第 51 卷 第 12 期 2002 年 12 月
1000-3290/2002/51(12)/2786-07

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.51,No.12,December,2002

双轴向列相液晶的表面能*

刘 红

(南京师范大学物理系,南京 210097)

(2002 年 2 月 25 日收到;2002 年 5 月 13 日收到修改稿)

利用双轴向列相液晶表面能对指向矢和序参量矩阵的旋转不变性,构造了与指向矢 $\hat{a}$,$\hat{b}$,$\hat{c}$ 对易取向轴 $\hat{a}_0$,$\hat{b}_0$,$\hat{c}_0$ 的偏离有关的表面能 $F_s(a,b,c)$,以及与序参量矩阵有关的表面能 $F_s(Q)$,并得到两种表达式的等价形式.在 $F_s(a,b,c)$和 $F_s(Q)$中分别有四个和两个独立参量.为讨论上述独立参量的物理意义,假设一液晶分子对表面相互作用的简单模型,将液晶分子沿易取向轴 $\hat{b}_0$,$\hat{c}_0$ 的双轴性取向看成是受到沿 $\hat{b}_0$,$\hat{c}_0$ 两相互垂直的平均场作用的结果.为测量表面锚泊系数,考虑了三种简单形变位型,即在外磁场中 $\hat{b}$ 和 $\hat{c}$ 绕 $\hat{a}_0$,$\hat{c}$ 和 $\hat{a}$ 绕 $\hat{b}_0$,$\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 绕 $\hat{c}_0$ 的 Freedericksz 相变.通过测量其 Freedericksz 相变的磁场阈值,可求出表面能中与这三个形变有关的锚泊系数 W_a,W_b,W_c.

关键词:液晶,弹性能,表面能

PACC:6130,6810

1.引 言

在双轴向列相液晶中,指向矢可由三个相互正交的单位矢量 $\hat{a}$,$\hat{b}$,$\hat{c}$ 来描写.当这三个指向矢在空间变化时,体弹性能由 Saupe[1] 给出

$$
\begin{aligned}
F_b(a,b,c) = \frac{1}{2}\sum_a \{ & K_{aa}[\hat{c}\cdot(\hat{a}\cdot\nabla\hat{b})]^2 \\
& + K_{ab}[\hat{b}\cdot(\hat{a}\cdot\nabla\hat{a})]^2 \\
& + K_{ac}[\hat{c}\cdot(\hat{a}\cdot\nabla\hat{a})]^2 \\
& + 2C_{ab}(\hat{a}\times\nabla\times\hat{a})\cdot(\hat{b}\times\nabla\times\hat{b}) \\
& + 2K_{0a}\nabla\cdot(\hat{a}\cdot\nabla\hat{a}-\hat{a}\nabla\cdot\hat{a})\},
\end{aligned}
\tag{1}
$$

式中对 a 的求和为对 a,b,c 的循环,例如对任意函数 $f(a,b,c)$,$\sum_a f(a,b,c)=f(a,b,c)+f(b,c,a)+f(c,a,b)$.$K_{aa}$,$K_{bb}$,$K_{cc}$ 项描写指向矢 $\hat{b}$ 和 $\hat{c}$,$\hat{c}$ 和 $\hat{a}$,$\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 分别绕 $\hat{a}$,$\hat{b}$,$\hat{c}$ 的旋转.而 K_{ab},K_{ac},K_{bc},K_{ba},K_{ca},K_{cb} 分别描写六种弯曲和挠曲的简单形变[2],C_{ab},C_{bc},C_{ca} 为耦合项,K_{0a},K_{0b},K_{0c} 只对表面能有贡献.在此形式的形变能中,弹性能只与指向矢随空间的分布有关,而与液晶分子沿指向矢排列的序参量无明显关系.运用 Landau[3] 理论,文献[2]导出双轴向列相液晶弹性能与序参量矩阵元 $Q_{ij}=\frac{1}{2}S(3c_ic_j-\delta_{ij})+\frac{P}{2}(a_ia_j-b_ib_j)$ 有关的形式 $F_b(Q)$,其中 $S=\frac{1}{2}<3l_c^2-1>$ 为液晶分子长轴方向单位矢量 $\hat{l}$ 沿双轴相主方向 $\hat{c}$ 排列的取向序,$P=\frac{3}{2}<l_a^2-l_b^2>$ 为分子长轴在双轴相次方向 $\hat{a}$,$\hat{b}$ 间某一方向优先排列的取向序.比较 $F_b(a,b,c)$ 与 $F_b(Q)$,文献[2]得到两种弹性能中弹性系数间的对应关系.当指向矢发生形变时,平衡态位型不仅与体弹性能有关,也与液晶分子与表面的相互作用有关.与体弹性能 $F_b(a,b,c)$,$F_b(Q)$的两种形式相对应,有必要导出与指向矢 $\hat{a}$,$\hat{b}$,$\hat{c}$ 对易取向轴偏离有关的表面能$F_s(a,b,c)$和与序参量矩阵 Q 有关的表面能$F_s(Q)$,并讨论两者之间的关系.在单轴向列相中,Sheng[4] 考虑了指向矢无形变时表面能形式 $-GS$,其中 S 为表面序参量,G 为相互作用系数.若不考虑序参量对表面能的影响,Shiyanovskii 和 Lavrentovich[5] 所采用的形式为 $F_s=-\frac{1}{2}W_{ij}n_in_j$,其中 $\hat{n}$ 为表面处单轴相指向矢,W 为相互作用系数矩阵.在

* 国家教育委员会留学回国人员基金(批准号:2000WLXBLH0001)资助的课题.

双轴相液晶中，Poniewierski 等[6] 指出表面能与双轴相序参量矩阵 Q 有关，并且在易取向轴与表面有预倾角时，有三个独立参量. 为系统研究表面能的两种形式和各自的独立参量，本文将从表面能对指向矢和序参量矩阵的旋转不变性出发，导出与指向矢有关的表面能 $F_s(a,b,c)$ 和与序参量矩阵有关的表面能 $F_s(Q)$，并讨论两者系数之间的关系. 最后，将从液晶分子与表面相互作用的简单模型出发，讨论以上所得表面能的物理意义，并指出其系数的可能物理测量.

2. 表面能 $F_s(a,b,c)$

设在表面处双轴向列相液晶的易取向轴为 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$. 它们与表面相互正交的单位矢量 $\hat{x}$，$\hat{y}$，$\hat{z}$ 之间的关系为

$$\begin{pmatrix}\hat{a}_0\\ \hat{b}_0\\ \hat{c}_0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\alpha_0\cos\beta_0\cos\gamma_0-\sin\alpha_0\sin\gamma_0 & \sin\alpha_0\cos\beta_0\cos\gamma_0+\cos\alpha_0\sin\gamma_0 & -\sin\beta_0\cos\gamma\\ -\cos\alpha_0\cos\beta_0\sin\gamma_0-\sin\alpha_0\cos\gamma_0 & -\sin\alpha_0\cos\beta_0\sin\gamma_0+\cos\alpha_0\cos\gamma_0 & \sin\beta_0\sin\gamma_0\\ \cos\beta_0\sin\gamma_0 & \sin\beta_0\sin\gamma_0 & \cos\beta_0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{x}\\ \hat{y}\\ \hat{z}\end{pmatrix}$$

$$=U(\alpha_0,\beta_0,\gamma_0)\begin{pmatrix}\hat{x}\\ \hat{y}\\ \hat{z}\end{pmatrix},\tag{2}$$

式中 α_0，β_0，γ_0 为欧拉角；$\hat{x}$，$\hat{y}$ 为在液晶表面内的两个正交矢量；$\hat{z}$ 垂直于表面. 当指向矢 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 偏离易取向轴 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 时，表面能应与 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 相对于 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 的取向有关，且满足下列要求：

1. 表面能应为转动不变量.

2. 设在表面处液晶分子的取向对 $\hat{a}$ 或 $-\hat{a}$，$\hat{b}$ 或 $-\hat{b}$，$\hat{c}$ 或 $-\hat{c}$ 是对称的，则表面能应对下列各操作：$\hat{a}\to-\hat{a}$，$\hat{b}\to-\hat{b}$，$\hat{c}\to-\hat{c}$，$\hat{a}_0\to-\hat{a}_0$，$\hat{b}_0\to-\hat{b}_0$，$\hat{c}_0\to-\hat{c}_0$ 具有不变性. 故表面能不应包含线性项、交叉项，如 $\hat{a}$，$\hat{a}\cdot\hat{b}$ 等. 类似于 $(\hat{a}\cdot\hat{b})\hat{c}=(\hat{a}\cdot\hat{b})(\hat{a}\times\hat{b})$ 的项虽满足要求 2，但不是旋转不变量，因此也不应考虑.

若略去高阶项，满足上述对称性的不变量有

$$b_{0i}b_{0j}b_ib_j,\ b_{0i}b_{0j}c_ic_j,\ c_{0i}c_{0j}b_ib_j,\ c_{0i}c_{0j}c_ic_j,\tag{3}$$

其余的不变量如 $a_{0i}a_{0j}a_ia_j$，$a_{0i}a_{0j}b_ib_j$，$a_{0i}a_{0j}c_ic_j$，$b_{0i}b_{0j}a_ia_j$，$c_{0i}c_{0j}a_ia_j$ 可利用 $a_ia_j=\delta_{ij}-b_ib_j-c_ic_j$，$a_{0i}a_{0j}=\delta_{ij}-b_{0i}b_{0j}-c_{0i}c_{0j}$，将其表示为(3)式中四个独立不变量的线性叠加. 而交叉项如 $b_{0i}c_{0j}b_ic_j$ 等不满足对称性要求 2，所以不予考虑. 略去常数项，表面能可写为

$$F_s(a,b,c)=g_1(\hat{b}\cdot\hat{b}_0)^2+g_2(\hat{c}\cdot\hat{b}_0)^2+g_3(\hat{b}\cdot\hat{c}_0)^2+g_4(\hat{c}\cdot\hat{c}_0)^2,\tag{4}$$

式中 g_i $(i=1,2,3,4)$ 为四个独立的表面能系数.

上式亦可由转动矩阵形式给出. 由于指向矢 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 对易取向轴的偏离所产生的表面能是偏转角 α，β，γ(欧拉角)的函数. 可将表面能 F_s 用转动矩阵 $D^j_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$[7] 展开，即

$$F_s(\alpha,\beta,\gamma)=\sum_{j=0}\sum_{m'=-j}^{j}\sum_{m=-j}^{j}B^j_{m'm}D^j_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma),\tag{5}$$

式中 $B^j_{m'm}$ 为展开系数，

$$D^j_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m'\alpha}d^j_{m'm}(\beta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\gamma},$$

$$d^j_{m'm}(\beta)=[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{1/2}\times\sum_\kappa\frac{(-1)^\kappa}{(j-m'-\kappa)!(j+m-\kappa)!(\kappa+m'-m)!\kappa!}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+m-m'-2\kappa}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2\kappa},\tag{6}$$

略去 $j\geqslant3$ 的高阶项，并考虑到表面能在 $\hat{a}_0\to-\hat{a}_0$，$\hat{b}_0\to-\hat{b}_0$(即 $\gamma\to\gamma+\pi$)和 $\hat{a}\to-\hat{a}$，$\hat{b}\to-\hat{b}$(即 $\alpha\to\alpha+\pi$)变换下保持不变，有 $j=$奇数，$m'=$奇数，$m=$奇数项的系数为零. 再考虑到 F_s 为实函数，且在变换，$\hat{a}_0\to-\hat{a}_0$，$\hat{c}_0\to-\hat{c}_0$(即 $\beta\to\pi-\beta$，$\alpha\to\alpha+\pi$，$\gamma\to\pi-\gamma$)下保持不变，有 $B^2_{-20}=B^2_{20}$，$B^2_{0-2}=B^2_{02}$，$B^2_{-2-2}=B^2_{22}=B^2_{-22}=B^2_{2-2}$，因此，$F_s(\alpha,\beta,\gamma)$ 被简化为

$$F_s(\alpha,\beta,\gamma)=B^2_{00}\mathrm{P}_2(\cos\beta)+\frac{\sqrt{6}}{2}B^2_{20}\sin^2\beta\cos2\gamma$$

$$+\frac{\sqrt{6}}{2}B_{02}^{2}\sin^{2}\beta\cos2\alpha + B_{22}^{2}[(\cos^{2}\beta+1)\cos2\alpha\cos2\gamma - 2\cos\beta\sin2\alpha\sin2\gamma]. \tag{7}$$

与(4)式相比,并考虑到 $\hat{a},\hat{b},\hat{c}$ 与 $\hat{a}_0,\hat{b}_0,\hat{c}_0$ 的变换关系:$(\hat{a},\hat{b},\hat{c})^T = U(\alpha,\beta,\gamma)(\hat{a}_0,\hat{b}_0,\hat{c}_0)^T$,其中上标 T 表示转置,$U(\alpha,\beta,\gamma)$ 由(2)式中作代换 $\alpha_0,\beta_0,\gamma_0\to\alpha,\beta,\gamma$ 给出,可以得到

$$\begin{aligned}F_{\rm s}(a,b,c) &= \frac{1}{6}(g_1-2g_2-2g_3+4g_4)\mathrm{P}_2(\cos\beta)\\ &+\frac{1}{4}(g_1-2g_3)\sin^2\beta\cos2\gamma\\ &+\frac{1}{4}(g_1-2g_2)\sin^2\beta\cos2\alpha\\ &+\frac{1}{4}g_1[(\cos^2\beta+1)\cos2\alpha\cos2\gamma\\ &-2\cos\beta\sin2\alpha\sin2\gamma]\\ &+\frac{1}{3}(g_1+g_2+g_3+g_4),\end{aligned} \tag{8}$$

式中 $\mathrm{P}_2(\cos\beta)$为二阶勒让德多项式.由此可见(7)和(8)两式,除一常数项外,其余项均相同,且有系数间的对应关系

$$\begin{aligned}B_{00}^2 &= \frac{1}{6}(g_1-2g_2-2g_3+4g_4),\\ B_{20}^2 &= \frac{1}{2\sqrt{6}}(g_1-2g_3),\\ B_{02}^2 &= \frac{1}{2\sqrt{6}}(g_1-2g_2),\\ B_{22}^2 &= \frac{1}{4}g_1.\end{aligned} \tag{9}$$

在以上表面能中,表面能形式仅与指向矢 $\hat{a},\hat{b},\hat{c}$ 相对于易取向轴 $\hat{a}_0,\hat{b}_0,\hat{c}_0$ 的取向有关,当 $\hat{c}$ 与 $\hat{c}_0$ 重合,$\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 绕 $\hat{c}_0$ 旋转 ϕ_c 角时,$F_{\rm s}(a,b,c)=g_1\cos^2\phi_c$.若取 $g_1<0$,则当 $\phi_c=0$,即 $\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 分别与 $\hat{a}_0,\hat{b}_0$ 完全平行时,表面能有最小值.类似地,当 $\hat{b}$ 与 $\hat{b}_0$ 重合,$\hat{a}$ 和 $\hat{c}$ 绕 $\hat{b}_0$ 旋转 ϕ_b 角时,表面能为 $F_{\rm s}(a,b,c)=g_1+g_4\cos^2\phi_b$.若取 $g_4<0$,则当 $\hat{a},\hat{c}$ 分别与 $\hat{a}_0,\hat{c}_0$ 完全重合时,表面能有最小值.适当选取常数项,可使表面能最小值为零.一般地,$\hat{a},\hat{b},\hat{c}$ 可能均偏离易取向轴 $\hat{a}_0,\hat{b}_0,\hat{c}_0$,其偏离角可用欧拉角 α,β,γ 表示,也可用以上的旋转角 ϕ_c,ϕ_b,ϕ_a 表示,其中 ϕ_a 为在 $\hat{a}$ 与 $\hat{a}_0$ 重合时 $\hat{b}$ 和 $\hat{c}$ 绕 $\hat{a}_0$ 的夹角.当我们规定转动次序为:1) $\hat{b}$ 和 $\hat{c}$ 绕 $\hat{a}_0$ 旋转 ϕ_a 角,2) $\hat{c}$ 和 $\hat{a}$ 绕 $\hat{b}_0$ 旋转 ϕ_b 角,3) $\hat{a}$ 和 $\hat{b}$ 绕 $\hat{c}_0$ 旋转 ϕ_c 角,其变换矩阵为

$$\begin{pmatrix}\hat{a}\\ \hat{b}\\ \hat{c}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos\phi_c\cos\phi_b & \sin\phi_c\cos\phi_b & -\sin\phi_b\\ \cos\phi_c\sin\phi_b\sin\phi_a-\sin\phi_c\cos\phi_a & \sin\phi_c\sin\phi_b\sin\phi_a+\cos\phi_c\cos\phi_a & \cos\phi_b\sin\phi_a\\ \cos\phi_c\sin\phi_b\cos\phi_a+\sin\phi_c\sin\phi_a & \sin\phi_c\sin\phi_b\cos\phi_a-\cos\phi_c\sin\phi_a & \cos\phi_b\cos\phi_a\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{a}_0\\ \hat{b}_0\\ \hat{c}_0\end{pmatrix} = U(\phi_a,\phi_b,\phi_c)\begin{pmatrix}\hat{a}_0\\ \hat{b}_0\\ \hat{c}_0\end{pmatrix}. \tag{10}$$

在小角度形变,即 $\phi_a,\phi_b,\phi_c\ll1$ 时,略去 ϕ_a,ϕ_b,ϕ_c 三次方以上的项,可得到

$$F_{\rm s}(a,b,c) = g_1+g_4+(-g_1+g_2+g_3-g_4)\phi_a^2 - g_4\phi_b^2 - g_1\phi_c^2. \tag{11}$$

再令 $W_a=2(-g_1+g_2+g_3-g_4)$,$W_b=-2g_4$,$W_c=-2g_1$ 可得到

$$F_{\rm s}(a,b,c) = \frac{1}{2}W_a\phi_a^2+\frac{1}{2}W_b\phi_b^2+\frac{1}{2}W_c\phi_c^2. \tag{12}$$

在单轴向列相液晶中,Rapini 等[8] 提出,对表面垂直锚泊,指向矢对易取向轴的偏离所造成的能量为 $\frac{1}{2}W_{\rm p}\theta^2$,其中 θ 为极角,$W_{\rm p}$ 为极角锚泊系数.类似地,在水平锚泊情况下,利用小角度近似,可得表面能为$\frac{1}{2}W_{\rm a}\phi^2+\frac{1}{2}W_{\rm p}\theta^2$ [3],其中 θ 为指向矢$\hat{n}$ 与水平面的夹角,ϕ 为 $\hat{n}$ 在水平面上的投影与易取向轴 $\hat{n}_0$ 的夹角,$W_{\rm a}$,$W_{\rm p}$ 分别为方位角和极角锚泊系数.当 θ,ϕ 为零时,表面能应有最小值.与 Rapini 形式相似,本文在小角度近似下得到的表面能是指向矢 $\hat{a},\hat{b},\hat{c}$ 对易取向轴 $\hat{a}_0,\hat{b}_0,\hat{c}_0$ 各偏离角平方的线性组合,这表明在小角度下,指向矢所受的旋转力矩与角位移成正比,即 $L=W_a\phi_a\hat{a}_0+W_b\phi_b\hat{b}_0+W_c\phi_c\hat{c}_0$,因此

在形变中存储的能量为 $F_s = \int_0^{\phi_a}\int_0^{\phi_b}\int_0^{\phi_c} \boldsymbol{L}\cdot(\mathrm{d}\phi_a\hat{\boldsymbol{a}}_0 + \mathrm{d}\phi_b\hat{\boldsymbol{b}}_0 + \mathrm{d}\phi_c\hat{\boldsymbol{c}}_0) = \frac{1}{2}W_a\phi_a^2 + \frac{1}{2}W_b\phi_b^2 + \frac{1}{2}W_c\phi_c^2$. 与 Rapini 形式相似，$W_a$，$W_b$，$W_c$ 亦可称为表面沿 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 轴的锚泊系数.

3. 表面能 $F_s(Q)$

由于在体弹性能中，形变能不仅与指向矢的取向有关，也与液晶分子沿指向矢的序参量有关. 因此必须考虑序参量对表面能的贡献. 为此，考虑一具有轴对称的长棒形液晶分子，设沿分子长轴方向的单位矢量为 $\hat{l}$. 当液晶分子由于表面锚泊处在双轴相时，设 $\hat{c}$ 为双轴相的主轴方向，$\hat{a}$，$\hat{b}$ 为两次轴方向，则液晶分子在指向矢 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 坐标系中的序参量矩阵为

$$Q^{(d)} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S-P) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S+P) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix}, \tag{13}$$

式中 $S = \frac{1}{2}<3l_c^2 - 1>$，$P = \frac{3}{2}<l_a^2 - l_b^2>$，$< >$ 表示平均值，l_a，l_b，l_c 分别为 $\hat{l}$ 沿 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 的分量. 当指向矢 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 偏离易取向轴 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 时，在 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 坐标系中，序参量矩阵变换为 $Q_{ij} = U_{\alpha i}U_{j\beta}Q^{(d)}_{\alpha\beta}$，其中 $U_{\alpha i} \equiv \hat{\boldsymbol{e}}_\alpha\cdot\hat{\boldsymbol{e}}'_i$，由(2)式的变换矩阵 $U(\alpha,\beta,\gamma)$ 给出，$\hat{\boldsymbol{e}}_{1,2,3} = \hat{\boldsymbol{a}},\hat{\boldsymbol{b}},\hat{\boldsymbol{c}}$，$\hat{\boldsymbol{e}}'_{1,2,3} = \hat{\boldsymbol{a}}_0,\hat{\boldsymbol{b}}_0,\hat{\boldsymbol{c}}_0$. 考虑到表面能 $F_s(Q)$ 必须是 Q_{ij} 的旋转不变量，略去二阶及以上的高阶项，有

$$F_s(Q) = V_{ji}Q_{ij}, \tag{14}$$

式中 V 为二阶系数张量，重复指标表示求和. 将 V_{ij} 重写为

$$V_{ij} = \frac{1}{2}(V_{ij} + V_{ji}) + \frac{1}{2}(V_{ji} - V_{ij}) \equiv V_{ij}^{(S)} + V_{ij}^{(A)}, \tag{15}$$

式中 $V^{(s)}$，$V^{(a)}$ 分别为对称和反对称张量. 将其代入(14)式，有 $F_s(Q) = V_{ji}^{(s)}Q_{ij} + V_{ji}^{(a)}Q_{ij}$. 由于 Q 为零迹对称张量，$V_{ji}^{(a)}Q_{ij} = -V_{ij}^{(a)}Q_{ij} = -V_{ij}^{(a)}Q_{ji}$，得 $V_{ji}^{(a)}Q_{ij} = 0$. 再从(14)式减去 $(V_{11}^{(s)} + V_{22}^{(s)} + V_{33}^{(s)})\delta_{ij}Q_{ij}/3 = 0$，得到

$$F_s(Q) = \left(V_{ij}^{(s)} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\sum_{k=1}^{3}V_{kk}^{(s)}\right)Q_{ij} = v_{ij}Q_{ij}, \tag{16}$$

式中 v_{ij} 为零迹对称系数矩阵，因此有 5 个独立矩阵元. 将 $Q_{ij} = U_{\alpha i}U_{j\beta}Q^{(d)}_{\alpha\beta}$ 代入上式，并考虑到 $F_s(Q)$ 对下列操作：$\gamma\to\gamma+\pi$(即 $\hat{\boldsymbol{a}}\to-\hat{\boldsymbol{a}}$，$\hat{\boldsymbol{b}}\to-\hat{\boldsymbol{b}}$)以及 $\beta\to\pi-\beta$，$\alpha\to\alpha+\pi$，$\gamma\to\pi-\gamma$(即 $\hat{\boldsymbol{a}}\to-\hat{\boldsymbol{a}}$，$\hat{\boldsymbol{c}}\to-\hat{\boldsymbol{c}}$)的不变性，可得系数矩阵 v 的非对角线元素为零. 因此独立矩阵元数目减少为 2. 若将两对角线元素 v_{11}，v_{22} 取为独立矩阵元，则 v_{33} 为 v_{11}，v_{22} 的线性组合 $-v_{11}-v_{22}$. 再将变换矩阵 U 代入(16)式，整理可得到

$$\begin{aligned} F_s(Q) = &-\frac{3}{2}(v_{11}+v_{22})S\mathrm{P}_2(\cos\beta) \\ &-\frac{3}{4}(v_{11}+v_{22})P\sin^2\beta\cos2\gamma \\ &+\frac{3}{4}(v_{11}-v_{22})S\sin^2\beta\cos2\alpha \\ &+\frac{1}{4}(v_{11}-v_{22})P[(\cos^2\beta+1)\cos2\alpha\cos2\gamma \\ &-2\cos\beta\sin2\alpha\sin2\gamma]. \end{aligned} \tag{17}$$

将上式用 $\hat{\boldsymbol{a}}$，$\hat{\boldsymbol{b}}$，$\hat{\boldsymbol{c}}$，$\hat{\boldsymbol{a}}_0$，$\hat{\boldsymbol{b}}_0$，$\hat{\boldsymbol{c}}_0$ 构成的旋转不变量表示，有

$$\begin{aligned} F_s = &\frac{3}{2}v_{11}(S-P) - (v_{22}-v_{11})P(\hat{\boldsymbol{b}}\cdot\hat{\boldsymbol{b}}_0)^2 \\ &+\frac{1}{2}(v_{22}-v_{11})(3S-P)(\hat{\boldsymbol{c}}\cdot\hat{\boldsymbol{b}}_0)^2 \\ &+(v_{22}+2v_{11})P(\hat{\boldsymbol{b}}\cdot\hat{\boldsymbol{c}}_0)^2 \\ &-\frac{1}{2}(v_{22}+2v_{11})(3S-P)(\hat{\boldsymbol{c}}\cdot\hat{\boldsymbol{c}}_0)^2. \end{aligned} \tag{18}$$

上式与(4)式比较，除一与 S，P 有关的常数项外，两种形式等价. 且有

$$\begin{aligned} g_1 &= -(v_{22}-v_{11})P, \\ g_2 &= \frac{1}{2}(v_{22}-v_{11})(3S-P), \\ g_3 &= (v_{22}+2v_{11})P, \\ g_4 &= -\frac{1}{2}(v_{22}+2v_{11})(3S-P). \end{aligned} \tag{19}$$

注意到以上所得的表面能 $F_s(Q)$ 仅有两个独立参量 v_{11}，v_{22}，而(4)式中的表面能有四个独立参量，这与体弹性能情形相似. 在 $F_b(a,b,c)$ 中，若不计对表面能的贡献，共有 12 个独立弹性系数，而在 $F_b(Q)$ 中只有两个独立的弹性系数. 当 $\hat{\boldsymbol{a}}$，$\hat{\boldsymbol{b}}$，$\hat{\boldsymbol{c}}$ 分别与 $\hat{\boldsymbol{a}}_0$，$\hat{\boldsymbol{b}}_0$，$\hat{\boldsymbol{c}}_0$ 完全平行时，$F_s(Q) = -\frac{3}{2}(v_{11}+v_{22})S + \frac{1}{2}(v_{11}-v_{22})P \equiv \alpha S + \beta P$. 当 $\alpha > 0$，$\beta = 0$，在半无界液晶盒中，运用试探解法可得表面附近液晶分子

在温度高于体相变温度时从各向同性相 I 至沿 $\hat{c}_0$ 的单轴向列相 U_c^-（$S<0, P=0$）的相变[9]，进一步加大 α 值，可使系统从单轴向列相 U^- 进入沿 $\hat{c}_0$ 的双轴相 $B_c(S<0, P<0)$. 增加 $|\beta|$ 值，可使系统从双轴相 B_c 进入沿 $\hat{b}_0$ 或 $\hat{a}_0$ 的双轴相（$S\to -1/2, P\to \pm 3S$）. 在有限厚度液晶盒中运用文献[10]中数值计算方法，可得液晶盒中序参量 S, P 沿垂直于表面 z 轴的分布，并得到表面处相变对盒中心处相变的影响. 在第四节中，本文将从液晶分子与表面相互作用的简单模型出发，讨论 α 和 β 的物理意义.

若 $\hat{a}_0, \hat{b}_0, \hat{c}_0$，不与 $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ 重合，则在 $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ 坐标系中，对角系数矩阵 v 将变换为 $v'_{\alpha\beta} = (U^T)_{\alpha i} v_{ij} U_{j\beta}$，其中 U 由(2)式给出. 特殊地，当 $\hat{a}_0$ 与 $\hat{x}$ 重合，$\hat{b}_0$ 和 $\hat{c}_0$ 偏离与 $\hat{y}, \hat{z}$ 轴平行的位置绕 $\hat{x}$ 旋转 ε_x 角（在单轴向列相中，这对应有预倾角锚泊），则

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varepsilon_x & -\sin\varepsilon_x \\ 0 & \sin\varepsilon_x & \cos\varepsilon_x \end{pmatrix}, \tag{20}$$

这时表面能

$$F_s(Q) = v'_{xx}Q'_{xx} + v'_{yy}Q'_{yy} + v'_{zz}Q'_{zz} + 2v'_{yz}Q'_{yz}, \tag{21}$$

式中 $v'_{xx} = v_{11}$，$v'_{yy} = v_{22}\cos 2\varepsilon_x + v_{11}\sin^2\varepsilon_x$，$v'_{zz} = -v_{22}\cos 2\varepsilon_x - v_{11}\cos^2\varepsilon_x$，$v'_{yz} = v'_{zy} = -\frac{1}{2}(2v_{22} + v_{11})\sin 2\varepsilon_x$，$Q'$ 为在 $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ 坐标系中的序参量矩阵. 上述表面能表达式中，虽有三个参量，但仅有两个与表面相互作用的耦合强度有关，第三个由预倾角决定. 这形式与文献[6]中所用的相似.

4. 液晶分子与表面的简单相互作用模型

液晶分子在液晶盒基片上各种形式的锚泊，来源于基片与液晶间复杂的各向异性表面锚泊力[11]. 本文将基片对液晶各种各向异性表面锚泊作用简化为两相互垂直的平均场对液晶的作用. 为此考虑一表面附近的液晶分子，设分子长棒偏向于两相互垂直的优先取向方向，如 $\hat{c}_0$ 和 $\hat{b}_0$ 方向排列，因此表面对液晶分子的相互作用可用两平均场代替，其场强分别为 h_c 和 h_b. 在 h_c, h_b 场中，液晶分子所受到的相互作用能分别为 $V_c = -v_c h_c P_2(\cos\theta_c)$，$V_b = -v_b h_b P_2(\cos\theta_b)$，其中 θ_c, θ_b 分别为分子长轴的单位矢量 $\hat{l}$ 与 $\hat{c}_0$ 和 $\hat{b}_0$ 的夹角，v_c, v_b 为分子与 h_c, h_b 场相互作用的耦合强度. 总能量为两相互作用能的叠加 $V = V_c + V_b$. 当 $v_c>0, v_b=0$ 液晶分子趋向于与 $\hat{c}_0$ 轴平行的方向排列，而当 $v_c=0, v_b>0$，分子趋向于沿 $\hat{b}_0$ 方向排列. 一般地，分子的取向排列取决于两相互作用场间的竞争. 在 $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ 坐标系中，液晶分子长轴的单位矢量 $\hat{l} = \sin\theta\cos\phi\hat{a} + \sin\theta\sin\phi\hat{b} + \cos\theta\hat{c}$，考虑到 $(\hat{a}, \hat{b}, \hat{c})^T = U(\alpha, \beta. \gamma)(\hat{a}_0, \hat{b}_0, \hat{c}_0)^T$，有

$$V_c(\theta, \phi) = -v_c h_c\Big[\frac{3}{2}(\sin\theta\cos\phi U_{13} + \sin\theta\sin\phi U_{23} + \cos\theta U_{33})^2 - \frac{1}{2}\Big], \tag{22}$$

将 $V_c(\theta, \phi)$ 对分子取向 θ, ϕ 求平均，考虑到

$$\langle \sin^2\theta\cos\phi\sin\phi \rangle = \langle l_x l_y \rangle = 0,$$
$$\langle \sin\theta\cos\theta\cos\phi \rangle = \langle l_x l_z \rangle = 0,$$
$$\langle \sin\theta\cos\theta\sin\phi \rangle = \langle l_y l_z \rangle = 0,$$
$$S = \frac{1}{2}\langle 3l_z^2 - 1 \rangle = \langle P_2(\cos\theta) \rangle,$$
$$P = \frac{3}{2}\langle l_x^2 - l_y^2 \rangle = \frac{3}{2}\langle \sin^2\theta\cos 2\phi \rangle,$$

有

$$\begin{aligned} U_c &= \langle V_c(\theta, \phi) \rangle = v_c h_c \frac{1}{2} S(U_{13}^2 + U_{23}^2 - 2U_{33}^2) - \frac{1}{2} v_c h_c P(U_{13}^2 - U_{23}^2) \\ &= -v_c h_c[SP_2(\cos\beta) + \frac{1}{2}P\sin^2\beta\cos 2\gamma]. \end{aligned} \tag{23}$$

同理可得

$$\begin{aligned} U_b = \langle V_b(\theta, \phi) \rangle &= \frac{1}{2} v_b h_b S[P_2(\cos\beta) + \frac{3}{2}\sin^2\beta\cos 2\alpha] \\ &+ \frac{1}{4} v_b h_b P[(\cos^2\beta + 1)\cos 2\alpha\cos 2\gamma - 2\cos\beta\sin 2\alpha\sin 2\gamma], \end{aligned} \tag{24}$$

总表面相互作用能为

$$\begin{aligned} U = U_c + U_b &= -\frac{1}{2}(2v_c h_c - v_b h_b) SP_2(\cos\beta) \\ &- \frac{1}{4}(2v_c h_c - v_b h_b) P\sin^2\beta\cos 2\gamma \\ &+ \frac{3}{4} v_b h_b S\sin^2\beta\cos 2\alpha \\ &+ \frac{1}{4} v_b h_b P[(\cos^2\beta + 1)\cos 2\alpha\cos 2\gamma \\ &- 2\cos\beta\sin 2\alpha\sin 2\gamma]. \end{aligned} \tag{25}$$

与(17)式相比较，可得 $\alpha = -\frac{3}{2}(v_{11} + v_{22}) =$

$-\frac{1}{2}(2v_c h_c - v_b h_b)$，$\beta = \frac{1}{2}(v_{11} - v_{22}) = \frac{1}{2}v_b h_b$. 在 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 分别与 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 完全重合的情形下，当 $2v_c h_c > v_b h_b = 0$（即 $\alpha < 0$，$\beta = 0$）时，系统为沿 $\hat{c}_0$ 轴的单轴相（$S > 0$，$P = 0$）. 在 $2v_c h_c < v_b h_b = 0$（即 $\alpha > 0$，$\beta = 0$），随着 $|v_c h_c|$ 的增加，系统可诱导出双轴相（$S < 0$，$P > 0$ 或 $P > 0$）. 当 $2v_c h_c < v_b h_b$，$v_b h_b \neq 0$（即 $\alpha > 0$，$\beta \neq 0$），随着 $|v_b h_b|$ 的增加，系统可进入沿 $\hat{b}_0$ 或 $\hat{a}_0$ 的双轴相，并趋向于沿 $\hat{b}_0$ 或 $\hat{a}_0$ 的单轴相（$S < 0$，$P \to \pm 3S$）. 由此适当选择 $v_b h_b$ 的正负号，可将沿 $\hat{a}_0$ 的平均场作用亦包含在内. 对于位于两平行板间的液晶，由于上下表面边界条件的不同或加上外场，指向矢和序参数均可发生形变. 其形变位型由体弹性能和表面处 $v_b h_b$，$v_c h_c$ 的相对取值决定.

5. 锚泊系数的可能测量

实验上，为测量表面锚泊系数，必须考虑简单形变，使得只有一个或少数几个弹性系数对实验结果有影响. 为此考虑位于两平行板之间的双轴相液晶，设上下表面处（$z = \pm d$）易取向轴 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 分别与 $\hat{x}$，$\hat{y}$，$\hat{z}$ 平行. 在外磁场 $\boldsymbol{H} = H\hat{x}$ 中，增加磁场强度并使其超过某一阈值时，液晶指向矢可发生 Freedericksz 相变. 其相变的磁场阈值与弹性系数，表面能系数有关. 根据 Saupe 理论，双轴相液晶体弹性能由(1) 式给出. 外场能为 $F_{\mathrm{ex}} = -\frac{1}{2}\sum_i \chi_{ii}(\boldsymbol{H}\cdot\hat{\boldsymbol{i}}_0)^2$，其中 $i = a, b, c$，χ_{aa}，χ_{bb}，χ_{cc} 为在 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 坐标系中磁化率张量的对角线元素. 为明确起见设 $\chi_{aa} < \chi_{bb} < \chi_{cc}$. 由于 Freedericksz 相变为二级相变，因此在相变附近，可采用小角度近似. 这时液晶表面能(12) 式给出. 总能量为 $F = \int (F_b + F_{\mathrm{ex}})\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int F_{\mathrm{s}}\mathrm{d}S$. 利用变分原理，可得指向矢旋转角在小角度近似下所满足的欧拉 – 拉格朗日方程为

$$
\begin{gathered}
K_{bc}\phi_{azz} + \Delta\chi_{cb}H^2\phi_a = 0, \quad K_{bb}\phi_{bzz} = 0,\\
K_{ba}\phi_{czz} - \Delta\chi_{ba}H^2\phi_c = 0,\\
(\pm K_{bc}\phi_{az} + W_a\phi_a)_{z=\pm d} = 0,\\
(\pm K_{bb}\phi_{bz} + W_b\phi_b)_{z=\pm d} = 0,\\
(\pm K_{ba}\phi_{cz} + W_c\phi_c)_{z=\pm d} = 0,
\end{gathered}
\tag{26}
$$

其中脚标 z 表示对 z 的导数. 由于 $\Delta\chi_{ba} > 0$，满足边界条件的 ϕ_c 解只能为零. 同理对 ϕ_b 求解也得到零. 因此只有 ϕ_a 在磁场超过某一阈值时，有非零解. 求解关于 ϕ_a 的方程，可得 Freedericksz 相变磁场阈值所满足的超越方程为

$$
h_{\mathrm{F}}\tan h_{\mathrm{F}} = \frac{W_a d}{K_{bc}},
\tag{27}
$$

式中 $h_{\mathrm{F}} \equiv \sqrt{\Delta\chi_{cb}/K_{bc}}H_{\mathrm{F}}d$，$\Delta\chi_{cb} = \chi_{cc} - \chi_{bb}$. 如果已知弹性系数 K_{bc}，$\Delta\chi_{cb}$，则可通过测量 Freedericksz 相变的磁场阈值 h_{F}，求得锚泊系数 W_a.

类似地，选取 $\hat{a}_0 = -\hat{y}$，$\hat{b}_0 = -\hat{z}$，$\hat{c}_0 = \hat{x}$，$\boldsymbol{H} = H\hat{y}$，可得方程和边界条件为

$$
\begin{gathered}
K_{ba}\phi_{czz} + \Delta\chi_{ba}H^2\phi_c = 0,\\
K_{bb}\phi_{bzz} + \Delta\chi_{ca}H^2\phi_b = 0,\\
(\pm K_{ba}\phi_{cz} + W_c\phi_z)_{z=\pm d} = 0,\\
(\pm K_{bb}\phi_{bz} + W_b\phi_b)_{z=\pm d} = 0,
\end{gathered}
\tag{28}
$$

式中 $\Delta\chi_{ca} \equiv \chi_{cc} - \chi_{aa}$，　$\Delta\chi_{ba} \equiv \chi_{bb} - \chi_{aa}$. 当磁场强度超过一定阈值，指向矢 $\hat{a}$，$\hat{b}$ 或 $\hat{c}$，$\hat{a}$ 可发生绕 $\hat{c}_0$，或者 $\hat{b}_0$ 的 Freedericksz 相变，其磁场阈值所满足的超越方程分别为 $h_{c\mathrm{F}}\tan h_{c\mathrm{F}} = \frac{W_c d}{K_{ba}}$ 和 $h_{b\mathrm{F}}\tan h_{b\mathrm{F}} = \frac{W_b d}{K_{bb}}$，其中 $h_{c\mathrm{F}} = \sqrt{\Delta\chi_{ba}/K_{ba}}H_{\mathrm{F}}d$，$h_{b\mathrm{F}} = \sqrt{\Delta\chi_{ca}/K_{bb}}H_{\mathrm{F}}d$. 究竟发生何种相变，取决于 $h_{c\mathrm{F}}/h_{b\mathrm{F}}$ 的值. 当 $h_{c\mathrm{F}} > h_{b\mathrm{F}}$，则绕 $\hat{b}_0$ 的 Freedericksz 相变在将较低的阈值发生. 如果已知 K_{bb}，通过测量 $h_{b\mathrm{F}}$ 可求出锚泊系数 W_b. 反之则通过测量 $h_{c\mathrm{F}}$ 可求得锚泊系数 W_c.

6. 结　　语

本文从表面能对指向矢旋转不变性的要求出发，构造了双轴向列相液晶与指向矢 $\hat{a}$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 对易取向轴 $\hat{a}_0$，$\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 偏离有关的表面能 $F_{\mathrm{s}}(a, b, c)$，又利用序参量旋转不变量得到了与序参量矩阵有关的表面能 $F_{\mathrm{s}}(Q)$，并得到两种表达式的等价形式. 在 $F_{\mathrm{s}}(a, b, c)$，$F_{\mathrm{s}}(Q)$ 中分别有四个，两个独立参量. 为讨论上述两独立参量的物理意义，本文假设一液晶分子对表面相互作用的简单模型，将液晶分子沿易取向轴 $\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 的双轴性取向看成是受到沿 $\hat{b}_0$，$\hat{c}_0$ 两相互垂直的平均场作用的结果. 实际液晶分子在表面的平均取向取决于平均场场强，与分子的耦合强度及液晶体弹性能. 实验上，为测量表面锚泊系数，必须考虑简单形变，使得只有一个或少数几个弹性系数对实验结果有影响. 为此，本文考虑了三种简

单形变位型，即在外磁场中 $\hat{a}$，$\hat{b}$ 绕 $\hat{c}_0$，$\hat{b}$，$\hat{c}$ 绕 $\hat{a}_0$ 和 $\hat{c}$，$\hat{a}$ 绕 $\hat{b}_0$ 的 Freedericksz 相变．通过测量其 Freedericksz 相变的磁场阈值，有可能求出表面能中与这三个形变有关的锚泊系数 W_a，W_b，W_c．

[1] Saupe A 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 518

[2] Liu H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 932（in Chinese）[刘 红 2000 物理学报 **41** 932]

[3] de Gennes P G and Prost J 1993 *The Physics of Liquid Crystals*（Second Edition）（Oxford：Clarendon Press）

[4] Sheng P 1982 *Phys. Rev.* A **26** 1610

[5] Shiyanovskii S V and Lavrentovich O D 1997 *Reflective Display, Technical Reports of ALCOM Symposium* **IX** 139

[6] Poniewierski A and Samborski A 2000 *Liquid Crystals* **27** 1285

[7] Rose M 1967 *Elementary Theory of Angular Momentum*（New York：Wiley）

[8] Rapini A and Papoular M 1969 *J. Phys.*（Paris）Colloq. **30** C4-54

[9] Liu H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1321（in Chinese）[刘 红 2000 物理学报 **49** 1321]

[10] Wang Q and He S L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 926（in Chinese）[王慷、何赛灵 2001 物理学报 **50** 926]

[11] Lu R B, Xu K X *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2289（in Chinese）[吕瑞波、徐克 等 1999 物理学报 **48** 2289]

Surface energy of the biaxial nematic liquid crystal*

Liu Hong

（*Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing* 210097, *China*）

（Received 25 February 2002；revised manuscript received 13 May 2002）

Abstract

In this paper, two forms of surface energy of the biaxial nematic liquid crystal are derived. One is related to the deviation of surface directors $\hat{a}$, $\hat{b}$ and $\hat{c}$ with respect to the easy axes $\hat{a}_0$, $\hat{b}_0$ and $\hat{c}_0$ in the surface. The other is related to the surface order parameter matrix Q. The relations between the two forms are derived. In the former one, four independent coefficients are involved while in the latter one, only two independent coefficients are involved. In order to inspect the physical meaning of these coefficients, a simple model of molecular interaction between liquid crystal and boundary plate is proposed. In the model, the biaxial orientation of molecules along $\hat{b}_0$ and $\hat{c}_0$ is assumed to arise from two perpendicular mean fields along $\hat{b}_0$, $\hat{c}_0$ competing with each other. In three geometric features of Freedericksz transition where $\hat{a}$ and $\hat{b}$ rotate around $\hat{c}_0$, $\hat{b}$ and $\hat{c}$ around $\hat{a}_0$, $\hat{c}$ and $\hat{a}$ around $\hat{b}_0$ respectively, possible experimental measurements of surface anchoring coefficients W_a, W_b and W_c involved in the distortions are explored.

Keywords：liquid crystal, elastic energy, surface energy

PACC：6130, 6810