

文章编号 :1007 - 6492(2001)02 - 0065 - 04

# 向列相液晶硬棒模型的改进

徐茂杰, 张志国, 杨国琛

(河北工业大学文理学院, 天津 300130)

摘要: 向列相液晶被广泛地应用于 TN, STN 等显示技术, 向列相 - 各向同性相的转变温度  $T_{NI}$  的研究具有重要的理论和应用意义. 在 L. Onsager 硬棒理论的基础上, 考虑分子之间的相互吸引势, 从而给出改进的模型. 利用“集团展开”方法, 导出了系统的自由能; 采用 Zwanzig 方法, 得到序参量的自洽方程, 系统的状态方程及所得转变温度  $T_{NI}$  与 L. Onsager 硬棒理论相比更接近实验结果.

关键词: 硬棒模型; 序参量; 集团展开; 排斥体积; 自由能

中图分类号: O 753 文献标识码: A

## 0 引言

硬棒模型<sup>[1]</sup>在说明向列相液晶形成机制方面有较为重要的作用, 该模型考虑了位致排斥势<sup>[2,3]</sup>的重要性. 在此基础上, 研究者开展了大量的工作<sup>[4,5]</sup>, 还用来讨论近晶相<sup>[6]</sup>. 本文对硬棒模型作了进一步研究.

首先, 实验研究液晶相变是在等压过程中进行的. 在温度  $T = T_{NI}$  附近 ( $T_{NI}$  为向列相到各向同性相的转变温度), 发生各向同性相和向列相之间的转变. 在 L. Onsager 硬棒理论<sup>[1]</sup>中, 因为系统内分子之间作用势是确定的, 所以可以计算  $T_{NI}$ . 我们计算了一个标准大气压下的  $T_{NI}$ , 发现远低于实验值. 而要提高  $T_{NI}$ , 必须提高外压强, 与实验结果不符. 这说明系统内部必须存在内压, 即分子之间一定要有吸引势. 事实上, 吸引势的存在才能形成凝聚态.

其次, 我们研究了具有吸引势的硬棒模型. 分子之间的相互作用势取为

$$V_{ij} = \begin{cases} \infty, & \text{分子之间无重叠;} \\ -\mu r_{ij}^{-6}, & \text{分子之间有重叠,} \end{cases}$$

式中  $\mu$  为势参数, 此势为各向同性的. 采用“集团展开”方法<sup>[7,8]</sup>, 可以得到自由能表达式.

通过 Zwanzig<sup>[1]</sup>方法得到序参量的自洽方程, 以及系统的状态方程, 并根据麦克斯韦等面积法<sup>[8]</sup>计算  $T_{NI}$ . 当  $\mu$  取一定值时, 可以得到与一个

标准大气压下的实验值一致的  $T_{NI}$ . 所得结果和 L. Onsager 硬棒理论结果相比, 更接近实验结果.

## 1 分子之间的相互作用势

在各种液晶材料中, 液晶分子均为长形的. 长形分子对纵向对称轴 (或惯量主轴) 的转动惯量很小. 在常温下, 分子绕此轴的角速度很大 (平均转动量为  $kT$  数量级). 这样, 可以将液晶分子近似为底面为正方形的长方体形的硬棒, 而将液晶视为既具有排斥势, 又具有吸引势的多体体系. 两液晶分子之间的作用势取为

$$V_{ij} = \begin{cases} \infty, & \text{当 } i \text{ 和 } j \text{ 分子重叠时;} \\ -\mu r_{ij}^{-6}, & \text{当 } i \text{ 和 } j \text{ 分子不重叠时,} \end{cases}$$

所示分子状态如图 1 所示.

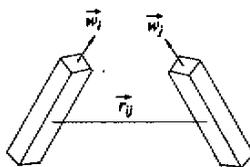


图 1 两个液晶分子相互作用示意图

Fig.1 Diagram of interaction between two liquid crystal molecules

## 2 自由能

考虑一个经典的热力学系统, 体积为  $V$ , 总分子数为  $N$ , 整个液晶系统分为  $M$  个部分, 每一部

收稿日期 2001-01-11, 修订日期 2001-03-15

作者简介: 徐茂杰 (1976-) 男, 山东省烟台市人, 河北工业大学硕士研究生.

分的分子数为  $N_\alpha$ , 则系统的配分函数<sup>[1]</sup>可以表示为

$$Z\{N_\alpha\}, N, V, K_B T = \frac{1}{\eta^{N\lambda^{3N}} \prod_{\alpha=1}^M N_\alpha!} \int \dots \int d^{3N}x \exp\left(-\sum_{i<j}^N \frac{V_{ij}}{K_B T}\right), \quad (1)$$

其中:  $K_B$  为玻耳兹曼常数;  $h$  为普朗克常数,  $T$  为温度,

$$\eta = \frac{h^3}{[4\pi^2 K_B T I_1]^{2/3} (2mI_2)^{1/3} \beta^{1/3}}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}}$$

式中  $\lambda$  为热波的波长.

采用“集团展开”方法<sup>[7,8]</sup>定义

$$\varphi_{ij} = \exp\left(-\frac{V_{ij}}{K_B T}\right) - 1,$$

则 
$$\varphi_{ij} = \begin{cases} -1, & \text{当 } i \text{ 和 } j \text{ 重叠时;} \\ \frac{\mu r^{-6}}{e^{K_B T}} - 1, & \text{当 } i \text{ 和 } j \text{ 不重叠时.} \end{cases}$$

$$\prod_{i<j}^N \exp\left(-\frac{V_{ij}}{K_B T}\right) = \prod_{i<j}^N (1 + \varphi_{ij}) = 1 + \sum_{i<j}^N \varphi_{ij} + \sum_{i<j, l<m}^N \varphi_{ij}\varphi_{lm} + \dots, \quad (2)$$

采用 Zwanzig 方法同样的近似, 保留至第二项.

$$Z\{N_\alpha\}, N, V, K_B T = \frac{(\Delta\omega)^N V^N}{\eta^{N\lambda^{3N}}} \frac{1}{\prod_{\alpha=1}^M (N_\alpha!)} \left[1 + \frac{1}{V} \sum_{i \neq j}^N \int \varphi_{ij} d^3 r_{ij}\right], \quad (3)$$

式中:  $\varphi_{ij}$  由  $r_{ij}, \bar{\omega}_i$  和  $\bar{\omega}_j$  来决定. 重新标记  $\varphi_{ij}$  为  $\varphi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ ;  $\alpha, \beta$  为两分子的方位角;  $r_{ij}$  为两部分质心之间的距离. 则求和可表示为

$$\sum_{i \neq j}^N \int \varphi_{\alpha\beta}(r_{ij}) d^3 r_{ij} = \sum_{\alpha\beta=1}^N \frac{1}{2} N_\alpha (N_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \int \varphi_{\alpha\beta}(r) d^3 r, \quad (4)$$

当  $N \rightarrow \infty$  时,  $\delta_{\alpha\beta}$  可忽略. 则有

$$Z\{N_\alpha\}, N, V, K_B T = \frac{(\Delta\omega)^N V^N}{\eta^{N\lambda^{3N}} \prod_{\alpha=1}^M (N_\alpha!)} \left[1 + \frac{1}{2V} \sum_{\alpha, \beta=1}^K N_\alpha N_\beta \int \varphi_{\alpha\beta}(r) d^3 r\right], \quad (5)$$

下面对积分进行处理:

$$\int \varphi_{\alpha\beta} d^3 r = \iiint_{\text{排开区}} (-1) dx dy dz + \iiint_{\text{非排开区}} [\exp(\mu r^{-6} / (K_B T)) - 1] dx dy dz,$$

其中:  $V_{\alpha\beta}^{\text{ex}}$  是两分子的排开体积, 用  $\Delta V_{\alpha\beta}$  来表示第

二部分的结果.

采用 Sterling 近似  $\ln m! \approx m \ln m$  则

$$\frac{\ln Z\{N_\alpha\}, N, V, K_B T}{N} = \ln \frac{\Delta\omega}{\eta\lambda^3 \rho^3} - \sum_{\alpha=1}^m \frac{N_\alpha}{N}.$$

$$\ln \frac{N_\alpha}{N} - \frac{\rho}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^m \frac{N_\alpha N_\beta}{N} (V_{\alpha\beta}^{\text{ex}} - \Delta V_{\alpha\beta}), \quad (6)$$

其中:  $\rho$  为单位体积内的粒子数.

定义角度分布函数  $f(\Omega)$  为

$$\frac{N_\alpha}{N} = f(\Omega_\alpha) \Delta\omega,$$

由  $\sum_{\alpha} (\Delta\omega) \xrightarrow{\alpha} \int d\Omega$ , 得  $f(\Omega)$  满足归一化条件

$\int f(\Omega) d\Omega = 1$ . 将式(6)改写为

$$\frac{\ln Z\{N_\alpha\}, N, V, K_B T}{N} = -\ln \eta\lambda^3 \rho - \int f(\Omega) d\Omega \ln f(\Omega) - \frac{\rho}{2} \times \iint f(\Omega) f(\Omega') d'\Omega d\Omega' [V^{\text{ex}}(\Omega - \Omega') - \Delta V(\Omega - \Omega')] \quad (7)$$

采用 Euler-Lagrange 方法:

$$\ln f(\Omega) + 1 + \frac{\rho}{2} \int d\Omega' f(\Omega') [V^{\text{ex}}(\Omega - \Omega') - \Delta V(\Omega - \Omega')] + \gamma = 0, \quad (8)$$

式中:  $\gamma$  为 Lagrange 乘子, 由归一化条件来确定. 从方程(8)中可解出  $f(\Omega)$ , 它是一个关于  $\rho, V$  及分子长度  $L$ , 分子宽度  $D$  的函数. 假定这个解为  $f^{\Omega}(\Omega)$ .

则自由能可表示为

$$\frac{F}{NK_B T} = \ln \eta\lambda^3 \rho + \int d\Omega f^{\Omega}(\Omega) \ln f^{\Omega}(\Omega) + \frac{\rho}{2} \iint d\Omega d\Omega' f^{\Omega}(\Omega') \times [V^{\text{ex}}(\Omega - \Omega') - \Delta V(\Omega - \Omega')]. \quad (9)$$

### 3 序参量的自洽方程

方程(7)是一个非线性方程, 求解非常困难. 我们采用 Zwanzig 方法来解这个方程. 假定硬棒分子仅指向  $X, Y, Z$  3 个方向, 指向  $X$  方向的几率为  $r$ , 在取  $Z$  轴为优先取方向的情况下, 指向  $Y$  轴的几率也为  $r$ , 则沿  $Z$  轴的几率为  $1 - 2r$ .

定义序参数

$$S \equiv \int P_X(\cos\theta) f(\cos\theta) d(\cos\theta),$$

则

$$\frac{\ln Z\{N_\alpha\}, N, V, K_B T}{N} = -\ln \frac{\eta\lambda^3 \rho}{3} -$$

$$\frac{1}{3} (1 + 2s) \ln(1 + 2s) - \frac{2}{3} (1 - s) \ln(1 - s) -$$

$$\frac{\rho}{3}(1 - s^2)(V_{\perp}^{ex} - \Delta V_{\perp}) - \frac{\rho}{2} \frac{1 + 2s^2}{3} \cdot (V_{//}^{ex} - \Delta V_{//}). \quad (10)$$

在 L. Onsager 硬棒理论中,相互平行、垂直时的排开体积如图 2 所示. 其中 (a) 为平行时的排开体积 (b) 为相互垂直时的排开体积. 引入分子的吸引势后,把液晶分子简化成长圆柱形,同时保持有效长度  $D$ 、有效体积  $V_{ex}$  不发生变化. 如图 3 所示.

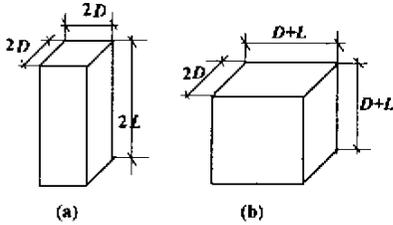


图 2 排开体积示意图

Fig.2 repulsive volume for hard rod model

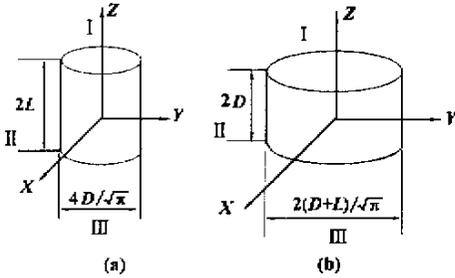


图 3 便于计算的排开体积图

Fig.3 repulsive volume in our calculation

分别以两圆柱的对称中心为原点建立如图 3 所示的坐标系,则排开体积分别为:  $V_{//}^{ex} = 8D^2L$ ,  $V_{\perp}^{ex} = 2D(D + L)^2$ . 假设分子的体积为  $V_0 = D^2L$ , 并且令分子的长宽比为  $\frac{L}{D} = l$ , 排开体积转化为

$$V_{//}^{ex} = 8D^2L, V_{\perp}^{ex} = \left(4 + \frac{L}{D} + 2\frac{D}{L}\right)D^2L + \left(4 + 2l + \frac{2}{l}\right)V_0.$$

下面处理由于引进吸引势而引起的变化. 应用柱坐标进行计算, 则

(1) 当分子平行时,

$$\Delta V_{//} = \frac{\mu\pi}{2K_BTV_0} \left[ \frac{\pi^2 l^2}{4(\pi l^2 + 4)} + \frac{l\sqrt{\pi^3}}{8} \arctan\left(\frac{l\sqrt{\pi}}{2} + \frac{2}{3l^2}\right) \right];$$

(2) 当分子垂直时,

$$\Delta V_{\perp} = \frac{\mu\pi}{2K_BTV_0} \left[ \frac{\pi^2 l}{((1+l)^2 + \pi)(1+l)^2} + \frac{l\sqrt{\pi^3}}{(1+l)^3} \arctan\left(\frac{\sqrt{\pi}}{1+l} + \frac{2l}{3}\right) \right].$$

为求  $S$  的值,对方程(10)仍采用 Euler-lagrange 方法进行处理,得到下面的方程:

$$\ln \frac{1 + 2S}{1 - S} = \rho S [(V_{\perp}^{ex} - V_{//}^{ex}) - (\Delta V_{\perp} - \Delta V_{//})], \quad (11)$$

方程(11)是关于  $S$  的自洽方程.

而自由能方程简化为

$$\begin{aligned} \frac{F}{NK_B T} = & \ln \frac{\eta \lambda^3 \rho}{3V} + \frac{1}{3}(1 + 2s_0) \ln(1 + 2s_0) + \\ & \frac{2}{3}(1 - s_0) \ln(1 - s_0) + \frac{N(1 - S_0^2)}{3V} \{ 2V_0 + (2 + \\ & \frac{1}{l} + l) - \frac{\mu\pi}{2K_BTV_0} \left[ \frac{\pi^2 l}{(1+l)(\pi + (1+l)^2)} + \right. \\ & \left. \frac{l\sqrt{\pi^3}}{(1+l)^3} \arctan\left(\frac{\sqrt{\pi}}{1+l} + \frac{2l}{3}\right) \right] \} + \frac{N(1 + 2S_0^2)}{6V} \cdot \\ & \left\{ 8V_0 - \frac{\mu\pi}{2K_BTV_0} \left[ \frac{\pi^2 l^2}{4(4 + \pi l^2)} + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{l\sqrt{\pi^3}}{8} \arctan\left(\frac{l\sqrt{\pi}}{2} + \frac{2}{3l^2}\right) \right] \right\}, \quad (12) \end{aligned}$$

其中  $s_0$  由  $\frac{\partial F}{\partial S}$  确定.

由热力学基本公式  $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$ , 得状态方程

$$\begin{aligned} \frac{pV_0}{K_B T} = & \frac{NV_0}{V} + \frac{NV^2(1 - S_0^2)}{3V^2} \left\{ 2\left(2 + \frac{1}{l} + l\right) - \right. \\ & \frac{\mu\pi}{2K_BTV_0^2} \left[ \frac{\pi^2 l}{(1+l)(\pi + (1+l)^2)} + \frac{l\sqrt{\pi^3}}{(1+l)^3} \cdot \right. \\ & \left. \arctan\left(\frac{\sqrt{\pi}}{1+l} + \frac{2l}{3}\right) \right] \} + \frac{N^2V_0^2(1 + 2S_0^2)}{6V^2} \cdot \\ & \left\{ 8 - \frac{\mu\pi}{2K_BTV_0^2} \left[ \frac{\pi^2 l^2}{4(4 + \pi l^2)} + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{l\sqrt{\pi^3}}{8} \arctan\left(\frac{l\sqrt{\pi}}{2} + \frac{2}{3l^2}\right) \right] \right\}, \quad (13) \end{aligned}$$

对于 PAA, 其分子长度  $L \approx 1.33 \text{ nm}$ , 宽度  $D \approx 0.15 \text{ nm}$ . 实验测得  $T_{NI} = 408 \text{ K}$ ,  $\rho \approx 2.667 \text{ nm}^{-3}$ , 压强  $P$  取一标准大气压. 根据方程(11)(12), (13), 以及麦克斯韦等面积法, 计算可得  $\mu$  应取  $1.24 \times 10^{-22} \text{ J/nm}^{-6}$ . 由此可见, 考虑分子间吸引作用后, 当  $\mu$  取一定值时, 可以得到与实验值一致的结果.

#### 4 吸引势的影响

于没有考虑分子之间的相互吸引势,整个体系应认为是理想气体状态.这样,单位体积内的粒子数应远远小于实际液晶的密度.因此推导过程要求密度小.而在计算  $T_{NI}$  时,密度却变为实际液晶的密度.而且,计算得到的  $T_{NI}$  与实验值相差很远.在考虑分子间相互吸引势后,当  $\mu$  取适当的值时,体系将成为液晶相.这样就使理论推导与数值计算相互统一.

液晶系统的序参数  $S$  是温度  $T$  的函数.本文中由于引进分子之间的吸引势,使得方程(11)右侧  $(\Delta V_{\perp} - \Delta V_{\parallel})$  是温度  $T$  的函数.因此,得到的序参数  $S$  是温度相变序参量.由于 L. Onsager 硬棒理论  $S$  的确定没有涉及到温度  $T$ ,因此,序参量是密度相变的序参量.这是引入吸引势后得出的不同于 L. Onsager 硬棒理论的结果.

### 参考文献:

[1] PRIESTLEY E B, PETER J Wojtowicz, PING Sheng. Introduction to Liquid Crystal[M]. New York: Plenum Press,

1990.

- [2] 杨国琛,张志东.向列型液晶分子理论中的短程关联[J].物理学报,1988,37(4):638-644.
- [3] ZIHERL P, POOLGORNIK R, ZUMER S. Casimir force in liquid crystal close to the nematic - isotropic phase[J]. Chem Phys Lett, 1998, 295(1):99-104.
- [4] VAN R Roij, MULDER B. Phase behavior of binary mixtures of thick and thin hard rod[J]. Physica A, 1998, 261(3):374-390.
- [5] 杨国琛,张志东,白晓平.液晶分子的抗弯刚度与分子间位致排斥势[J].物理学报,1994,43(12):1919-1930.
- [6] PONIEWIERSKI A, HOLYST R. Density - functional theory for nematic and smectic—A ordering of hard spherocylinders[J]. Physical Review Letters, 1988, 61(21):2461-2464.
- [7] 张志东.向列相液晶二粒子基团理论和连续体理论的研究[R].长春:中国科学院长春物理研究所,1998.
- [8] 王竹溪.统计物理学导论[M].高等教育出版社,1956.

## An Improved Hard Rod Model of Nematic Liquid Crystal

XU Mao - jie, ZHANG Zhi - guo, YANG Guo - chen

(School of Science & Arts, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Nematic liquid crystals are widely used in display devices such as TN - LCD, STN - LCD. The study of transition temperature  $T_{NI}$  between nematic and isotropic phase is of great significance in theoretical research and practical application. On the basis of L. Onsager hard rod model of nematic liquid crystal, we propose an improved model by adding intermolecular attractive force to hard rod model. The expression of free energy is deduced by the method of cluster expansion. Using Zwanzig theory, we obtain the self - consistency equation of order parameter and state equation. In calculation, our results agree well with the experimental result.

**Key words:** hard rod model; order parameter; cluster expansion; repulsive volume; free energy