

# 外场中半无限向列相液晶体系的相变

曾明颖

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 考虑半无限向列相液晶体系在外加场和衬底非线性作用下的相变特征,包括远离衬底的液晶(体液晶)和表面的液晶的相变情况,得到三维体液晶和表面液晶的相变曲面.研究表明:体液晶的相变只和外磁场和温度有关系,而且发生相变的温度和外磁场是呈线性增大的;表面液晶的相变除了与外磁场和温度有关外,还与衬底和表面液晶的耦合强度,以及衬底的序参数有关系.

**关键词:** 体液晶; 表面液晶; 外磁场; 衬底; 序参数; 耦合强度; 相变

**中图分类号:** O 753.2

**文献标志码:** A

向列相液晶也称为丝状液晶,其分子被看作刚性长棒或刚性椭球,趋向于沿分子长轴方向平行排列,因此可以近似把长轴方向作为液晶的指向矢  $\mathbf{n}$ . 用 Landau-de Gennes 理论<sup>[1]</sup>可以解释向列相液晶在没有任何外界作用下的一阶和二阶相变. 外场对向列相液晶取向的影响及液晶的相变,也有许多理论<sup>[2-4]</sup>的和实验<sup>[5-6]</sup>的研究. 由于液晶体系基本都是有边界的受限体系,与液晶接触的衬底对液晶分子的排布存在一定的影响,因此这方面的研究也非常重要<sup>[7-10]</sup>. 在文献[8]利用 Landau-de Gennes 理论对存在衬底作用的半无限模型和有限的三明治结构的液晶盒的相变过程进行研究,文献[11]在文献[8]研究的基础上加入了外磁场,并且把衬底和液晶的耦合作用能采用非线性的二次形式来表示,讨论了半无限模型液晶在外场和边界非线性耦合情况下对分子排布的影响并给出了二维的相图. 由于外磁场和界面耦合相互作用的影响,半无限液晶体系将产生远离界面的体相和贴近界面的界面相,这两个区域的相变并不一定同时发生. 本文重点讨论在半无限液晶体系中体液晶和表面液晶相变发生的过程,以及在它们之间发生相变的顺序,并给出三维的相变曲面.

## 1 液晶模型的自有能

半无限液晶模型中,液晶分子被放置于  $z > 0$  的空间,衬底处于平面  $z = 0$ ,衬底经处理后,其上的液晶具有一定的排列,外磁场沿着  $z$  轴正向. 液晶体系单位面积上的自由能密度的序参数泛函<sup>[11]</sup>为

$$F_A[S(z)] = \int_0^\infty [f_b + (\frac{dS}{dz})^2] dz + \gamma[S_0 - S_s]^2. \quad (1)$$

式(1)中: $\gamma$  是液晶与衬底的耦合强度; $S_0$  是表面液晶的序参数; $S_s$  是衬底液晶的序参数;积分符号内的第 2 项给出了由于体系序参数不均匀分布所产生的渐变能;最后一项代表了液晶的衬底和与其临近的液晶分子(也称为表面液晶)之间的耦合作用能; $f_b$  为体自由能密度,其表达式为

$$f_b = tS^2 - \frac{1}{\sqrt{6}}S^3 + \frac{1}{3}S^4 - hS. \quad (2)$$

式(2)中: $t$  为无量纲化的温度; $h$  为无量纲化的磁场; $S$  是序参数.

通过对式(1)求变分,可得到能量处于最低时体系应满足的欧拉方程为

$$\frac{d^2 S}{dz^2} = \frac{1}{2} \frac{df_b}{dS}. \quad (3)$$

收稿日期: 2012-09-25

通信作者: 曾明颖(1980-),女,讲师,主要从事液晶物理性质的研究. E-mail:myingzeng@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11005041);福建省自然科学基金资助项目(2010J05007)

考虑到衬底附近的边界条件  $\frac{dS}{dz}\Big|_{z=0} = \gamma(S_0 - S_s)$  及远离衬底的边界条件  $\frac{dS}{dz}\Big|_{z=\infty} = 0, \lim_{z\rightarrow\infty} S(z) = S_b$ , 其中:  $S_b$  用来表示远离衬底的液晶(也称为体液晶)的序参数, 把式(3)求一次积分后得到的结果与远离衬底的边界条件联立, 可以得到

$$\frac{dS}{dz} = \sqrt{f_b(S) - f_b(S_b)}. \tag{4}$$

如果表面液晶的序参数  $S_0$  已知, 对式(4)求积分就可以得到体系中液晶的序参数  $S$  随着液晶坐标  $z$  的变化情况, 有

$$z = \pm \int_{S_0}^{S(z)} \frac{dS}{\sqrt{f_b(S) - f_b(S_b)}}. \tag{5}$$

式(5)中: 当  $dS/dz \geq 0$  时, 等式右边取“+”; 而当  $dS/dz \leq 0$  时, 等式右边取“−”.

联立式(4)和衬底附近的边界条件, 可以得到表面液晶的序参数与体液晶序参数直接的关系为

$$\gamma |S_0 - S_s| = \sqrt{f_b(S_0) - f_b(S_b)}. \tag{6}$$

最后, 把式(1)变换为对坐标的积分式, 即

$$F_A(S) = \int_0^\infty f_b(S_b) dz \pm 2 \int_{S_0}^{S_b} \sqrt{f_b(S) - f_b(S_b)} dS + \gamma(S_0 - S_s)^2. \tag{7}$$

式(7)中: 当  $dS/dz \geq 0$  时, 等式右边第 2 项取“+”; 而当  $dS/dz \leq 0$  时, 等式右边第 2 项取“−”.

## 2 液晶体系的相变分析

### 2.1 体液晶

首先分析体液晶的序参数  $S_b$  (也称为体序参数). 因为体液晶远离衬底, 所以衬底对它不产生作用, 体液晶的排列情况和衬底及表面液晶无关, 其序参数  $S_b$  只由体自由能密度  $f_b$  决定. 即  $f_b$  取最小值时所对应  $S_b$  就是体序参数. 由式(2)可以看出:  $S_b$  跟温度  $t$  和外场  $h$  都有关系, 当这两个量的取值使得  $f_b$  有两个等值的极小值时, 这时体液晶会发生一阶相变(下文直接称之为相变).

当  $h=0.01, t=0.141\ 33$ , 体自由能密度  $f_b$  随序参数  $S$  的变化, 如图 1 所示. 由图 1 可知:  $f_b$  存在 3 个极值,  $S_{b,1}$  和  $S_{b,2}$  具有相同的  $f_b$  的最小值, 相变在它们之间发生;  $S_{b,1}, S_{b,2}$  具有相同的对称性,  $S_{b,1}$  对应的态称之为准相列 (Paranematic) 态,  $S_{b,2}$  为相列 (Nematic) 态. 根据体液晶发生相变需要满足的条件, 由式(2)可以得到体液晶发生相变时外场  $h$  和温度  $t$  之间的关系<sup>[11]</sup>, 即

$$t = \frac{1}{8} + \sqrt{\frac{8}{3}} h. \tag{8}$$

根据式(8)得到的体液晶二维相图, 如图 2 所示. 由图 2 可知: 相变温度和外磁场呈线性增大的关系; 在直线上方的体液晶呈现 Paranematic 态, 直线下方为 Nematic 态, 在直线上两相共存, 即发生相变; 但当外场  $h$  大于阈值 0.038 273 时,  $f_b$  只有一个极值, 也就是体液晶不存在一阶相变, 这种情况下体液晶只会发生二阶或者更高阶的相变.

### 2.2 表面液晶

表面液晶不同于体液晶, 它不止与外场和温度有关, 同时还受到衬底的耦合作用. 当外场  $h$ 、温度  $t$ 、衬底序参数  $S_s$  和表面耦合强度  $\gamma$  给定时, 体序参数  $S_b$  可由式(2)确定. 把求得的结果带入式(6), 可解得表面序参数  $S_0$ . 如果得到的解有多个, 那个给出体系最小自由能式(7)中  $F_A$  的解是正解. 所以影响表面序参数的参量有外场  $h$ , 温度  $t$ , 表面耦合强度  $\gamma$ , 和衬底的序参数  $S_s$ .

2.2.1 外场和温度对相变影响 固定  $\gamma=0.05$  和  $S_s=-0.3$ , 体液晶和表面液晶的二维相图, 如图 3 所示. 比较图 3 的两相变曲线可知: 表面液晶外场  $h$  的阈值比体液晶的小为 0.224, 而且表面液晶的相变曲线与体液晶的相变曲线在外场小于 0.014 时是重叠在一起的. 当外场大于这一数值时, 表面液晶

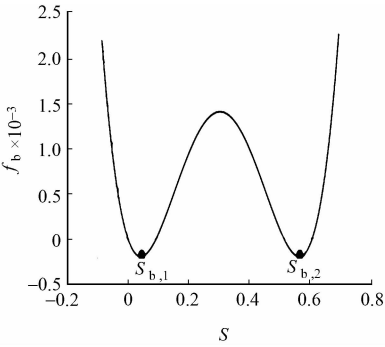


图 1 相变时  $f_b$  随  $S$  的变化曲线图  
Fig. 1  $f_b$  as a function of  $S$  when phase transition occurs

的相变曲线向下弯曲,说明在半无限的液晶体系中;当所加的外场较小时,表面液晶和体液晶相变情况相同,即整个体系同时发生相变;但是当外场大于某一临界值时,表面液晶在较低的温度下就能发生相变. 即随着温度的升高,表面液晶先发生相变,之后由表面慢慢过渡到体液晶,体液晶后发生相变.

2.2.2 表面耦合强度外场和温度对相变的影响 固定外场  $h$  和衬底序参数  $S_s = -0.3$ ,体液晶二维相图如图 4 所示. 由图 4 可知:在相变曲线上方体液晶呈 Parane-matic 态,下方呈 Nematic 态. 这些相变曲线具有相同的特点,即左边一段与  $\gamma$  轴平行,右边向下弯曲. 当外场  $h$  取 0.018,表面耦合强度  $\gamma$  的阈值为 0.07,当  $\gamma$  小于 0.04,表面液晶发生相变的温度不随  $\gamma$  的变化而变化. 这个温度也是体液晶在该外场条件下的发生相变的温度,即表面液晶与体液晶相变情况相同,体系同时发生相变,衬底作用对表面液晶的相变没有影响. 当  $\gamma$  增大,大于 0.04 时,相变曲线向下弯曲,发生相变的温度变小,这个结果和文献[12]得出的一样. 此时的衬底起到的作用是使得与其邻近的液晶在较低的温度下发生相变. 对比不同外场条件下的相变曲线可以看出,外场越大,表面耦合强度的阈值越小.

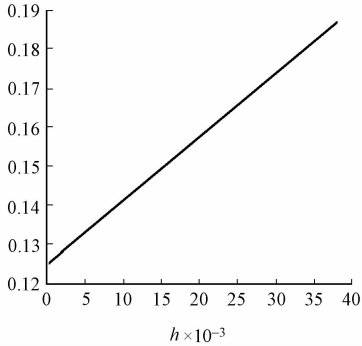


图 2 体液晶的二维相图  
Fig.2 Tow dimension phase diagram of bulk liquid crystal

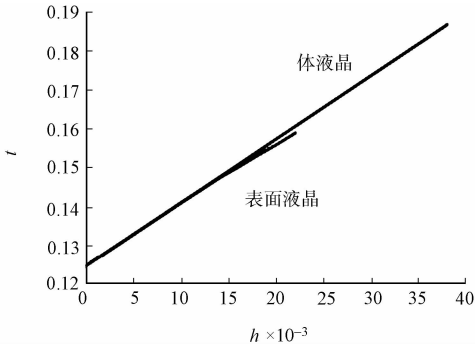


图 3 外场和温度对相变的影响  
Fig.3 Influence of the magnetic field and temperature on the phase transition

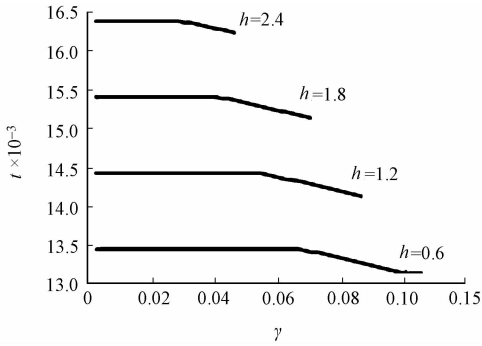


图 4 表面耦合强度和温度对相变的影响  
Fig.4 Influence of the surface coupling strength and temperature on phase transition

以上表明体液晶发生相变的温度随外场呈递增关系,表面耦合强度对相变温度的影响只有在大于某一个临界值时,才会降低与其邻近的液晶的相变温度,否则不产生影响.

2.2.3 衬底序参数固定的三维相变 在衬底序参数固定的情况下,表面液晶和体液晶的三维相变曲面图如图 5 所示. 由图 5(a)可知:表面液晶的三维相变曲面没有把相空间彻底分成两个部分,在曲面上表面液晶发生了一阶相变,而在曲面的上方一阶相变消失,取而代之的是二阶或更高阶的相变. 由图 5(b)可知:体液晶相变只和外场  $h$  及温度  $t$  有关,相变曲面是一平行于  $\gamma$  轴的平面,把空间分成两个部分,

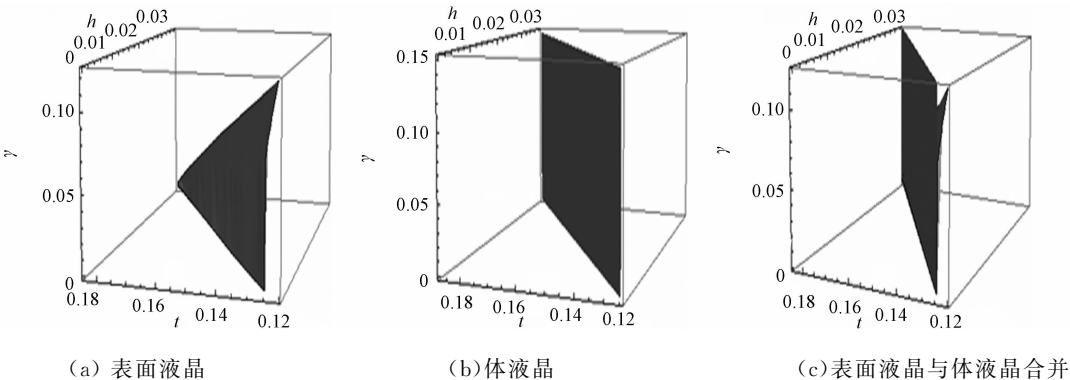


图 5 三维相变曲面  
Fig.5 Three dimensional phase diagram

左半边体液晶处于 Paranematic 态,右半边体液晶是 Nematic 态.从图 5(c)可知:在外场  $h$  和表面耦合强度  $\gamma$  的取值都比较小的情况下,两个相变曲面重合在一起,在这些区域,体液晶和表面液晶具有相同的相变情况,液晶体系同时发生相变;当外场  $h$  和表面耦合强度  $\gamma$  的取值都比较大时,两个相变曲面发生了分离,表面液晶较之体液晶在较低的温度下发生相变,此时,随着温度的逐渐升高,体系中的表面液晶先发生相变,然后慢慢过渡到体液晶.

当表面液晶和体液晶两个相变曲面分离, $h, \gamma$  和  $t$  的取值分别在两曲面上的情况下,体系中液晶的序参数  $S$  随着与衬底距离  $z$  的变化,如图 6 所示.  $z$  为无量纲化的衬底距离.从图 6(a)可知:在表面液晶相变曲面上,体液晶处于 Nematic 态而表面液晶发生相变.从图 6(b)可知:在体液晶的相变曲面上,表面液晶处于 Paranematic 态而体液晶发生了相变.

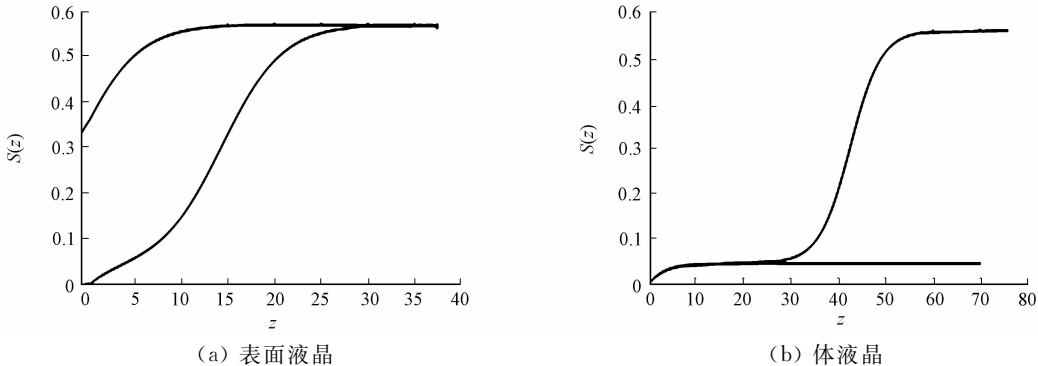


图 6 体系中序参数  $S$  随着与衬底距离  $z$  的变化曲线

Fig. 6  $S$  as a function of  $z$  on the phase diagram of the surface and the bulk liquid crystal respectively

2.2.4 衬底序参数对表面液晶相变的影响 不同的  $S_s$  取值,表面液晶的三维相变曲面,如图 7 所示.从图 7 可知: $S_s = -0.1$  与  $S_s = -0.3$  的相变曲面在形状上相似,下面的部分与  $\gamma$  轴平行,且有部分重

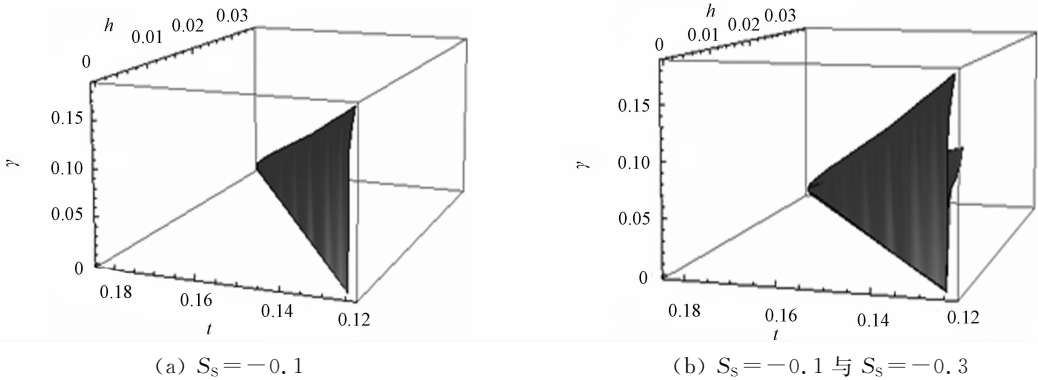


图 7 不同  $S_s$  取值的表面液晶相变曲面

Fig. 7 Phase diagram of surface liquid crystal with different  $S_s$

叠,而上面的部分是弯曲的; $S_s = -0.1$  的相变曲面弯曲角度较小,两曲面与  $\gamma$  轴平行的部分与体液晶的相变曲面重叠的, $S_s = -0.1$  的相变曲面比  $S_s = -0.3$  的相变曲面更趋近于体液晶的相变曲面.

进一步探讨随着衬底序参数  $S_s$  的增大,表面液晶的相变曲面是否越趋近于体液晶的相变曲面.因此,扩大  $S_s$  的取值范围,讨论外场  $h$ 、表面耦合强度  $\gamma$  和温度  $t$  对相变的影响,结果如图 8 所示.由图 8 可知:曲线的上方,不论  $\gamma$  的取值如何,表面液晶的相变情况和体液晶的是始终相同的,即在这种情况下体系是同时发生相变的;而在曲线的下方, $\gamma$  的取值将对表面液晶的相变产生,即  $\gamma$  较小时表面液晶和体液晶相变的温度相同;然而,当  $\gamma$  大于某一临界值时,表面液晶的相变就会偏离体液晶.

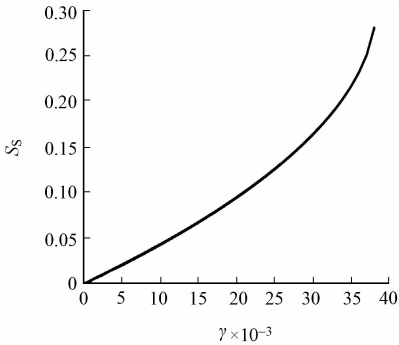


图 8 衬底序参数和外场的影响

Fig. 8 Influence of the substrate order parameter and magnetic field

3 结 论

体液晶的相变只和外磁场和温度有关系,而且发生相变的温度和外磁场是呈线性增大的. 表面液晶的相变除了与外磁场和温度有关外,还与衬底和表面液晶的耦合强度,以及衬底的序参数有关系. 从三维相变曲面来看,当衬底序参数固定为 $-0.3$ ,且外磁场和衬底的作用都较弱时,表面液晶显现出与体液晶相同的相变情况. 当这两项作用增强的时候,随着温度的升高,在半无限的液晶模型中,表面的液晶先发生相变,然后慢慢过渡,最后才是体液晶发生相变. 当衬底序参数与外场满足一定的关系时,不论表面耦合强度的取值如何,表面液晶和体液晶的相变温度不发生偏离,始终相同.

参考文献：

[1] DE GENNES P G, PROST J. The Physics of Liquid Crystals[M]. Oxford:Oxford Scienc,1993;76-85.

[2] KAGANOV M I,OMELYANCHUK A N . Phenomenologica theory of phase-transition in a thin ferromagnetic plate[J]. Sov Phys Jetp,1972,34:895.

[3] BINDER K,HOHENBERG P C. Phase transitions and static spin correlations in ising models with free surfaces[J]. Phys Rev B,1972,6(9):3461-3487.

[4] PONIEWIERSKI A,SLUCKIN T J. Statistical mechanics of a simple of the nematic liquid crystal-wallinterface[J]. Mol Cryst Liq Cryst,1984,111:373-386.

[5] LELIDIS I,DURAND G. Electric-field-induced isotropic-nematic phase transition[J]. Phys Rev E,1993,48(5):3822-3824.

[6] 陆振荣,杨立. DSC 法研究液晶物质 2-(4-烷氧苯基)6-取代苯并噻唑的相变热性质[J]. 物理化学学报,1992,8(1):128-131.

[7] JEROME B. Surface effects and anchoring in liquid crystal[J]. Rep Prog Phys,1991,54 (3):391.

[8] SHENG P. Boundary-layer phase transition in nematic liquid crystals[J]. Phys Rev A,1982,26(3):1610-1617.

[9] KRALJ S,ZUMER S,ALLENDER D W. Nematic-isotropic phase transition in a liquid-crystal droplet[J]. Phys Rev A,1991,43(6):2943-2952.

[10] FUKUDA J I, STARK H, YOKOYAMA H. Wetting of a spherical particle by a nematic liquid crystal[J]. Phys Rev E,2004,69(2):1714.

[11] KADIVAR E. Influence of the magnetic field on isotropic wetting behavior of a nematic liquid crystal[J]. Phys Rev E,2008,78(3):1706.

[12] CAHN J W. Critical point wetting[J]. J Chem Phys,1977,66(8):3667.

Phase Transition of Nematic Liquid Crystal in Semi-Infinite Sample in Outside Magnetic Field

ZENG Ming-ying

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Taking into account the applied magnetic field and the substrate coupling strength in a semi-infinite sample to the phase character of bulk liquid crystal and the surface, a phase diagram of the three dimension bulk liquid crystal and surface liquid crystal are obtained. It is the conclusion after research: the phase transition of the bulk only relates to the magnetic field and temperature, and the phase transition temperature linear increases with the magnetic field. The phase transition of the surface liquid crystal relates to not only the magnetic field and temperature, but also the coupling strength of the surface liquid crystal and substrate order parameter.

**Keywords:** bulk liquid crystal; surface liquid crystal; outside magnetic field; substrate; order parameter; coupling strength; phase transition