参数。通过如下方阵:

$$KT_l = \int P_l(\cos \theta_{12}) \exp\left[-\frac{1}{kT} v(Q_1, Q_2)\right] d\phi_2 \quad (l = 2, 4) \quad (13)$$

以及(10)式可求短程序参数。平衡态自由能和熵变等量也容易求得。

3 数值结果和结论

用上述方法,我们计算了 $N=1$ 相变点的序参数、熵变等热力学量。选择大的 n 值,当计算结果不依赖于 n 时,得到精确的取向分布和物理量的数值。

对于 $\lambda = 0$ 的简单模型,我们发现 $n > 30$ 即可得准确结果。不同 Z 值下,物理量在相变点的值列在表 1 中。为了比较,我们还列出了平均场理论的结果以及液晶 MBBA, PAA 和 PAP 的实验值。

引入高阶项后,方阵 $K(i, j)$ 较灵敏地依赖于 $\cos \theta_1$ 和 $\cos \theta_2$, 使获得准确结果的最小 n 值略为增大。为了保证计算精度,本文取 $n = 160$ 。计算结果列在表 2 中。为了比较, Humphries 等的理论结果^[3]列在表 3 中。

由表 2 和表 3 可看出短程关联对平均场理论的修正。虽然相变点序参数可通过势参数入调整,当我们给出熵变随相变点序参数的变化曲线并与实验结果进行比较时,可明显看出短程关联的重要性。

表 1 $\lambda = 0$, 不同 Z 值下相变点序参数、熵变等物理量的数值结果

Z	kT_C/ZV_1	$S_2^{(NI)}$	$\Delta S/Nk$	$\tau_1^{(N)}$	$\tau_2^{(1)}$
4	0.1741	0.370	0.227	0.399	0.320
6	0.1933	0.391	0.296	0.303	0.189
8	0.2012	0.401	0.328	0.266	0.134
10	0.2055	0.407	0.348	0.246	0.103
M-S	0.2202	0.429	0.418	-----	-----
MBBA	-----	0.32 ^[9]	0.16 ^[10]	-----	-----
PAA	-----	0.36 ^[11]	0.17 ^[11]	-----	-----
PAP	-----	0.47 ^[12]	0.34 ^[10]	-----	-----

表 2 取 $Z = 6$, 相变点热力学的理论值

λ	-0.2	-0.1	0	0.1	0.2
kT_C/ZV_1	0.1828	0.1879	0.1933	0.1989	0.2048
$S_2^{(NI)}$	0.347	0.369	0.391	0.420	0.455
$S_1^{(NI)}$	0.065	0.078	0.092	0.113	0.140
$\Delta S/Nk$	0.223	0.258	0.296	0.348	0.416
$\tau_1^{(N)}$	0.276	0.289	0.303	0.322	0.347
$\tau_2^{(1)}$	0.190	0.189	0.189	0.188	0.187
$\tau_1^{(1)}$	0.024	0.040	0.056	0.074	0.095
$\tau_2^{(1)}$	0.001	0.013	0.024	0.034	0.044

表 3 相变点 Humphries 等的理论结果^[3]

λ	-0.2	-0.1	0	0.1	0.2
kT/ZV	0.2175	0.2186	0.2202	0.2222	0.2250
$S_2^{(NI)}$	0.372	0.398	0.429	0.467	0.516
$S_1^{(NI)}$	0.081	0.098	0.120	0.154	0.199
$\Delta S/Nk$	0.314	0.358	0.417	0.496	0.606

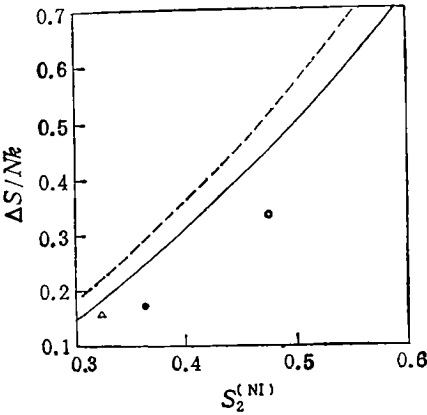


图1 熵变随相变点序参数的变化。——为本文结果；-----为 Humphries 等的理论结果；
△为 MBBA；●为 PAA；○为 PAP

由表 1—3 和图 1 我们有如下结论: 分子短程关联使有效转变温度降低, 相变点序参数和熵变减小。考虑短程关联后, 两体势 (5) 式仍能给出液晶 PAA 和 PAP 的实验行为。平均场近似只是定性或半定量正确, 因此在研究具体液晶物质的热力学性质时, 需考虑短程关联的影响。

- [1] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **A14**(1959), 882.
- [2] R. L. Humphries, P. J. James and G. R. Luckhurst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**(1972), 1031.
- [3] G. R. Luckhurst, in *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, edited by G. R. Luckhurst and G. W. Gray, Academic, London, (1979), Chap. 4.
- [4] H. J. F. Jansen, G. Vertogen and J. G. J. Ypma, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **38**(1977), 87.
- [5] N. V. Madhusudana and S. Chandrasekhar, *Sol. State Commun.*, **13**(1973), 377.
- [6] J. G. J. Ypma, G. Vertogen and H. T. Koster, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**(1976), 57.
- [7] P. Sheng and P. J. Wojtowicz, *Phys. Rev.*, **A14**(1976), 1883.
- [8] 杨国琛、张志东, *物理学报*, **37**(1988), 638.
- [9] A. Pines and J. J. Chang, *Phys. Rev.*, **A10**(1974), 946.
- [10] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz and P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, (Plenum, New York, 1975), 351.
- [11] M. A. Cotter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **97**(1983), 29.
- [12] S. Singh and Y. Singh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **87**(1982), 211.

A STUDY OF MOLECULAR SHORT RANGE CORRELATIONS IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS

ZHANG ZHI-DONG YANG GUO-CHEN

(Department of Basic Science, Hebei Institute of Technology, Tianjin 300130)

(Received 7 June 1993)

ABSTRACT

Some important physical effects appear due to molecular short range correlations in nematic liquid crystals. When the orientational pair potential including the higher order terms, recent theories are not yet able to give reliable calculations. This paper is devoted to developing a new numerical method to solve the equation for equilibrium state, based upon the cell theory. We do not use any empirical expansions for the orientational distribution function but obtain the accurate molecular orientational distributions. Then we give the accurate numerical results of the order parameter at the phase transition, the entropy change etc., and obtain the correction for the generalized mean field theory made by the short range correlations.

PACC: 1240E; 6470M