

Monte Carlo Simulations of Liquid Crystals Formed by V-Shaped Molecules

Xiaofang Ye, Chenxu Wu

Soft Condensed Matter Lab, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen
Email: xfyexmu@163.com

Received: Jul. 29th, 2013; revised: Aug. 16th, 2013; accepted: Aug. 26th, 2013

Copyright © 2013 Xiaofang Ye, Chenxu Wu. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Monte Carlo simulations have been performed to study the phase diagram of liquid crystals formed by V-shaped molecules with an electric dipole moment. Simulation results show that as the electric dipole moment increases, the Landau point where phase transits directly from the isotropic to the biaxial nematic occurs not only when the bend angle is at the tetrahedral angle ($\theta = 109.47^\circ$) but also at other bend angles. In other words, the Landau point becomes a Landau line. Besides, the range of the biaxial nematic phase has been immensely expanded, indicating a more stable biaxial nematic phase.

Keywords: V-Shaped Molecules; Electric Dipole Moment; Monte Carlo; Phase Transition; Biaxial Nematic

V 型液晶分子系统的蒙特卡罗模拟

叶晓芳, 吴晨旭

厦门大学物理系软凝聚态实验室, 厦门
Email: xfyexmu@163.com

收稿日期: 2013 年 7 月 29 日; 修回日期: 2013 年 8 月 16 日; 录用日期: 2013 年 8 月 26 日

摘要: 本文采用蒙特卡罗方法研究电偶极矩对 V 型液晶分子系统相变行为的影响。计算结果表明, 随着分子电偶极矩强度的增加, 系统的朗道点, 即各向同性相到双轴向列相的相变不仅仅发生在当分子夹角为正四面体角($\theta = 109.47^\circ$)时, 而是出现了一系列的朗道点, 换句话说, 朗道点变成了一条朗道线。此外, 双轴向列相的范围明显扩大, 从而大大提高双轴向列相出现的概率。

关键词: V 型分子; 电偶极矩; 蒙特卡罗; 相变; 双轴向列相

1. 引言

液晶态作为物质的第四态, 既具有液体的流动性, 又具有类似晶体的有序性和各向异性。根据形成的条件不同, 液晶可分为热致液晶和溶致液晶, 目前显示器件中应用的都是热致液晶。根据分子排列的形式和有序性的不同, 热致液晶又分为向列相液晶、近晶相液晶和胆甾相液晶。其中, 向列相液晶结构稳定、粘度较低且工作温度范围较宽, 被广泛地应用于光电

显示器件中。向列相液晶分子通常由长径比很大的棒状分子组成, 由于分子间的相互作用, 棒状分子的长轴可以沿着空间某一方向优先排列(称其为指向矢), 这种分子只有一个优先排列方向的向列相被称为单轴向列相(Uniaxial Nematic), 用 N_U 表示。如果液晶分子不是柱状对称的, 那么分子就不止有一个优先取向(主轴), 可能有第二个次优先取向(辅轴), 这种向列相被称为双轴向列相(Biaxial Nematic), 用 N_B 表示。

近年来, 双轴向列相液晶在快速响应显示器件方面的应用潜能引起了人们的广泛关注, 因为其沿辅轴转动要比沿主轴翻转节能和快捷得多。实际上, 早在 1970 年, IBM 公司的 Freiser^[1]就在理论上预测了双轴向列相的存在。他认为板状液晶分子除了能形成传统的单轴向列相外, 还能形成双轴向列相液晶。此后, 人们对它进行了一系列的理论研究、实验探索以及计算机模拟。其中, 理论方法包括朗道-德热纳理论、平均场理论、密度泛函理论、分叉分析理论等; 实验手段包括 X 射线衍射技术、核磁共振技术、量热法、偏振红外吸收和拉曼散射等; 而计算模拟方法主要包括蒙特卡罗和分子动力学模拟。理论研究^[2,3]以及计算机模拟结果^[4,5]表明由双轴分子组成的体系其相图将由四个相组成: 两个单轴向列相(N_U)、一个双轴向列相(N_B)和一个各向同性相(I)。而在实验上, 早在 1980 年, Yu 和 Saupe^[6]就在溶致液晶中发现了双轴相的存在。人们致力于寻找热致液晶中的双轴相, 但均未得到证实。

有人提出通过简单地混合棒状和盘状分子来合成双轴向列相液晶, 然而, 理论预测^[7]和实验结果^[8]均表明这种混合会导致相分离。甚至用 Freiser 最初提出的板状分子来合成双轴向列相也未能成功^[9]。直到 2004 年, Acharya 等^[10]运用 X 射线衍射技术, Madsen 等^[11]利用核磁共振技术, 才在 V 型分子构成的热致液晶中明确测出双轴向列相液晶的存在。自此, V 型分子成了人们热门研究的对象。

理论研究^[12]和计算模拟结果^[13]都表明, 由 V 型分子组成的体系的相图仍然由四个相构成, 由各向同列相直接向双轴向列相转变的相变, 也就是朗道点发生在当两棒夹角为 109.47° 的四面体角时, 并且双轴向列相存在的范围很小, 只在朗道点附近的小区域内。然而, 实验上成功获得双轴向列相的 V 型分子^[10,11], 其两棒之间的夹角却是 140° , 理论研究跟实验结果相距甚远, 这到底是为什么呢? 值得注意的是实验中的 V 型分子沿分子角平分线有一个很大的电偶极矩, 这或许可以说明一些问题, 本文的主要工作就是研究电偶极矩对系统相变行为的影响。

蒙特卡罗方法是目前最为广泛使用的计算机模拟方法之一, 不仅能用于求解确定性的数学问题, 而且更适合求解随机性问题。特别是在凝聚态物理及其

有关相变或临界现象的研究中, 蒙特卡罗方法更是发挥了重大的作用。基于此, 本文也采用蒙特卡罗方法研究带有电偶极矩的 V 型液晶分子系统的相变行为。

2. 模型及计算

2.1. 模型

Lebwohl-Lasher 相互作用势模型^[14]已被证实为一个研究单轴向列相液晶的有用模型, 后来, Bates 等人^[13]将该模型进一步推广, 提出了研究 V 型液晶分子系统的双轴模型。由于实验室中的 V 型液晶分子沿着两臂角平分线上有一个强的电偶极矩, 本文基于 Bates 等人提出的双轴模型, 引进了电偶极矩 - 电偶极矩相互作用能。我们的 V 型分子模型图如图 1 所示, 每个 V 型分子由两根一样的刚性长棒(棒 1 和棒 2)组成, 两棒间的夹角是固定的, 记为 θ ; 每个分子沿着两臂角平分线有一个电偶极矩, 记为 μ 。每个分子被置于一个由三个正交向量 $\{\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}\}$ 组成的直角坐标系, 称为分子坐标系。其中, V 型分子处于 mn 平面上, m 轴恰好处于 V 型分子两臂的角平分线上。

分子 i 与其最近邻的分子之间的相互作用能为

$$U_i = \sum_{j=1}^6 (U_{ij}^{anis} + U_{ij}^{dd}) \quad (1)$$

其中, j 是指最近邻的 6 个分子, U_{ij}^{anis} 是指分子 i 和 j 的各向异性相互作用能, U_{ij}^{dd} 是指分子 i 和 j 的电偶极矩 - 电偶极矩相互作用能。

各向异性相互作用的表达式如下

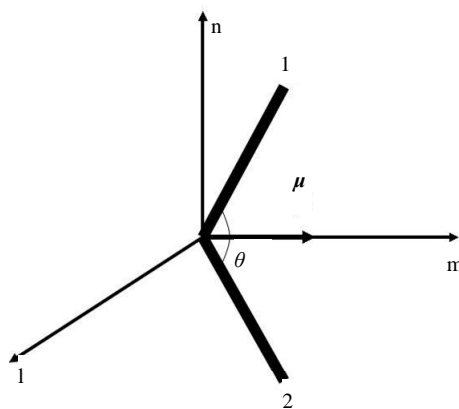


Figure 1. The model of the V-shaped molecule with an electric dipole moment
图 1. 带有电偶极矩的 V 型分子模型图

$$U_{ij}^{anis} = - \sum_{a=1,2} \sum_{b=1,2} \varepsilon P_2(\cos \beta_{ab}) \quad (2)$$

这里，下标 a 和 b 分别穷尽分子 i 和 j 的两个棒； ε 是能量参数，只有当分子 i 和 j 是最近邻的分子时，它才不等于零且是个正数； β_{ab} 是指分子 i 中棒 a 和分子 j 中棒 b 的夹角； $P_2(\cos \beta) = (3\cos^2 \beta - 1)/2$ 是二阶勒让德多项式。

而电偶极矩 - 电偶极矩相互作用的表达式写为

$$U_{ij}^{dd} = \frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}^3} [(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) - 3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})] \quad (3)$$

其中， ε_0 是真空介电常数； μ 是指电偶极矩的大小， $\boldsymbol{\mu}_i$ 是沿着分子 i 电偶极矩方向的单位矢量； \mathbf{r}_{ij} 是连接分子 i 和 j 质心的约化距离，而 \mathbf{r}_{ij} 是沿此方向的单位矢量。

我们的模型有三个参数：1) θ ：V 型分子两臂间的夹角；2) $\kappa = \mu^2 / (4\pi\varepsilon_0 r_{ij}^3 \varepsilon)$ ：约化电偶极矩 - 电偶极矩相互作用强度；3) $T^* = k_B T / \varepsilon$ ：约化温度。

2.2. 分子的取向表示

分子的取向是由三个欧拉角 α, β, γ 来定义的，即在原实验室坐标系上先绕 z 轴旋转 α ，再绕新 y 轴旋转 β ，最后绕新 z 轴旋转 γ 得到。分子坐标系的三个轴在实验室坐标系下可以表示为

$$\begin{pmatrix} \hat{l} \\ \hat{m} \\ \hat{n} \end{pmatrix} = A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \quad (4)$$

其中， $A(\alpha, \beta, \gamma)$ 是转动变换矩阵

$$A(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (5)$$

因此，沿着分子两个棒的单位矢量 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 分别可以表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \left(0, \cos \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2}\right) A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} = \left[\cos \frac{\theta}{2} (-\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma) + \sin \frac{\theta}{2} \cos \alpha \sin \beta \right] \hat{x} \\ &\quad + \left[\cos \frac{\theta}{2} (-\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma) + \sin \frac{\theta}{2} \sin \alpha \sin \beta \right] \hat{y} \\ &\quad + \left(\cos \frac{\theta}{2} \sin \beta \sin \gamma + \sin \frac{\theta}{2} \cos \beta \right) \hat{z} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_2 &= \left(0, \cos \frac{\theta}{2}, -\sin \frac{\theta}{2}\right) A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \\ &= \left[\cos \frac{\theta}{2} (-\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma) - \sin \frac{\theta}{2} \cos \alpha \sin \beta \right] \hat{x} \\ &\quad + \left[\cos \frac{\theta}{2} (-\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma) - \sin \frac{\theta}{2} \sin \alpha \sin \beta \right] \hat{y} + \left(\cos \frac{\theta}{2} \sin \beta \sin \gamma - \sin \frac{\theta}{2} \cos \beta \right) \hat{z} \end{aligned} \quad (7)$$

而分子电偶极矩的单位矢量则表示为

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{u}} &= (0, 1, 0) A(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \\ &= (-\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma) \hat{x} + (-\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma) \hat{y} + \sin \beta \sin \gamma \hat{z} \end{aligned} \quad (8)$$

有了 V 型分子两棒及其电偶极矩在实验室坐标系中的表达式(公式(6)~(8)), 根据相互作用能的相关表达式(公式(1)~(3)), 我们便可以计算分子之间的相互作用能。

2.3. 双轴向列相的序参数

根据文献[15], 双轴向列相液晶的序参数矩阵元表示为

$$S_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{1}{2} \langle 3i_{\alpha}j_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij} \rangle \quad (4)$$

其中, $\alpha, \beta = x, y, z$ 是实验室坐标系中的三个直角坐标轴; $i, j = \hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$ 是沿分子坐标系三条主轴方向的单位矢量; i_{α}, j_{β} 是 i, j 在 α, β 方向的投影, 也就是分子三条主轴与实验室坐标轴之间各个夹角的方向余弦; $\delta_{\alpha\beta}, \delta_{ij}$ 是 Kronecker 函数; 括号 $\langle \rangle$ 是对确定温度下的统计平均。

在模拟的过程中, 由于各个分子的取向是随机的, 整个系统的指向矢也是自发取向的。因此, 为了在模拟中能跟踪指向矢的方向, 需再定义一个序参数矩阵元

$$Q_{\alpha\beta}^{ii} = \frac{1}{2} \langle 3i_{\alpha}i_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (5)$$

这里, α, β 依然是表征实验室坐标系中的三个坐标轴 x, y, z ; i 可以是分子坐标系中的三个轴 l, m, n 或者是设置在分子上的轴, 之前的研究^[13]发现沿着 V 型分子两臂的轴的序参数矩阵最能反映系统的相变行为, 故我们也选择沿分子双臂方向的轴作为 i 。计算出序参数矩阵 $\langle Q_{\alpha\beta}^{ii} \rangle$ 后, 还要对其进行对角化处理, 可以得到三个特征向量及对应的特征值。这三个特征值, $Q_{\alpha\alpha}^{ii} (\alpha = x, y, z)$, 是轴 i 沿着三个方向的有序程度。我们选取沿 z 轴方向的指向矢为主轴, 则最大的序参数值被标记为 Q_{zz}^{ii} 。

这里需要注意的是, 在各向同性相中, 液晶分子是杂乱无章的, 因此三个序参数的统计平均值为零, 即 $Q_{xx}^{ii} = Q_{yy}^{ii} = Q_{zz}^{ii} = 0$; 在单轴向列相中存在一个指向矢, 因此三个序参数中有两个值相等, 即 $Q_{xx}^{ii} = Q_{yy}^{ii} = -Q_{zz}^{ii}/2$; 而对于双轴向列相, 系统有两个轴, 因此三个值都不相等且都不为零, 即 $Q_{xx}^{ii} \neq Q_{yy}^{ii} \neq Q_{zz}^{ii} \neq 0$ 。由此可见, 通过计算三个序参数的值, 我们可以辨别系统是处于各向同性相、单轴向列相和双轴向列相中的

哪一个相。

2.4. 蒙特卡罗模拟

我们采用蒙特卡罗方法对 V 型液晶分子系统进行计算模拟, 具体的步骤如下:

- 1) 在具有周期性边界条件且规格大小为 $10 \times 10 \times 10$ 的立方晶格中, 每个格点上放入一个 V 型液晶分子, 液晶分子的初始状态设置为杂乱无章。
- 2) 随机选择 1 到 10^3 之间的一个液晶分子, 根据公式(1)计算该分子与其最近邻 6 个分子之间的相互作用能 U_1 ; 改变它的取向, 重新计算新状态下它与最近邻 6 个分子之间的相互作用能 U_2 ; 则改变状态后与改变状态前的能量差为 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。产生一个介于 $[0, 1]$ 均匀分布的随机数 R , 按照 Metropolis 算法, 如果 $\exp(-\Delta U/k_B T) \geq R$, 则接受该液晶分子的新取向, 反之保留原状态不变。但不管新取向是否被接受, 都称此过程为一个蒙特卡罗步。重复此过程 10^3 次, 则称之为一个蒙特卡罗循环。

- 3) 从初始温度开始, 每个温度先运行 100,000 个蒙特卡罗循环使系统达到平衡状态, 然后再运行 10,000 个蒙特卡罗循环作为样本, 对序参数进行统计平均计算, 这样就可以得到某一温度下热平衡状态的序参数值。改变温度并重复上述步骤, 获得序参数与温度的关系, 从而可以分析系统的相变行为。

3. 结果与讨论

我们首先讨论 V 型分子不带电偶极矩的情况, 对于不同的分子夹角, 序参数矩阵元 $Q_{\alpha\alpha} (\alpha = x, y, z)$ 随着约化温度的变化关系如图 2 所示。当 $\theta = 95^\circ$ (图 2(a)), 在高温范围 ($T^* > 1.2$), 序参数 $Q_{xx} = Q_{yy} = Q_{zz} = 0$, 因此, 系统是处于无序的各向同性相; 而 $T^* < 1.2$ 当时, $Q_{xx} = Q_{yy} = -Q_{zz}/2$, 系统有一个指向矢, 处于单轴向列相。因此, 系统只存在一个各向同性相到向列相 ($I - N_U$) 的相变, 相变温度为 $T_{I-N_U}^* = 1.2$ 。当 $\theta = 105^\circ$ 时, 由图 2(b) 可得, $I - N_U$ 相变仍然发生当 $T^* = 1.2$ 时, 随着约化温度进一步降低到 $T^* = 0.6$ 时, $Q_{xx} \neq Q_{yy} \neq Q_{zz} \neq 0$, 系统发生从单轴向列相到双轴向列相 ($N_U - N_B$) 的相变。而当 $\theta = 109.47^\circ$ 时, 如图 2(c) 所示, 系统有且只有个从各向同性相直接到双轴向列相 ($I - N_B$) 的相变, 相变温

度为 $T_{I-N_B}^* = 1.3$ 。当 $\theta = 115^\circ$ 时, 图 2(d)表明系统存在两个相变, 其中, $T_{I-N_U}^* = 1.5$, $T_{N_U-N_B}^* = 0.7$ 。不同的分子夹角对应不同的相变温度, 由此可见, 分子夹角 θ 是影响系统相变行为的参数之一。

当 V 型分子沿两臂角平分线有一个电偶极矩时, 对于较小的电偶极矩, 比如 $\kappa = 0.5$ 时, 不同的分子夹角, 系统序参数矩阵元随着温度的变化关系如图 3 所示。当 $\theta = 95^\circ$ 时(见图 3(a)), 跟没有电偶极矩(图 2(a))

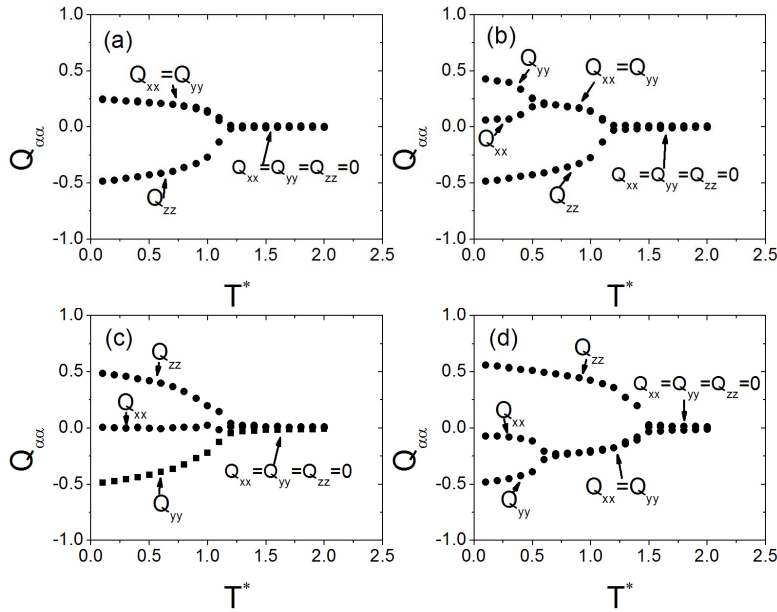


Figure 2. Curves of order parameter matrix elements of V-shaped molecule with no electric dipole moment ($\kappa = 0$) versus reduced temperature for four different bend angles (a) $\theta = 95^\circ$, (b) $\theta = 105^\circ$, (c) $\theta = 109.47^\circ$, (d) $\theta = 115^\circ$ ($\alpha = x, y, z$)

图 2. 当 V 型分子不带电偶极矩时, 对于不同的分子夹角(a) $\theta = 95^\circ$, (b) $\theta = 105^\circ$, (c) $\theta = 109.47^\circ$, (d) $\theta = 115^\circ$, 系统的序参数矩阵元与约化温度的变化关系($\alpha = x, y, z$)

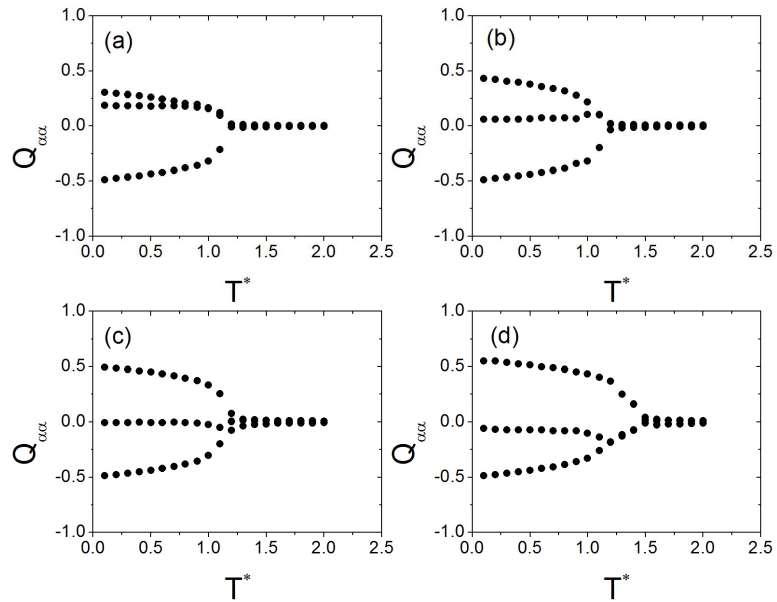


Figure 3. Curves of order parameter matrix elements of V-shaped molecule with an electric dipole moment ($\kappa = 0.5$) versus reduced temperature for four different bend angles (a) $\theta = 95^\circ$, (b) $\theta = 105^\circ$, (c) $\theta = 109.47^\circ$, (d) $\theta = 115^\circ$

图 3. 当 V 型分子约化电偶极矩强度 $\kappa = 0.5$ 时, 不同的分子夹角(a) $\theta = 95^\circ$, (b) $\theta = 105^\circ$, (c) $\theta = 109.47^\circ$, (d) $\theta = 115^\circ$, 系统的序参数矩阵元与约化温度的变化关系

的情况相比, 系统不仅仅只有 $I-N_U$ 相变, 还有 N_U-N_B 的相变。当 $\theta=105^\circ$ 时, 图 3(b) 表示系统仍然存在两个相变, 其中 $T_{I-N_U}^*=1.2$, $T_{N_U-N_B}^*=1.1$ 。再来看 $\theta=109.47^\circ$ 的情况, 图 3(c) 表明系统依然只发生 $I-N_B$ 相变, $T_{I-N_B}^*=1.4$ 。对于 $\theta=115^\circ$ (图 3(d)), 系统存在两个相变, 相变温度分别是 $T_{I-N_U}^*=1.5$, $T_{N_U-N_B}^*=1.2$ 。对比分子不带电偶极矩的情况(图 2), 我们发现分子电偶极矩 - 电偶极矩相互作用不仅使得双轴向列相的相变温度提高, 而且使得双轴向列相在原本不能存在的地方出现, 换句话说, 分子电偶极矩使得系统相图中的双轴向列相范围扩大。

增大电偶极矩强度到 $\kappa=1.0$, 那 4 个不同的分子夹角所对应的序参数矩阵元随约化温度的变化关系如图 4 所示。我们发现系统的 $I-N_B$ 相变不仅仅发生在当 $\theta=109.47^\circ$ 时(图 4(c)), $\theta=105^\circ$ (图 4(b)) 以及 $\theta=115^\circ$ (图 4(d)) 也出现了 $I-N_B$ 相变, 可见, 系统的朗道点不止一个。此外, 系统的 $I-N_U$ 及 N_U-N_B 相变温度随着电偶极矩强度的增大而进一步增大, 意味着双轴向列相的范围进一步扩大。

对于那四个不同的分子夹角, 系统的相变温度与约化电偶极矩强度的变化关系如图 5 所示。当分子夹角是四面体角, 即 $\theta=109.47^\circ$ 时, 图 5(c) 表明系统只

存在各向同性相到双轴向列相的相变。刚开始, $I-N_B$ 相变温度随着电偶极矩强度的增大保持不变, 当电偶极矩强度大到一定值后, 相变温度随着电偶极矩强度的增大而增大。当 $\theta=105^\circ$ (图 5(b)) 和 $\theta=105^\circ$ (图 5(d)) 时, 不管分子有没有电偶极矩或者电偶极矩强度大小多少, 系统始终存在双轴向列相。特别地, 当电偶极矩强度达到临界值后, 系统也存在 $I-N_B$ 相变, 并且其相变温度同样随着电偶极矩强度增大而增大。而对于 $\theta=95^\circ$ 的情况, 分子没有电偶极矩或者电偶极矩强度较小时, 系统是不存在双轴向列相的。当电偶极矩强度达到一定值时, 系统出现 N_U-N_B 相变且其相变温度随着 κ 的增大而增大, 但始终不存 $I-N_B$ 相变。对于不同的分子夹角, 随着电偶极矩强度的增加, 系统的 $I-N_U$ 相变温度刚开始保持不变, 达到临界值后, 随着 κ 的增大而增大; 而 N_U-N_B 相变温度则始终随着 κ 的增大而增大。从这里我们也可以得出结论, 分子的电偶极矩 - 电偶极矩相互作用扩大了双轴向列相存在的范围, 从而提高系统双轴向列相出现的几率。

对于不同的电偶极矩强度, 系统在 V 型分子夹角 θ 与约化温度 T^* 平面内的相图如图 6 所示。

当 V 型分子不带电偶极矩时, 由图 6(a) 可以看出, 系统的相图由四部分组成: 一个各向同性相、两个单

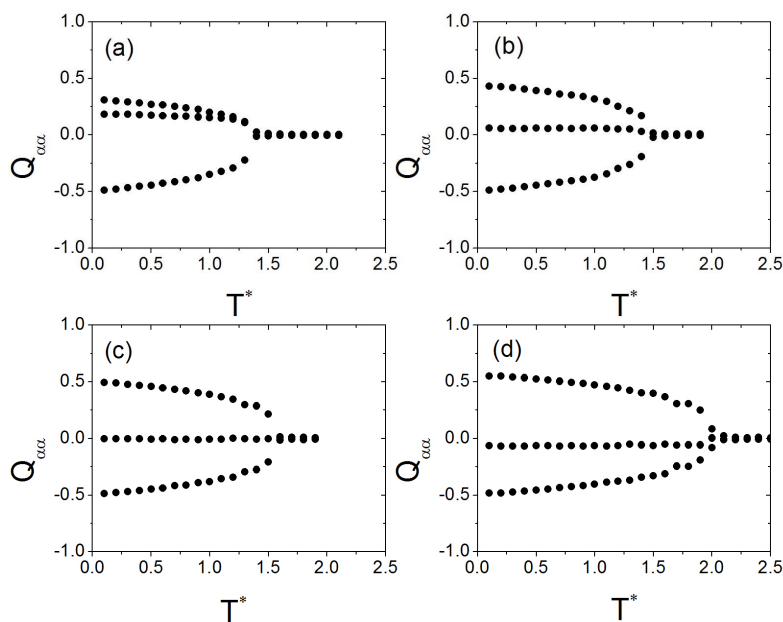


Figure 4. Curves of order parameter matrix elements of V-shaped molecule with an electric dipole moment ($\kappa=1.0$) versus reduced temperature for four different bend angles (a) $\theta=95^\circ$, (b) $\theta=105^\circ$, (c) $\theta=109.47^\circ$, (d) $\theta=115^\circ$

图 4. 当 V 型分子约化电偶极矩强度 $\kappa=1.0$ 时, 不同的分子夹角(a) $\theta=95^\circ$, (b) $\theta=105^\circ$, (c) $\theta=109.47^\circ$, (d) $\theta=115^\circ$, 系统的序参数矩阵元与约化温度的变化关系

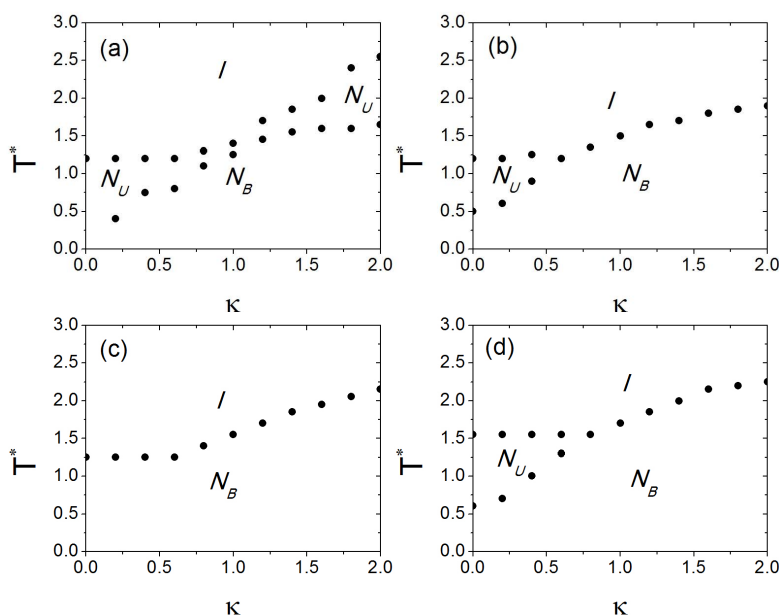


Figure 5. The dependence of the phase transition temperature T^* on the reduced electric dipole moment strength κ for four different bend angles (a) $\theta = 95^\circ$, (b) $\theta = 105^\circ$, (c) $\theta = 109.47^\circ$, (d) $\theta = 115^\circ$

图 5. 不同的分子夹角(a) $\theta = 95^\circ$, (b) $\theta = 105^\circ$, (c) $\theta = 109.47^\circ$, (d) $\theta = 115^\circ$, 系统的相变温度与约化电偶极矩强度的变化关系

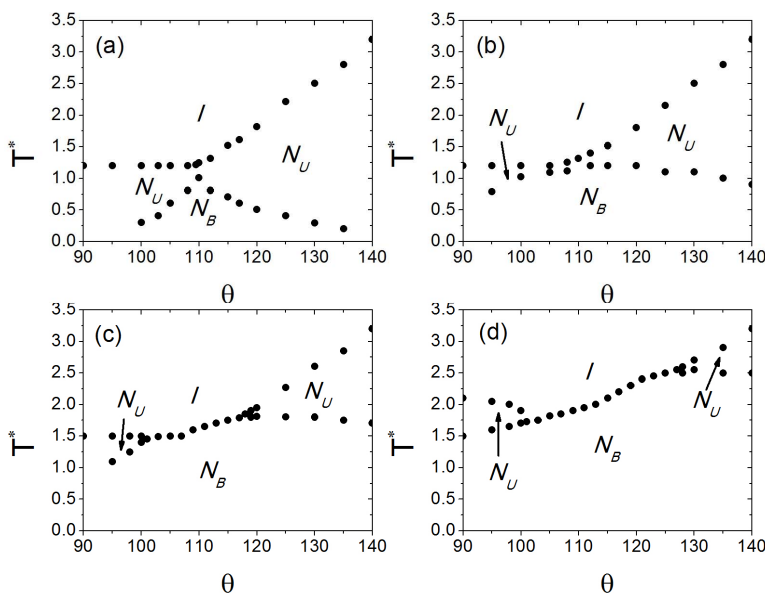


Figure 6. The phase diagrams of liquid crystals formed by V-shaped molecules as a function of bend angle θ and reduced temperature T^* for four different electric dipole moments (a) $\kappa = 0$; (b) $\kappa = 0.5$; (c) $\kappa = 1.0$; (d) $\kappa = 1.5$

图 6. 当约化电偶极矩强度 κ 为(a) 0; (b) 0.5; (c) 1.0; (d) 1.5 时, 系统在分子夹角与约化温度平面内的相图

轴向列相及一个双轴向列相。在低角度区域($\theta < 109.47^\circ$), 随着 θ 的增大, $I - N_U$ 相变温度保持不变, 而 $N_U - N_B$ 相变温度明显增大。当 θ 增大到 109.47° 时, 也就是分子的夹角刚好等于四面体角时, 系统发生从各向同性相到双轴向列相的相变($I - N_B$), 该点被称为朗道点, 这和分子场理论的预测结果相符合。随着

θ 的继续增大, $I - N_U$ 相变温度增大, 而 $N_U - N_B$ 却下降。所以, V 型分子夹角过小或过大都不利于形成双轴向列相。值得一提的是, 图中当分子夹角 $\theta = 90^\circ, 95^\circ, 140^\circ$ 时, 系统仅仅存在 $I - N_U$ 相变, 也就是不存在双轴向列相。

对于较小的电偶极矩强度如 $\kappa = 0.5$, 由图 6(b)

可以看出, 和没有电偶极矩(见图 6(a))的情况一样, 系统有且仅有一个朗道点($\theta = 109.47^\circ$)。此外, 系统的 $I-N_U$ 相变温度也几乎没变。最大的不同是 N_U-N_B 相变温度明显提高, 并且, 注意到当 $\theta = 95^\circ$ 以及 $\theta = 140^\circ$ 处, 系统不仅有 $I-N_U$ 相变, 而且还发生 N_U-N_B 相变, 而在没有电偶极矩的相图 6(a)中, 系统是不存在双轴向列相的。由此可见, 分子电偶极矩 - 电偶极矩相互作用明显使得系统双轴向列相的范围扩大了。

当电偶极矩强度增大到 $\kappa = 1.0$, 如图 6(c)所示, 我们发现系统的相图有了明显的变化。朗道点不仅仅存在于当且仅当分子夹角为四面体角时, 对于 $\theta = 101^\circ-119^\circ$, 系统都有 $I-N_B$ 相变发生, 也就是说, 朗道点变成了一条朗道线。从图中我们还可以看出, $I-N_U$ 相变线几乎保持不变, 而 N_U-N_B 相变线进一步提高。因此我们可以说, 强的电偶极矩 - 电偶极矩相互作用是通过压缩系统的单轴向列相来扩大双轴向列相的存在范围。

继续增大电偶极矩到 $\kappa = 1.5$, 首先, 从图 6(d)可以看出, $I-N_B$ 相变线明显变长了, 从 $\theta = 101^\circ$ 到 $\theta = 127^\circ$ 。其次, 在分子夹角 $\theta = 90^\circ-140^\circ$ 内, 系统都存在双轴向列相。此外, N_U-N_B 相变温度继续提高, 不同的是, $I-N_U$ 相变温度也提高了。可见, 双轴向列相的范围进一步扩大了, 只不过这里的扩大不仅仅是通过压缩单轴向列相的范围来达到, 也通过压缩各向同性相来获得。

4. 结论

本文采用蒙特卡罗方法对带有电偶极矩的 V 型液晶分子系统进行模拟计算, 研究分子电偶极矩对系统相变行为的影响。计算结果表明, 系统将发生从各向同性相到单轴向列相、单轴向列相到双轴向列相以及各向同性相到双轴向列相的相变。特别地, 随着分子电偶极矩强度的增加, 系统的朗道点, 即各向同性相到双轴向列相的相变不仅仅发生当分子夹角为 109.47° 的正四面体角时, 而是出现了一系列的朗道点, 换句话说, 朗道点变成了一条朗道线。此外, 分子间的电偶极矩 - 电偶极矩相互作用不仅明显提高了系统双轴向列相的相变温度, 而且使得双轴向列相原本不存在的地方出现, 从而大大提高了双轴向列相

在出现的概率。这或许能解释我们前面提到的为什么实验结果和理论预测相差甚远的现象。如果事实真是这样, 那么在实验室成功制备出双轴向列相可能就不那么困难了。

5. 展望

本文所研究的 V 型液晶分子是对称的(两个棒一样), 而 Yelamagad^[16]等人用 X 射线衍射法证实由非对称 V 型分子也可以形成双轴向列相。因此, 我们将来的研究方向应该是带有电偶极矩的非对称 V 型液晶系统。此外, 液晶对外界的微小作用非常敏感, 研究外场比如电场或磁场等对 V 型液晶分子系统的影响将具有重大意义。

参考文献 (References)

- [1] M. J. Freiser. Ordered states of a nematic liquid. *Physical Review Letters*, 1970, 24(19): 1041-1043.
- [2] R. Alben. Phase transitions in a fluid of biaxial particles. *Physical Review Letters*, 1973, 30(17): 778-781.
- [3] J. P. Straley. Ordered phases of a liquid of biaxial particles. *Physical Review A*, 1974, 10(5): 1881-1887.
- [4] G. R. Luckhurst, S. Romano. Computer simulation studies of anisotropic systems: II. Uniaxial and biaxial nematics formed by non-cylindrically symmetric molecules. *Molecular Physics*, 1980, 40(1): 129-139.
- [5] F. Biscarini, C. Chiccoli, P. Pasini, et al. Phase diagram and orientational order in a biaxial lattice model: A Monte Carlo study. *Physical Review Letters*, 1995, 75(9): 1803-1806.
- [6] L. J. Yu, A. Saupe. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Physical Review Letters*, 1980, 45(12): 1000-1003.
- [7] H. H. Wensink, G. J. Vroege and H. N. W. Lekkerkerker. Biaxial versus uniaxial nematic stability in asymmetric rod-plate mixtures. *Physical Review E*, 2002, 66(4): 041704.
- [8] F. M. van der Kooij, H. N. W. Lekkerkerker. Liquid-crystalline phase behavior of a colloidal rod-plate mixture. *Physical Review Letters*, 2000, 84(4): 781-784.
- [9] M. C. Artala, K. J. Toyne, J. W. Goodby, et al. Synthesis and mesogenic properties of novel board-like liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(11): 2801-2807.
- [10] B. R. Acharya, A. Primak and S. Kumar. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens. *Physical Review Letters*, 2004, 92(14): 145506.
- [11] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, et al. Thermotropic biaxial nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*, 2004, 92(14): 145505.
- [12] P. I. C. Teixeira, A. J. Masters and B. M. Mulder. Biaxial nematic order in the hard-boomerang fluid. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1998, 323(1): 167-189.
- [13] M. A. Bates, G. R. Luckhurst. Biaxial nematic phases and V-shaped molecules: A Monte Carlo simulation study. *Physical Review E*, 2005, 72(5): 051702.
- [14] P. A. Lebwohl, G. Lasher. Nematic-liquid-crystal order—A Monte Carlo calculation. *Physical Review A*, 1972, 6(1): 426-429.
- [15] 谢毓章. 液晶物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 413-416.
- [16] C. V. Yelamagad, S. Krishna Prasad, G. G. Nair, et al. A low-molar-mass, monodisperse, bent-rod dimer exhibiting biaxial nematic and smectic A phases. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(26): 3511-3514.