

分子双轴性与向列型液晶在各向同性相的最低过冷温度^{*}

张志东¹⁾²⁾ 刘新典¹⁾ 黄锡珉²⁾

¹⁾(河北工业大学应用数理系, 天津 300130)

²⁾(中国科学院长春物理研究所北方液晶工程研究开发中心, 长春 130021)

(1998 年 5 月 4 日收到; 1998 年 7 月 20 日收到修改稿)

在分子场近似下, 研究分子双轴性对向列型液晶在各向同性相最低过冷温度 T^* 的影响. 理论结果表明, 通过考虑分子双轴性, 各向同性相最低过冷温度 T^* 与向列相—各向同性相相变温度 T_c 的比值向实验值靠近. 当分子双轴性参数 δ 取到 0.3 时, T^*/T_c 达到 0.9817, 已很接近 0.99 的实验值.

PACC: 1240E; 6470M

1 引 言

Maier 和 Saupe^[1] 基于分子间各向异性色散力建立了向列型液晶的分子场理论, 理论假定液晶分子具有轴对称性, 因此有效分子取向两体作用势也具有轴对称性^[2], 从而简化了实验分析和理论的处理. 然而, 实验表明分子取向两体作用势并不具有这样高的对称性^[3,4]. Luckhurst 等人^[5] 发展了双轴分子构成向列相的分子场理论.

向列型液晶在各向同性相的最低过冷温度 (lowest supercooling temperature) T^* , 作为向列相 Landau-de Gennes 理论^[6] 中出现的基本材料参数而引起人们的关注. 实验指出 T^* 与向列相—各向同性相相变温度 T_c 的比值 T^*/T_c 近似为 0.99^[7]. 在分子单轴性假定下, Maier-Saupe 分子场理论^[1] 给出 $T^*/T_c = 0.9082$, 在考虑分子间两体短程关联后 $T^*/T_c = 0.9461$ ^[8]. 即使考虑分子间 4 体短程关联 T^*/T_c 的理论值仍与实验值相差较远^[9].

比较严格的统计理论表明, 对双轴分子构成的向列型液晶分子场近似半定量正确^[10]. 因此, 我们在分子场近似下, 研究分子双轴性对 T^* 与 T_c 比值的影响. 结果表明, T^* 与 T_c 十分接近这一实验结果与分子的双轴性有密切关系.

2 理论分析和结果

首先建立基矢 i, j, k 沿双轴分子镜面且 k 沿分子长轴的分子坐标系. 设分子坐标系

^{*} 河北省自然科学基金(批准号: 198002)资助的课题.

相对于固定坐标系的欧勒角为 α, β, γ . 在双轴分子构成向列相的分子场理论中^[5,10], 用欧勒角描写分子取向. 液晶系统的自由能可以表示为

$$F = \frac{1}{2} Nu \{ \langle P_2(\cos \beta) \rangle^2 + 4 \delta \langle P_2(\cos \beta) \rangle \langle B(\beta, \gamma) \rangle + 4 \delta^2 \langle B(\beta, \gamma) \rangle^2 \} - NkT \ln Z, \quad (1)$$

$$Z = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^\pi \exp \left\{ \frac{u}{kT} [a P_2(\cos \beta) + b B(\beta, \gamma)] \right\} \sin \beta d\beta, \quad (2)$$

其中 N 为系统中的分子数; u 为描写分子间相互作用强度的参数, 用以标度温度 T ; δ 为描写分子双轴性的参数. δ 理论上的取值范围为 $0 \leq \delta \leq 3/\sqrt{6}$ ^[11,12]. $\delta=0$ 对应于轴对称分子系统; $\delta < 1/\sqrt{6}$ 对应于扁长形 (*prolate*) 分子系统; $\delta > 1/\sqrt{6}$ 对应于扁圆形 (*oblate*) 分子系统^[13,14]. 当 $\delta=1/\sqrt{6}$ 时, 系统不出现单轴向列相. 在 (1) 和 (2) 式中, 有

$$a = \langle P_2(\cos \beta) \rangle + 2 \delta \langle B(\beta, \gamma) \rangle, \quad (3)$$

$$b = 2 \delta a. \quad (4)$$

各式中 $\langle \rangle$ 表示统计平均值; P_2 为二阶勒让德多项式; $B(\beta, \gamma)$ 由下式给出:

$$B(\beta, \gamma) = \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \beta \cos 2\gamma. \quad (5)$$

$\langle P_2(\cos \beta) \rangle$ 和 $\langle B(\beta, \gamma) \rangle$ 为描写向列相的序参数. 在各向同性相, $\langle P_2(\cos \beta) \rangle = \langle B(\beta, \gamma) \rangle = 0$.

(1) 式对 $\langle P_2(\cos \beta) \rangle$ 和 $\langle B(\beta, \gamma) \rangle$ 分别求一阶偏导数, 得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \langle P_2(\cos \beta) \rangle} &= Nu \{ \langle P_2(\cos \beta) \rangle + 2 \delta \langle B(\beta, \gamma) \rangle \} \\ &- Nu \frac{1}{Z} \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^\pi [P_2(\cos \beta) + 2 \delta B(\beta, \gamma)] \\ &\cdot \exp \left\{ \frac{u}{kT} [a P_2(\cos \beta) + b B(\beta, \gamma)] \right\} \sin \beta d\beta, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \langle B(\beta, \gamma) \rangle} &= Nu \{ 2 \delta \langle P_2(\cos \beta) \rangle + 4 \delta^2 \langle B(\beta, \gamma) \rangle \} \\ &- Nu \frac{1}{Z} \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^\pi [2 \delta P_2(\cos \beta) + 4 \delta^2 B(\beta, \gamma)] \\ &\cdot \exp \left\{ \frac{u}{kT} [a P_2(\cos \beta) + b B(\beta, \gamma)] \right\} \sin \beta d\beta. \end{aligned} \quad (7)$$

平衡态的必要条件是

$$\frac{\partial F}{\partial \langle P_2(\cos \beta) \rangle} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \langle B(\beta, \gamma) \rangle} = 0. \quad (9)$$

根据 (6) 和 (7) 式, 必要条件 (8) 和 (9) 式等价于序参数的自洽方程组:

$$\langle P_2(\cos \beta) \rangle = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^\pi P_2(\cos \beta) \exp \left\{ \frac{u}{kT} [a P_2(\cos \beta) + b B(\beta, \gamma)] \right\} \sin \beta d\beta, \quad (10)$$

$$\langle B(\beta, \gamma) \rangle = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^\pi B(\beta, \gamma) \exp\left\{\frac{u}{kT} [aP_2(\cos\beta) + bB(\beta, \gamma)]\right\} \sin\beta d\beta, \quad (11)$$

从而反映了分子场理论的自洽性^[15].

从(6)和(7)式,可以求出

$$A_{11} = \frac{\partial^2 F}{\partial \langle P_2(\cos\beta) \rangle^2} \Big|_{\text{I相}} = Nu \left[1 - \frac{u}{5kT} (1 + 2\delta^2) \right], \quad (12)$$

$$A_{12} = \frac{\partial^2 F}{\partial \langle P_2(\cos\beta) \rangle \partial \langle B(\beta, \gamma) \rangle} \Big|_{\text{I相}} = 2\delta Nu \left[1 - \frac{u}{5kT} (1 + 2\delta^2) \right], \quad (13)$$

$$A_{22} = \frac{\partial^2 F}{\partial \langle B(\beta, \gamma) \rangle^2} \Big|_{\text{I相}} = 4\delta^2 Nu \left[1 - \frac{u}{5kT} (1 + 2\delta^2) \right]. \quad (14)$$

下面分析各向同性相最低过冷温度 T^* 的理论值. 当 $\delta=0$ 时, 由(1)–(4)式可知, 自由能 F 是序参数 $\langle P_2(\cos\beta) \rangle$ 的一元函数. 由(8)或(10)式可知, $\langle P_2(\cos\beta) \rangle = 0$ 在任何温度下都满足自由能 F 取极值的必要条件. 由(12)式可知, 当 $\frac{kT}{u} > \frac{1}{5}$ 时, $\langle P_2(\cos\beta) \rangle = 0$ 使 F 取定域极小; 当 $\frac{kT}{u} < \frac{1}{5}$ 时, $\langle P_2(\cos\beta) \rangle = 0$ 使 F 取定域极大(各向同性相不再是亚稳态); 即 $\frac{kT^*}{u} = \frac{1}{5}$. 理论给出的是 Maier-Saupe 分子场理论的著名结果^[7].

当 $\delta \neq 0$ 时, 由(1)–(4)式可知, 自由能 F 是序参数 $\langle P_2(\cos\beta) \rangle$ 和 $\langle B(\beta, \gamma) \rangle$ 的二元函数. 由(8)和(9)式可知, $\langle P_2(\cos\beta) \rangle = \langle B(\beta, \gamma) \rangle = 0$ 在任何温度下都满足自由能 F 取极值的必要条件. 由(12)式可知, 当 $\frac{kT}{u} > \frac{1}{5}(1 + 2\delta^2)$ 时, $A_{11} > 0$, $\langle P_2(\cos\beta) \rangle = \langle B(\beta, \gamma) \rangle = 0$ 满足 F 取定域极小的充分条件之一; 当 $\frac{kT}{u} < \frac{1}{5}(1 + 2\delta^2)$ 时, $A_{11} < 0$, $\langle P_2(\cos\beta) \rangle = \langle B(\beta, \gamma) \rangle = 0$ 满足 F 取定域极大的充分条件之一.

虽然在任何温度下, 由(12)–(14)式都有

$$A_{11} A_{22} - A_{12}^2 = 0, \quad (15)$$

即 $\langle P_2(\cos\beta) \rangle = \langle B(\beta, \gamma) \rangle = 0$ 使 F 取极值的另一个充分条件是不确定的^[16], 并且在二元函数的情况下, 也无法通过求高阶偏导数进一步判定这一充分条件, 但是由物理条件, 即在高温下体系处于各向同性相, $\langle P_2(\cos\beta) \rangle = \langle B(\beta, \gamma) \rangle = 0$ 使 F 取最小, 我们已经能够判定各向同性相最低过冷温度的表示式为

$$\frac{kT^*}{u} = \frac{1}{5}(1 + 2\delta^2). \quad (16)$$

分子双轴性参数 δ 取典型值, 通过(16)式计算的各向同性相最低过冷温度的数值结果列在表 1 中. 在表 1 中我们同时给出向列相—各向同性相相变温度 T_c , 比值 T^*/T_c 以及相变点的序参数 $\langle P_2(\cos\beta) \rangle_c$.

对于扁长形分子 ($\delta < 1/\sqrt{6}$), 当 δ 从 0 趋向于 $1/\sqrt{6}$ 时, 向列相—各向同性相一级相变减弱(相变点序参数减小), T^* 趋向于 T_c . 表 1 中给出了 δ 十分接近于 $1/\sqrt{6}$, 取值为 0.408248 的数值结果. 由于相变点序参数的实验值为 0.3–0.5, 因此, 对于扁长形分子 δ 实验上的数值范围应为 0–0.3^[15]. 由表 1 可见, T^*/T_c 与分子的双轴性有密切关系. 考

考虑分子双轴性后, T^*/T_c 的理论值将靠近实验结果.

表 1 分子双轴性参数 δ 取不同值, 各向同性相最低过冷温度 T^* 的数值结果

δ	kT^*/u	kT_c/u	T^*/T_c	$\langle P_2 \rangle_c$
0	0.2	0.2202	0.9082	0.429
0.1	0.204	0.2220	0.9189	0.408
0.2	0.216	0.2280	0.9474	0.341
0.3	0.236	0.2404	0.9817	0.207
0.35	0.249	0.2504	0.9944	0.114
0.408248	0.2667	0.2679	0.9955	8.6×10^{-6}
0.6	0.344	0.3561	0.9660	0.279
0.7	0.396	0.4190	0.9451	0.347
0.8	0.456	0.4906	0.9245	0.385
0.9	0.524	0.5701	0.9191	0.408
1.0	0.6	0.6573	0.9128	0.420
1.224745	0.8	0.8808	0.9082	0.429

Biscarini 等人^[11]指出, 双轴性参数为 δ 处于温度 $t \equiv kT/u$ 的扁长形分子系统可以映射到

$$\delta' = (3 - \delta \sqrt{6}) / (6\delta + \sqrt{6}),$$

(17)

$$t' = 24 t / (6\delta + \sqrt{6})^2$$

(18)

的扁圆形分子系统. 容易验证(16)式给出的各向同性相最低过冷温度满足(17)、(18)式. 对扁圆形分子($\delta > 1/\sqrt{6}$)的计算结果也列在表 1 中. 表 1 的最后一行给出的是 δ 近似等于 $3/\sqrt{6}$ 的数值结果. 向列相—各向同性相相变温度和相变点序参数的数值结果, 也都满足(17)和(18)式决定的映射关系.

3 结 论

本文在分子场近似下研究了分子双轴性对向列型液晶在各向同性相最低过冷温度的影响. 理论结果表明, 考虑分子双轴性后, 各向同性相最低过冷温度与向列相—各向同性相相变温度的比值将向实验值靠近. 这一结果进一步说明了分子双轴性在向列相—各向同性相相变中起着重要作用. 当然, 只有同时考虑分子双轴性和分子短程关联, 理论结果才有望与实验值完全吻合.

[1] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **13a**(1958), 564; **14a**(1959), 882; **15a**(1960), 287.

[2] Z. D. Zhang, G. C. Yang, *Acta Physica Sinica*, **43**(1994), 1241(in Chinese).

[3] J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, G. W. Gray, A. Mosley, *Mol. Phys.*, **35**(1978), 1499.

[4] J. W. Emsley, S. K. Khoo, G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.*, **37**(1979), 959.

[5] G. R. Luckhurst, C. Zannoni, P. L. Nordio, U. Segre, *Mol. Phys.*, **30**(1975), 1345.

[6] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**(1971), 193.

[7] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Combridge, 1977), Chap. 2.

[8] Z. D. Zhang, Z. X. Fan, X. M. Huang, *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, **14**(1997), 400(in Chinese).

- [9] R. Van der Haegen, J. Debruyne, R. Luyckx, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 2469.
- [10] Z. D. Zhang, X. M. Huang, *Acta Physica Sinica*, **6**(1997), 671.
- [11] F. Biscarini, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Semeria, C. Zannoni, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 1803.
- [12] J. P. Straley, *Phys. Rev.*, **A10**(1974), 1881.
- [13] M. L. Freiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **14**(1971), 165.
- [14] D. K. Remler and A. D. J. Haymet, *J. Phys. Chem.*, **90**(1986), 5426.
- [15] G. R. Luckhurst, in *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, edited by G. R. Luckhurst and G. W. Gray (Academic, London, 1979), Chap. 4.
- [16] Department of Mathematics of Fudan University, *Mathematical Analysis* (Vol. 1), (Shanghai Science and Technology Publishers, Shanghai, 1962), Chap. 4 (in Chinese).

MOLECULAR BIAXIALITY AND THE LOWEST SUPERCOOLING TEMPERATURE FOR NEMATIC LIQUID CRYSTALS IN ISOTROPIC PHASE

ZHANG ZHI-DONG^{1,2)} LIU XIN-DIAN¹⁾ HUANG XI-MIN²⁾

¹⁾ (Department of Applied Mathematics and Physics, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

²⁾ (Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, North Liquid Crystal

Engineering Research and Development Centre, Changchun 130021)

(Received 4 May 1998; revised manuscript received 20 July 1998)

ABSTRACT

In the molecular field approximation, we study the effect of molecular biaxiality on the lowest supercooling temperature of nematic liquid crystals in isotropic phase. Theoretical results show that by taking into account the molecular biaxiality, the ratio of the lowest supercooling temperature in isotropic phase T^* to the nematic-isotropic phase transition temperature T_c , approaches the experimental value. When the molecular biaxiality parameter δ reaches 0.3, the ratio T^*/T_c reaches 0.9817, very close to the experimental value of 0.99.

PACC: 1240E; 6470M

* Project supported by the Hebei Natural Science Foundation of China (Grant No. 198002).