

受限液晶系统的理论新进展

梁琴 陈征宇

Recent theoretical development in confined liquid-crystal polymers

Liang Qin Jeff Z. Y. Chen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 174201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.174201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.174201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

大变焦范围电调谐液晶变焦透镜的研究

Liquid crystal lens with large-range electrically controllable variable focal length

物理学报.2015, 64(18): 184212 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184212>

基于液晶和DSP的强光局部选通智能网络摄像系统研究

Study on the partial gating smart network camera for controlling strong light intensity based on DSP and liquid crystal

物理学报.2013, 62(21): 214210 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.214210>

楔形盒染料掺杂胆甾相液晶激光器研究

Investigation of the laser action in a dye-doped cholesteric liquid crystal wedge cell

物理学报.2013, 62(4): 044219 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.044219>

四光束干涉单次曝光构造含平面缺陷三维周期性微纳结构

Fabricating three-dimensional periodic micro-structure with planar defects via a single exposure

物理学报.2012, 61(17): 174211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.174211>

## 专题: 软物质研究进展

编者按 在物理学研究的早期历史上, 很多享誉世界的大科学家如爱因斯坦、朗缪尔、弗洛里等, 都对软物质物理的发展做出过开创性贡献. 自 de Gennes 1991 年正式提出“软物质”概念以来, 软物质物理学发展更为迅猛, 不仅极大地丰富了物理学的研究对象, 还对物理学基础研究, 尤其是与复杂体系、非平衡现象(如生命现象)密切相关的物理学提出了重大挑战. 作为物理学与数学、化学、生物学、工程等学科的重要交叉点, 软物质物理的研究无疑对推动多学科的交集协同发展有着极其重要的作用.

2005 年, 著名学术期刊《Science》在创刊 125 周年之际提出了 125 个世界性科学前沿问题, 其中 13 个直接与软物质交叉学科有关. 其中包括“自组织的发展程度”更是被列入前 25 个最重要的世界性课题中的第 18 位, “玻璃化转变和玻璃的本质”也被认为是最具有挑战性的基础物理问题以及当今凝聚态物理的一个重大研究前沿. 2007 年, 美国物理学会凝聚态物理委员会 (CMMP 2010 Committee) 发布报告《凝聚态与材料物理: 我们身边的科学》, 列出未来十年物理学面临的六个重大课题, 其中四个直接与软物质和生命系统相关. 2013 年, 以 John Hemminger 教授为首的委员会在给能源部的一份报告中写到: “对物质宏观行为至关重要的功能的结构叠加, 往往不是起源于原子或纳米量级, 而是发生在介观尺度……我们已准备好揭开并控制介观尺度功能的复杂性.” 在这个尺度上, 经典的微观科学(连续)与现代的纳观科学(量子)产生了碰撞, 这将对未来几十年的研究产生深远影响, 而软物质的结构特征正好体现在该尺度上.

由于迷人的物理性质, 以及巨大的实用价值、社会需求, 软物质研究已经成为当代物理学乃至整个物质科学的重要组成部分, 其基础性、复杂性、新奇性将为物质科学的发展注入源源不断的活力. 软物质研究对材料、能源、环境、医药健康等人类面对的重大问题也有着深远的影响, 对我国的国计民生具有重大的战略价值.

本刊组织的“软物质研究进展”专题, 在第 17 期和 18 期分两部分就软物质研究中的发展现状和最新的研究成果进行总结与回顾. 从软物质中的理性连续介质、生物膜泡的理论研究, 到胶体及颗粒多相材料; 从高分子物理相关研究, 到超分子凝胶与介观结构的结构与性能的关系; 从“纳米原子”到“巨型分子”、干活性物质的动力学理论, 到受限液晶系统的理论新进展, 都做了深入浅出的总结与分析. 在低维材料与相关性能方面, 本专题包括了准一维、二维受限空间到生物以及材料表面、蛋白纤维的组装动力学、管腔结构软组织的三维形貌失稳、水的奇异性质与液-液相变、微观尺度下的水、仿生多尺度超浸润界面材料等体系. 在相关实验技术方面, 本专题着重介绍了仿生微流控的发展与应用、场诱导智能软物质材料研究进展、高分子薄膜表征技术、弹性蛋白力学特性的单分子力谱研究、单分子操控技术以及摄像显微技术在实验软物质物理中的应用. 生物物理与生物医学是软物质物理研究的重要分支, 为此, 本专题涵盖了 DNA 及 DNA 分子计算、细菌运动中的物理生物学、癌细胞信号网络动力学研究、蛋白质结构预测、癌细胞体外实验模型及成型技术现状和展望等.

鉴于软物质研究的交叉学科的特点与体系的多样性与复杂性, 本专题只能对该领域一些重点方向的最新进展进行介绍, 帮助读者了解该领域的特点与概貌, 以期抛砖引玉, 为推动对软物质研究的进一步深入尽微薄之力.

(客座编辑: 中国科学院理论物理所研究所 欧阳钟灿;

新加坡国立大学物理系, 厦门大学物理科学与技术学院 刘向阳)

专题: 软物质研究进展

## 受限液晶系统的理论新进展\*

梁琴<sup>1)†</sup> 陈征宇<sup>2)</sup>

1)(湘潭大学数学与计算科学学院, 湘潭 411105)

2)(滑铁卢大学天体物理学院, 滑铁卢 N2L 3G1, 加拿大)

(2016年6月3日收到; 2016年7月7日收到修改稿)

受限液晶体系是软物质领域里一类基本的问题, 理论方法是研究该问题的一种重要的手段. 本综述简要回顾了液晶体系理论的发展历程, 介绍了 Onsager 模型、Maier-Saupe 模型、Landau-de Gennes 展开、Frank 弹性模型和高分子液晶的自洽场模. 近几十年, 使用这些理论模型, 辅以适合的边界条件, 已有大量的针对受限液晶体系的理论研究. 本文重点介绍了受限体系最近 20—30 年的主要进展, 包括狭缝中液晶体系的实验与理论进展、限制在二维平面中封闭曲线内液晶体系的指向行为、限制在三维球面上刚性分子的缺陷结构的研究进展, 在此基础上指出了学科中尚未解决的前沿问题及与实际应用有关的重大问题.

关键词: 液晶, 受限体系, Onsager 模型, 自洽场

PACS: 42.70.Df, 61.25.H-, 61.30.Pq

DOI: 10.7498/aps.65.174201

## 1 引言

液晶是软物质的一种, 是介于液体和晶体的一种中间态, 其特殊的能形成液晶相的物理性质使其在当今的科技产品中发挥了极大作用, 例如, 现在广泛使用的液晶显示器便是利用液晶在电场下指向的 Fréedericksz 转变而设计的. 那么, 什么是液晶相呢? 我们可以在宏观上用一个小实验来展示液晶的一些相行为. 想象你手中有大量的铅笔(大多数的液晶分子都是带有一定刚性的长分子)和一个空盒子, 每根铅笔好比一条超大的刚性分子, 而空盒子则是这些刚性分子所处的物理空间. 首先, 将少量铅笔放入空盒中, 前后左右摇动几次(摇动的动作相当于给液晶体系一些额外的热能). 可以观察到, 当铅笔数目较少(或者铅笔数密度较小)时, 盒中铅笔无论位置还是指向都是杂乱无章的(无序的, 见图 1(a)); 往盒子里继续加入铅笔直到盒中铅笔开始彼此接触(中等密度), 并保持对盒子的轻微

摇晃, 我们发现, 当密度超过一定值时, 虽然盒中铅笔的位置仍然有些混乱, 但铅笔的指向开始有了大致一致的方向(即位置无序, 指向有序). 一方面, 由于位置的无序性是气体和液体的一种内在特征, 在上述体系中, 当铅笔的密度处于中等时, 铅笔的位置无序性让当前体系有液体的特征; 另一方面, 分子的有序性(比如, 位置有序)是晶体的特征, 在当前实验体系中, 又出现了指向的有序性, 某种程度上又具有固体的特征. 所以, 总的来说, 该实验体系是介于液体和晶体之间的一种新状态, 称之为“向列液晶态”(图 1(b)). 事实上, 在生命体系中存在着大量的液晶态物质, 例如, 很多蛋白质和细胞膜就是液晶, 其他的液晶的典型例子还有肥皂水、洗涤剂, 以及烟草花叶病病毒等.

一般地, 人们根据液晶产生的条件将液晶分成热致液晶、溶致液晶和金属溶致液晶. 热致液晶和溶致液晶都是由有机分子构成, 热致液晶是通过改变温度形成液晶相, 而溶致液晶则是通过温度和溶

\* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11301444)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20134301120001)和加拿大自然科学与工程委员会资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liangqin1997@xtu.edu.cn

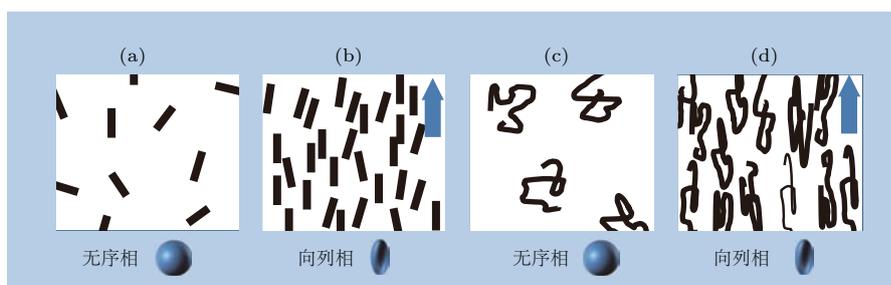


图1 示意图 钢棒分子的 (a) 指向无序态和 (b) 指向有序态; 半刚性分子的 (c) 指向无序态和 (d) 指向有序态; 每个结构下面的小图为其指向分布密度函数

Fig. 1. Illustrations for (a) orientationally isotropic state and (b) orientationally ordered state in rods, as well as (c) orientationally isotropic state and (d) orientationally ordered state in wormlike polymers. The orientational distribution function is shown at the bottom of every illustration.

剂中液晶分子的浓度的变化形成液晶相. 金属溶致液晶由有机和无机分子构成, 其液晶态相变不仅依赖于温度和浓度, 同时也依赖于其有机-无机的组份比.

从前面的介绍可以看出, 只要是分子形成指向有序的结构, 我们都称其为液晶相, 因此, 只要是各向异性的粒子, 都有可能形成液晶相. 值得注意的是, 现实世界中的高分子, 绝大多数都是带有一定刚性的分子, 从而也可能自组装成液晶相, 所以, 液晶相是一类普遍存在的结构. 另外, 当液晶被限制在某个特定的区域内时, 边界的存在可能对体系的结构产生重大影响, 我们称这样的体系为受限液晶体系. 受限液晶体系在自然界中广泛存在, 比如囊泡<sup>[1]</sup>、球形病毒<sup>[2-4]</sup>等, 人们还会刻意利用受限体系的特殊性质来构造新型材料, 比如限制在球面上的液晶体系能形成带有缺陷的有序结构, 这样的球状胶粒可以作为界观尺度上的“分子”, 用来构造新型材料<sup>[5-7]</sup>. 另外, 液晶溶液在边界附近的浸润效应能导致液晶在管道内的虹吸现象, 从而实验中会使用纳米级管道来提取DNA<sup>[8-10]</sup>或者病原体<sup>[11]</sup>. 总而言之, 受限液晶体系普遍存在, 又与实际应用息息相关, 针对这一领域的理论研究显得极为重要.

受限液晶体系作为一种“表面-体积比”较大的液晶体系, 相比非受限体系, 其液晶分子会形成特殊的指向分布, 对外场的变化也更为敏感, 这些性质使其成为光电应用(液晶显示)中不可或缺的主体材料<sup>[12]</sup>. Crawford和Zumer<sup>[13]</sup>的著作中对于早期关于受限体系的实验及理论结果进行了汇总, 重点讲述了聚合物分散液晶对应的工作, 如下列举其中一些重要的结果.

二三十年前, 对于受限液晶体系的大量理论研究基本上都是基于Frank弹性模型展开的. 该模型对应的能量如(2)式所示. 在1969年, Dubois-Violette和Parodi<sup>[14]</sup>就利用Frank弹性模型研究了液晶胶粒中(球形受限区域)的分子指向分布, 并计算了双极胶粒和径向对称胶粒在外电场的作用下的指向分布变化. 他们的理论结果也在同期的实验中<sup>[15]</sup>得到验证. 1972年, Berreman<sup>[16,17]</sup>首次使用弹性模型来研究液晶在沟槽表面的锚泊能, 即当液晶与带沟槽的板接触时, 沟槽的方向对液晶在沟槽表面的指向的影响, Berreman假设液晶的指向只在与板垂直的方向上有变化. 其后, Fukuda等<sup>[18]</sup>去掉此假设, 考虑方位角的扭曲, 得到新的沟槽表面锚泊能表达式. 锚泊能最简单的应用便是使用沟槽对液晶的指向进行引导.

20世纪70年代, 针对柱形区域内液晶分子的指向分布, Cladis和Kleman<sup>[19]</sup>使用弹性模型和垂直边界条件, 研究了封闭的有限长圆柱内液晶分子的指向分布. 他们得到一种新的含有点缺陷的结构, 该结构比早期预测带有线缺陷的“截面内放射”结构能量更低, 此类点缺陷在随后的工作中得到更详细的研究<sup>[20-22]</sup>.

1974年, Candau等<sup>[23]</sup>首次通过实验检测了手性液晶胶粒中分子的指向分布, 并分析了其在磁场作用下的光学模式的变化, Press和Arrott<sup>[24]</sup>针对该体系利用弹性理论解释了实验中的现象. 随后, 圆柱内手性分子的指向分布的实验也相继展开<sup>[25-27]</sup>.

20世纪80年代初, 针对液晶受限体系, 出现了一些更为基本的理论分析. 1983年, Volovik和Lavrentovich<sup>[28]</sup>着手于缺陷本身, 从理论和实验上

研究了随着边界条件的改变, 边界附近缺陷(奇点)的产生、消亡以及变化的过程.

1991年, Kralj等<sup>[29]</sup>利用Landau-de Gennes自由能计算了球形区域内液晶的指向, 球外为高分子聚合物, 通过高分子聚合物与液晶分子的相互作用力来控制边界条件, 研究了相互作用力、球半径及温度与液晶有序结构之间的关系. 同期, 也有对圆柱内液晶分子的理论或实验的更详尽的工作<sup>[30-33]</sup>, 理论工作主要基于Landau-de Gennes或Frank模型. Allender等<sup>[32]</sup>通过实验测量了圆柱内Frank模型的表面弹性常数的大小.

## 2 液晶理论模型的发展

液晶理论模型主要包含两类: 唯象模型和基于分子的模型, 唯象模型以Oseen-Frank自由能模型和Landau-de Gennes模型为代表, 基于分子的模型以Onsager模型、Maier-Saupe模型以及各自对应的自洽场模型为代表. 唯象模型的能量形式比较简单, 计算量小, 但其参数的物理意义不明确, 难以和实验结果直接比较; 基于分子的模型形式相对复杂, 计算量大, 但模型中的参数和变量都有明确的物理意义, 方便和实验结果进行对比. 这里我们简单介绍这几种模型, 并利用Onsager模型来大致阐述液晶相形成的原因. 在此之前, 我们先引入一些与液晶相关的知识, 包括液晶相、液晶的单双轴性和指向序参量.

### 2.1 液晶基础知识

#### 2.1.1 指向序参量

在向列相中, 液晶展现出全局的指向有序性, 虽然大多数分子的指向仍有一定程度的扰动, 但从整体看来, 它们都大致指向一个公共的方向(如图1(b)蓝色箭头所示), 一般将 $\mathbf{n}$ 称为指向矢. 从前面的描述我们知道, 指向是否有序决定了是否形成了液晶相, 因此必须引入一些量化的指标(序参量)来度量指向的有序性, 最常用的序参量是其指向的二阶对称迹零张量(矩阵), 对于单轴液晶向列相, 用一个标量序参量就可以刻画指向的有序性<sup>[16]</sup>, 该序参量可以定义为与指向有关的二次勒让德(Legendre)多项式的平均值:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle, \quad (1)$$

其中 $\theta$ 是液晶分子主轴与局部指向矢 $\mathbf{n}$ 之间的夹角, 尖括号则表示关于所有分子求平均. 这样定义的序参量能很方便地度量液晶的指向的有序性. 例如, 对于完全无序分布的样本,  $S = 0$ ; 而对于一个全部朝一个方向完美排列的样本,  $S = 1$ . 当物理参数(温度或密度)变化的时候, 序参量 $S$ 的变化也能很好地反映液晶状态的变化.

#### 2.1.2 相(结构)

相特指物质的某种特定的物理结构, 通常也称为物质的微观结构, 比如水有固态、液态和气态. 本文中研究的液晶体系形成的相指具有某种空间密度分布和指向密度分布的微观结构. 对于硬棒分子体系, 常见的相有无序相、向列相、近晶相等. 数学上, 这些结构可以用分子的密度(空间和指向)分布 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ (这里 $\mathbf{r}, \mathbf{u}$ 分别是位置和指向)来区分, 也可以通过特定定义的序参量来区分, 如下我们给出这几种相的特点.

1) 无序相(isotropic): 无序相是空间位置和指向都无序(服从均匀分布)的结构. 热致液晶在高温或者溶致液晶在低密度时容易形成无序相.

2) 向列相(nematic): 向列相是指空间位置无序、指向有序(所有分子的指向接近平行)的结构.

3) 近晶相(smectic): 近晶相是空间和指向都有序的一种微观结构. 与晶体类似, 近晶相的空间排列有序, 故而称为近晶相, 该相是由液晶棒状分子聚集一起, 形成一层一层的周期结构, 层与层之间有一定间隙, 每一层分子的长轴方向相互平行.

#### 2.1.3 单轴、双轴液晶

液晶的单轴或双轴性特指液晶指向分布的一些性质. 假设在空间某一点处, 设液晶分子最可能的指向(概率最大的方向)为 $\mathbf{n}$ , 则若其指向概率分布围绕 $\mathbf{n}$ 有圆对称性, 则称这样的液晶分布为单轴分布, 否则则为双轴, 所谓圆对称性可以理解分子指向某方向 $\mathbf{u}$ 的概率只与 $\mathbf{n}, \mathbf{u}$ 的夹角有关.

### 2.2 Onsager模型

近期, 从理论上理解不同分子在不同环境下所构成的液晶相的特性在软凝聚态物理领域是一个热门的研究课题. 对于刚性分子体系, 最基础的理论可以追溯到1949年L. Onsager的一篇文章<sup>[35]</sup>, 该文章可称得上是人类理解液晶相变的里程碑. 我们通过两条刚性分子之间的相互作用力来展示

Onsager 的思想. 读者可以拿两只铅笔, 每只手握住每根铅笔的中点跟着我们做实验(见图 2). 假设铅笔的直径和长度分别是  $d$  和  $L$ , 固定一支铅笔移动另一支, 并保持两支铅笔的主轴成角度  $\gamma$ . 可以观察到, 移动铅笔的中心不能进入的空间(排除体积)是一个厚度为  $2d$  的柱体, 该柱体的底面是一个边长为  $L$ , 内角为  $\gamma$  的菱形, 这里我们忽略两个端点的细节对排除体积做的微小的贡献. 这样, 排除体积能写成  $2dL^2 \sin \gamma + O(d^2L)$ , 此处我们暂不关注端点的细节, 所以扔掉后面的端点项  $O(d^2L)$ . 这也主要是因为绝大多数的铅笔都是  $d \ll L$  的长细棒, 第一项远大于端点项. 这样, 从堆积的角度来看, 当硬棒分子开始彼此接触的时候, 角度  $\gamma$  越小甚至平行的排列其排除体积越小, 这使得我们能在固定的空间里放入更多的分子, 所以当分子密度增加时, 分子之间更倾向于形成小角度的布局.

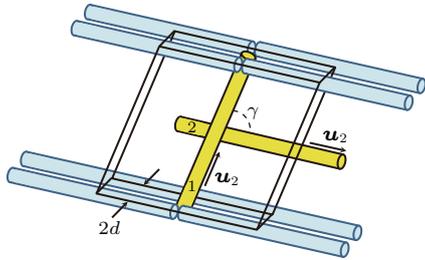


图 2 排除体积相互作用力示意图 其中标号为 1, 2 的两条分子所成夹角为  $\gamma$ , 固定分子 1 然后保持夹角移动分子 2, 可见, 为了保证分子 2 不与分子 1 发生重叠, 分子 2 的中心不能进入图中黑色长方体所示的区域

Fig. 2. Illustration demonstrating the excluded-volume interaction between two rods, labeled 1 and 2, with fixed relative angle. Assume that rod 1 is fixed and allow rod 2 to move in space. The center of rod 2 traces out a parallelepiped represented by the solid black lines.

那么, 为什么硬棒分子体系不会总是展现出近平行排列的微观结构呢? 这就要转到物理中的另一个重要概念——熵, 熵是自然界中对于无序性的一种度量. 在孤立体系, 例如, 不受外在影响的封闭空间中的分子体系里, 物质一般保持无序态即熵最大的形态. 这也是热力学中的一个基本假设, 即熵最大化原理. 在本文考虑的液晶体系里, 除了位置的无序性, 熵最大化原理也使得硬棒分子的相对指向也要尽量地无序化. 因此, 如果没有类似 Onsager 的排体积作用力, 硬棒分子体系的指向分布也会总倾向于无序.

综上所述, 在液晶体系中会出现两种势力的竞争: 一方面, 排体积势驱使分子全部指向同一个方

向; 而另一方面, 熵最大化原理又使得分子的指向尽可能地无序. 两者竞争的结果是: 当密度较小时, 每条分子都能有足够的空间, 彼此接触较少, 因而熵的作用明显, 因此分子不论在位置还是指向上都是无序的; 当分子密度慢慢增加到中等密度时, 排体积势开始显现其重要性, 相比指向的完全无序, 分子有个大致指向的结构能使分子更有效地排列以节约空间. 可以说, 当分子密度增加时, Onsager 排体积势驱使体系出现了一个从无序相到向列相的相变.

值得注意的是, 排斥体积  $2dL^2 \sin \gamma$  的角度依赖性正是我们理解液晶相的关键所在. 作为对比, 两个球状分子之间也有排斥体积, 但是该排斥体积与角度无关, 这也解释了人们为什么不太可能在小分子体系里发现液晶相. 其实, 不单是长的硬棒分子的排斥体积与指向有关, 其他形状的粒子或分子, 比如红细胞, 可以看成是碟状分子, 它们的排体积势也与指向有关, 因而在其高密度溶液中也能形成向列液晶相.

### 2.3 Maier-Saupe 平均场理论发展

不同于 Onsager 理论, Maier-Saupe 理论认为分子之间的范德瓦尔斯作用才是液晶相形成的基础, 而且范德瓦尔斯作用力与分子的相对取向有关, 这种各向异性的吸引力使得相邻分子的平行排列更稳定. 其后, 他们又将这种吸引力做平均得到对应的自洽平均场理论, 该理论预测的热致液晶的无序向列相变结果与实验相符合<sup>[36]</sup>. 其能量涉及方程(1)所定义的  $S$ , 相比 Onsager 理论, Maier-Suape 理论更适用于小分子液晶.

### 2.4 McMillan 模型

在 Maier-Saupe 的原始模型中, 仅考虑了分子指向的分布, 因此只能研究指向的有序性, 即只能研究向列相. McMillan 模型<sup>[34]</sup>在此基础上在能量中加入和空间有关的部分, 用来研究近晶相 smectic-A, 简单来说, McMillan 模型中, 中心在  $z$ , 指向为  $\theta$  (与概率最大指向  $\mathbf{n}$  的夹角) 的单个分子所受的势能为

$$V_1(z, \cos \theta) = -V_0[\eta + \sigma \alpha \cos(2\pi z/d)] \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right),$$

其中  $V_0$ ,  $\alpha$ ,  $d$  为与系统有关的常数; 而  $\eta$ ,  $\sigma$  则是通过自洽待定的常数. 上式中最后一项即 Maier-Saupe 模型使用的势函数.

## 2.5 Landau-de Gennes 展开

Landau 理论是统计物理中研究传统相变的常用理论, 该理论把系统的自由能密度在相变点附近展开成序参数及空间微分的幂级数. Pierre Gilles de Gennes 首次将 Landau 理论运用到液晶的相变研究中, 给出了一种关于液晶的序参量的展开公式 (Landau-de Gennes theory<sup>[16]</sup>), Pierre Gilles de Gennes 本人也因为相关工作获得了 1991 年的诺贝尔物理学奖.

## 2.6 Frank 弹性模型

Frank 弹性模型 (或者称为向量场模型) 将整个液晶所构成的材料看成是连续的有弹性的介质, 忽略了所有分子的细节, 简而通过一个与空间  $\mathbf{r}$  有关的指向矢函数  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  的导数来表示该液晶介质的形变. Frank 弹性模型的自由能公式包含了各向异性介质中的三种弹性形变: 1) 展曲形变, 即沿着与指向垂直的方向出现弯曲的形变; 2) 扭曲形变, 即相邻分子不是平行排列, 而是被迫相交成一定夹角; 3) 弯曲形变, 沿着分子的指向逐步弯曲的形变. 这三种形变都会导致能量惩罚<sup>[16]</sup>.

$$F_b = \frac{1}{3} \int d\mathbf{r} (K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2), \quad (2)$$

其中三项分别对应展曲、扭曲和弯曲形变的能量;  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  为对应的弹性常数. 当体系涉及表面时, 必须引入与表面相关的表面能:

$$F_s = K_s \int d\mathbf{S} \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}).$$

而在边界的特殊性上也会引入特殊的要求, 比如指向与表面相切等. 此外, 在电场或磁场中, 由于电场或磁场的存在, 在模型中必须加入新的能量, 此处不详述.

## 2.7 液晶聚合物自洽场模型

自洽场理论 (SCFT) 是一种平均场近似, 首次在 1960 年由 Edwards<sup>[37]</sup> 提出, 其本质思想是将高

分子之间的多体相互作用力转化为外场的作用力. 该理论最初被应用在柔性高分子聚合物 (均聚物、共聚物等) 体系中, 目前已经取得了巨大成功<sup>[38-40]</sup>. 基于原始的 Onsager 理论, Khokhlov 和 Semenov 首次将自洽场理论应用到液晶中, 提出了高分子聚合物的液晶理论, 并用其分析了半柔性分子的“无序-向列”相变<sup>[41,42]</sup>. 其后, 为了更精确地研究高分子聚合物的液晶相变行为, 在自洽场的基本框架下, 科研工作者们在二维和三维体系中以标准蠕虫链 (半刚性分子模型) 为分子链模型进行了一系列的数值模拟<sup>[43-47]</sup>.

## 3 最近二三十年的研究进展

以 Frank 自由能模型和 Landau-de Gennes 模型为代表的唯象模型和以 Onsager 和 Maier-Saupe 及其相应的自洽场理论为代表的分子尺度的模型早在三十年前就已经被提出, 但限于当时计算机的计算性能, 主要的研究围绕在理论上的定性分析或对简单问题的求解上, 无法求解真实的物理体系, 因此, 这些理论的指导作用并没有得到很好的挖掘. 近几十年, 随着计算机技术的高速发展和对应算法的提出, 人们逐渐可以精确求解实际三维问题所对应的分子级别的模型; 与此同时, 随着实验技术的发展, 人们可以在实验中通过各种方法观测高分子形成的界面结构. 因此, 理论所得结果与实验中的现象能进行很好的比较, 彼此相互促进, 成为液晶体系研究中不可缺少的手段.

前面提到, 受限液晶体系是在实际生活或生产以及生命中常见的体系, 已有不少工作对其进行理论和实验上的研究, 下面我们详述在该领域内研究进展得比较好的几个热门问题: 1) 限制在狭缝体系中的液晶; 2) 限制在二维有界平面中的液晶体系; 3) 限制在球面上的液晶体系.

### 3.1 液晶的表面浸润现象

表面浸润现象是指当液体与固体接触时, 液体的附着层将沿固体表面延伸的一种现象, 该现象的产生与液体和固体的性质有关. 浸润问题的研究在生产中有广泛的应用, 如浮游选矿法就是用浸润现象来选矿的.

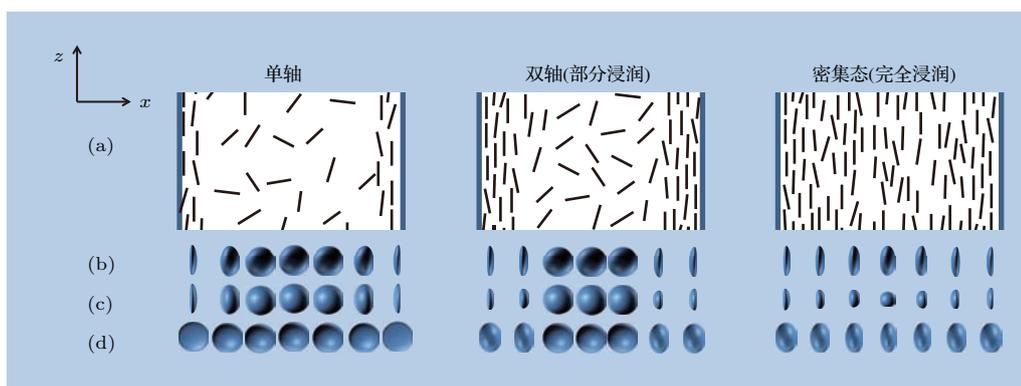


图3 表面浸润示意图, 该图是以 Onsager 作用力为相互作用力, 使用蠕虫链的自洽场模型计算得到的结果 (a) 为三种结构的示意图; (b), (c), (d) 分别为沿  $y$  轴,  $z$  轴和  $x$  轴观察指向分布函数所得的视图; 综合上述图可见, 单轴相的表面及内部, 分子的指向分布都关于  $x$  轴对称; 双轴结构中, 两个表面附近, 分子的指向沿着  $z$  轴方向形成了向列结构, 而内部仍为无序结构; 加大密度到凝聚态时, 狭缝的内部也形成了向列相

Fig. 3. Illustrations of surface wetting transition predicted from SCFT of wormlike polymers interacting with each other by the Onsager interaction. In plot (a), we illustrate the uniaxial state where the orientational distribution is symmetric about the  $x$ -axis, the biaxial state where the two surface layers display nematic ordering along the  $z$ -axis but the middle portion still stays at an isotropic state, and the condensed phase where the middle portion forms a nematic state with a nematic director in  $z$ , similar to a bulk nematic phase. In plots (b), (c), and (d), the distribution function is projected in three different perspectives, seen from the  $y$ -axis,  $z$ -axis, and  $x$ -axis.

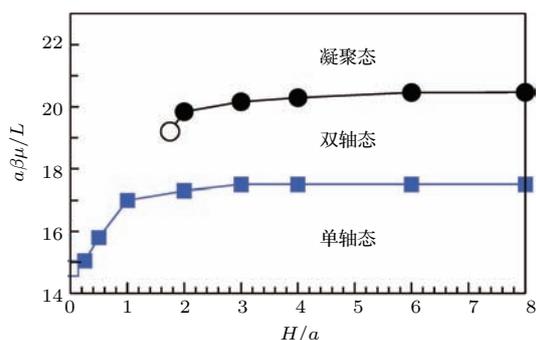


图4 狭缝中液晶体系相图 其中  $H$  为狭缝宽度,  $a$  为分子的库恩统计长度,  $\alpha\beta\mu/L$  为约化的化学势; 实心标记为文献 [57, 58] 中自洽场方法得到的数值结果, 实线为一阶相变边界, 空心标记表示临界点(本图源于文献 [58])

Fig. 4. Phase diagram for wormlike chains confined between walls separated by distance  $H$ , in terms of the reduced chemical potential  $\alpha\beta\mu/L$ . Filled symbols represent the numerical solutions to SCFT reported in [57, 58], based on which solid curves (first-order phase boundaries) are projected. Open symbols represent critical points. The figure is reproduced from Ref. [58].

当液晶溶液被限制在两块夹板中间或一侧时, 由于液晶分子的各向异性, 会产生表面浸润. 图3展示了宽度为  $H$  的狭缝中液晶溶液浓度增加时, 部分浸润和全局浸润现象的产生. 具体来讲, 当浓度远低于无序向列相变点时, 整个体系处于无序状态, 对于在边界壁上没有特殊锚定要求的溶致液晶来说, 此时分子的指向分布关于墙壁的法向是旋转对称的(单轴体系), 而在边界附近, 会形成一

层指向有序的分子薄层(分子倾向于与界面平行分布), 我们称之为边界层. 对于刚性棒分子, 该边界层的厚度大概是分子长度  $L$  的几倍, 而对于半刚性分子, 其厚度约为分子持续长度  $a$  的若干倍. 当分子密度增加时, 一方面, 边界层的厚度增加, 另一方面, 边界层内部开始出现类-向列结构, 即大多数分子指向与壁平行的一个特定方向(在图3中, 我们设其为  $z$  方向), 这时, 指向关于  $x$  轴的旋转对称性被破坏, 形成双轴结构, 而整个体系的中间部分仍为无序相. 当增加密度到溶液的无序-向列相变点时, 夹板中间的体系呈现全局的指向有序的向列相. 在快达到相变点之前, 边界层厚度会迅速增加, 直到变成全局浸润状态.

上面描述的以化学势作为控制参数的受限溶致液晶 [48] 的边界层转变现象, 最开始是在热致型液晶中被研究. 利用热致液晶的 Landau-de Gennes 理论, 文献 [49—52] 认为, 在一边受限(单面墙)的情况下, 体系能够出现多种不同的界面层现象, 这些界面的分子指向和浸润情况取决于边界的锚定情况. 实际上, 这种边界层效应以及与之相关的指向有序性在液晶溶液中非常普遍, 其后的科研工作者在不同的体系中利用不同的理论方法, 逐步完善了对液晶边界层现象的理解. 比如, 利用自洽场模型, Chen 和 Cui [53] 发现边界层现象和相关相变在溶致型蠕虫链高分子溶液中也存在; 直接使用 Onsager 刚性棒(蠕虫链的刚性趋于无穷大的一

种极限情况)模型, Shundyak 和 van Roij [54] 得出, 当刚性棒与软墙(硬墙上覆盖一层很薄的软分子)接触时, 也能产生浸润现象或不浸润现象, 这些现象的产生与软分子对液晶分子的排斥或相吸有关; 其次, 利用 Mayer-Saupe 的方法, Emelyanenk 等 [55] 近期也研究了液晶的边界层行为, 研究结果和实验结果相符合. 除了这些使用平均场理论的计算, 使用刚性棒的蒙特卡罗模拟的方法, Dijkstra 等 [56] 也证实了这种浸润现象的存在以及由此导致的毛细现象的产生.

对于液晶溶液的浸润现象, 大多数的工作都是基于刚性棒展开的. 当考虑半刚性的蠕虫链时, 由于刚性的可调性, 浸润现象变得更加丰富. Chen 等 [57,58] 基于 Onsager 相互作用力, 用蠕虫链的自洽场模型对半刚性高分子的界面层效应进行了模拟. 他们的研究发现, 当壁宽  $H$  与分子持续长度  $a$  的比值  $H/a$  较小时, 系统可能会出现三种不同的指向有序结构(单轴、双轴和凝聚态). 一种结构到另一种结构的相变大多数情况下是一级相变. 图 4 为他们的模拟所得到的相图, 可注意到, 每条相与相的分界线的左端点都用空心记号标志出来, 比如, 双轴-凝聚态分界线的左端点为空心圆, 表示该点左端的区域为连续变化的区域, 不能分辨是何种结构.

近期的针对狭缝中的半刚性分子的蒙特卡罗模拟 [59-61] 也同样预测了这些边界层结构以及结构之间的转变. Ivanov 等在文献 [60] 中给出的相图与图 4 基本一致, 最主要的区别是, 在 Ivanov 等的模拟结果中, 单轴双轴的相变为连续相变, 而在 Chen 等的模拟中, 该相变主要是一级相变.

当我们将图 3 的结果与 van Roij 等 [62,63] 的刚性棒结果比较时, 也能发现类似的关于单轴-双轴相变的区别. van Roij 等工作所用的模型为 Zwanzig 模型 [64] 的一种推广. 他们的相图与图 3 有很多相似之处, 但在他们的结果中, 单轴-双轴相变是二级相变并且该相变与  $H/a$  的比值无关 [65-67].

### 3.2 二维平面受限液晶体系

如果在上述狭缝体系的上下两端再加上两块板形成一个二维封闭体系时, 液晶溶液除了在边界附近形成边界层以外, 在体系内部还会形成另外的一些有趣的结构(可见图 4 和图 5). 这就是本节将要讨论的二维平面的受限液晶体系, 当然, 这里的

受限区域可以是任何连通的二维区域, 比如正方形、长方形、圆等.

实验中, 这样的受限体系的相行为可以通过设计更宏观的“液晶分子”, 构造易观测的体系来研究. 液晶分子可以认为是长棒型物体, 人们用比分子大很多的长棒型粒子就可以模拟二维平面里的受限液晶体系, 比如很多铅笔平铺放到一个大盒子中, 或者培养皿中平放很多小钢针, 这些都是肉眼可观测的体系. 比如, 研究人员在实验室中将细金属丝 [68,69] 或肌动蛋白纤维 [70] 放入容器中, 通过改变金属丝的长度和密度, 从而研究该受限体系的相行为. 在方形区域, 也有研究组 [71] 通过交叉偏振成像技术对真正分子尺度的液晶溶液进行观测, 也检测到多种指向有序的结构.

理论上, 这样二维的受限体系的研究也不少. 比如, 在文献 [72, 73] 中, 蒙特卡罗模拟和密度泛函理论被运用到边界为圆的二维受限液晶体系中, 他们都采用了指向自由的边界条件. Galanis 等 [69] 的计算使用了唯象的 Frank 弹性模型 [74], 其中引入了一种边界锚定的能量, 该能量使得分子在边界附近更趋向于平行边界排列. 文献 [75] 同样使用了类似的边界锚定能, 只是他们使用的模型为 Landau-de Gennes 自由能模型, 并且其边界为正方形.

事实上, 利用 Onsager 理论, 我们可以很容易地解释这种受限体系中边界附近相切的现象. 当分子比较短时, 因为分子不能穿过边界, 即边界所处的空间为液晶分子的排斥体积, 这与一条分子与其他液晶分子之间的关系类似, 所以可以认为边界为一连串首尾相连的液晶分子组成, 从前面小节的 Onsager 理论, 分子与分子之间倾向于平行排列, 所以, 分子与边界也自然地倾向于平行排列. 文献 [76] 利用 Onsager 模型, 对圆形和方形边界受限的体系进行了模拟, 所得结果与 Soares 等 [70] 用肌动蛋白纤维所做的实验结果相符合, 图 5 (b) 和图 6 (b) 所示的两张图片为 Soares 等所得结果. 对于方形和圆形边界, 文献 [76] 中的图 1 和图 2 分别给出了一系列可能的结构(可见本文中的图 4 和图 5), 其中分别与图 5 (b) 和图 6 (b) 对应的结构示意图为图 5 (a) 和图 6 (a). 该理论计算与实验的比较是基于一个前提, 即假设分子与分子之间、分子与边界之间的相互作用都是体积排斥力, 虽然在实验体系中, 分子之间可能有弱吸引力.

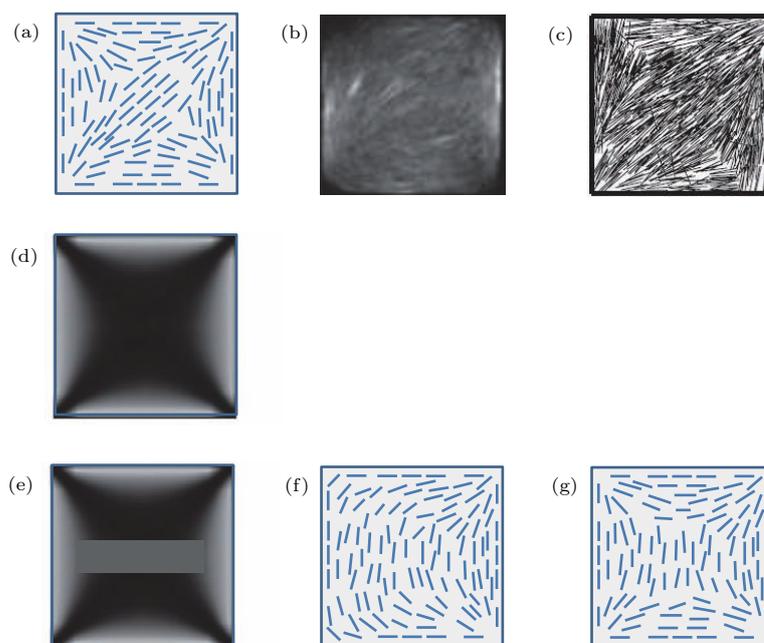


图5 文献 [76] 通过自洽场模拟得到的结果与实验的对比 (a) 理论结果的示意图; (b) 将肌动蛋白纤维限制在方形区域得到的结构 (文献 [70]); (c) 将细钢针限制在方形区域得到的图片 (文献 [68]); (d) 对文献 [52] 中图 2 所示的交叉偏振成像图去噪后得到的图片的预测图; (e) 是 (f) 和 (g) 所示的两种结构可能对应的交叉偏振成像图

Fig. 5. Comparison of the structure found from solving SCFT<sup>[76]</sup> with experimental observations. Plot (a) is a schematic representation of the theoretically determined structure. Plot (b) is the orientational texture found in confining actin filaments in a square cell (Ref. [70]). Plot (c) is a picture taken on confined steel wires in a square box (Ref. [65]). Plot (d) is the predicted crossed-polarizer filtered image, which is almost identical to the image shown in Fig. 2. of Ref. [52]. Plot (e) shows a possible polarizer-filtered image of the suggested structures illustrated in (f) and (g).

上述工作中, 实验结果与理论结果有很多相似之处, 同时也有一些细微的差别. 实验中不可能做成真正的二维平面体系. Soares 等<sup>[70]</sup>的肌动蛋白纤维实验是通过逐步降低容器的高度来逼近二维体系. 相比之下, 文献 [68] 的细棒实验更接近理想的二维平面体系, 图 5 (c) 和图 6 (c) 就取自文献 [68]. 该体系的细棒之间的相互作用力为体积排斥力, 他们的实验观测到了无序为主的结构和向列相为主的结构, 这两种结构有明显的密度临界点  $n^*/A$  ( $n^*$  为临界分子数,  $A$  为区域面积). 这个细棒实验与 Onsager 的理论结果最主要的不同在于, 实验得到的临界密度  $n^*L^2/A$  略高于 Onsager 的理论结果. 首先, 通过 Onsager 模型可证, 全空间的无序-向列的临界密度为  $3\pi/2$ <sup>[47]</sup>. 而使用蒙特卡罗方法对硬棒体系进行模拟<sup>[77,78]</sup>得到的临界密度也略高于  $3\pi/2$ , 这可能是由于 Onsager 模型本质上是二阶的维里展开, 在二维平面中, 维里展开的更高阶的项对自由能  $F$  的贡献不容忽视. 因此, 为了更精确的描述二维体系, 就必须对 Onsager 模型进行修正.

近期, Tsakonas 的研究组<sup>[71]</sup>通过交叉偏振成像技术研究了近二维平面里的方形区域内真正的液晶分子的指向有序性. 为了方便对比, 我们在图 4 (d) 附上文献 [76] 中的方形结构的指向序参量图, 这张用 Onsager 模型计算得到的序参量图, 与通过交叉偏振成像得到的图 (文献 [71] 中图 2 的第一张图片) 几乎一模一样. 另外, Tsakonas 等还发现了另一种结构, 该结构的交叉偏振成像图看起来像图 4 (e), Tsakonas 的研究组以及后来的 Luo 等<sup>[75]</sup>的理论研究都认为这样的偏振成像图对应的结构应该是图 5 (f) 所示结构; 然而, Chen 等<sup>[76]</sup>提出, 其他的结构, 比如图 5 (g) 所示的结构也可能得到类似偏振图像. 不过, 无论是图 5 (f) 还是图 5 (g) 所示结构, 都没有在基于 Onsager 模型的理论计算中<sup>[57]</sup>检测到.

前面我们讲到, 二维受限 (硬边界) 体系自然边界条件为相切边界条件, 即边界附近的分子的主要方向与受限边界平行<sup>[79,53]</sup>. 在理论计算中, 也有使用其他边界条件的工作, 比方说, Luo 等<sup>[75]</sup>使用指向张量的 Landau-de Gennes 自由能模型计算了方

形区域内液晶分子的指向有序行为。他们使用的是一种比较柔和的边界能罚函数来控制边界条件,使得边界附近基本满足自由边界条件,在他们的模型中,边界附近允许非平行的情况出现,但是会导致边界能的增加。例如,在方形区域内,对于以体积排斥力为主要相互作用力的体系来说,比如利用 Onsager 模型得到的结构都是在边界附近指向倾向于与边界相切,这样,分子在正方形的四个角就会出现对角线状的指向分布,如图 5(a) 所示的  $O_2$  结构。

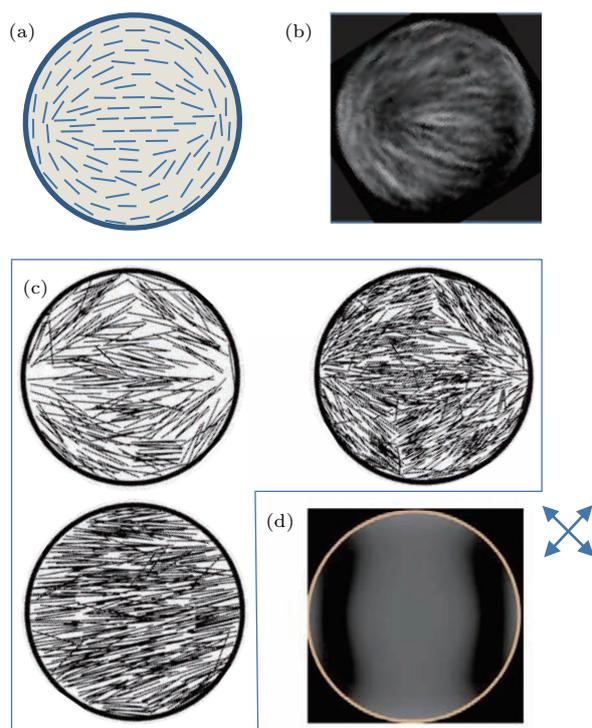


图 6 文献 [76] 通过自洽场模拟得到的结果与实验的对比 (a) 理论结果的示意图; (b) 将肌动蛋白纤维限制在圆形区域得到的结构 (文献 [70]); (c) 将细钢针限制在圆形区域得到的一系列图片 (文献 [68]); (d) 对应的可能的交叉偏振成像图 (这些图片都取自文献 [57])

Fig. 6. Comparison between the structure found in Ref. [76] with experimental observations. Plot (a) is the same schematic illustration shown in Fig. 5. Plot (b) is the texture observed in a picture taken on actin filaments confined in a circular well (reproduced from Fig. 2. of Ref. [67] with author's permission). Plot (c) contains a series of pictures taken on confined steel wires in a square box (reproduced from Fig. 4 of Ref. [68] with author's permission). Plot (d) is the predicted crossed-polarizer filtered image. The figure is reproduced from Ref. [57].

2009 年, de las Heras 等 [73] 利用密度泛函理论构造了自由能泛函,数值上研究了二维圆形区域里圆端分子 (长方形分子的两端盖上半圆) 的指向分

布,他们使用的边界条件是指向自由边界条件,其自由能模型包含两部分,一是熵,一是相互作用势,所用的熵与 Onsager 模型中的熵相同,而使用的排体积作用力和 Onsager 模型相似。对于全空间无受限的问题,这种模型得到无序-有序密度临界点略低于 Onsager 模型的理论临界点  $3\pi/2$ ,当然也就低于前面提到的用蒙特卡罗模拟 [77,78,80] 或钢针实验 [68] 得到的临界值,这可能是由于其使用的分子不是长细分子,而是长径比相对较小的分子 (前面 Onsager 模型介绍中提到的端点效应发挥作用)。用这种模型得到的无序到有序的相变点类似文献 [76] 中描述的无序到有序结构  $O_2$  的相变点。同时,当边界圆半径与分子直径的比值  $R/D$  比较小时,他们还发现了一种新的“均匀结构”,即在圆形区域里几乎都是向列相。这在前面提到的自然边界条件中是很难达到的。

另外一种很常用又相对来说比较简单地研究受限二维体系的方法就是 Frank 自由能模型。Galanis 等 [68] 就用 Frank 自由能模型研究了圆内液晶分子的指向分布,他们加入了特殊的边界锚定能来模拟自然边界条件,得到的序参量图类似图 6 (b),这些理论分析也解释了他们在实验中观测到的现象。

### 3.3 限制在球面上的液晶分子指向场缺陷结构

上一节讲述了二维平面中受限体系的液晶结构,如果将平面推广到三维空间中的曲面,液晶分子的指向分布会产生更丰富也更复杂的结构,这些结构在生产生活中也有广泛的应用。对于封闭曲面体系,研究的最多的是球面,本节我们将详述当刚性分子被限制在球面上时,会有怎样的新结构出现。

在二维无边界平面中,刚性均聚物分子能形成空间上均匀的、没有奇点的液晶向列相,但是当这些刚性的分子被限制在球表面上时,由于球面几何上的限制,它们无法形成类似的均匀的向列相。此时,体系会展现出无论在空间密度上还是指向上都有缺陷 [81] (分别称为位错和向错) 的新结构,实验上也多次检测到了这些缺陷结构 [5,6,82-86]。这样,表面带有缺陷结构的球体能形成一个多价的球状胶粒。试验中可以通过多种方法来得到这种胶粒,比如,在微米级的球体外覆盖一层各向异性的

粒子<sup>[83]</sup>, 或者将硬球浸入到向列溶液中<sup>[87]</sup>, 又或者利用液晶溶液生成乳胶水滴. 这些球状胶粒可以看作是介观尺度的“分子”, 如何使用这些“分子”来设计高级的材料的应用研究也在逐步开展中<sup>[5-7]</sup>.

迄今, 已经有诸多理论方法<sup>[82,87-95]</sup>被运用到上述体系中, 以便理解球面上的含刚性分子的二维液晶溶液在球面上形成的缺陷结构. 图7给出了该体系中可能出现的一些结构. 单参数的Frank弹性模型、Landau-de Gennes自由能模型以及Lebwohl-Lasher的格子向列相球壳模型等理论研究都预测了四面体奇点结构<sup>[82,87-89]</sup>, 这种结构的四个奇点

正好一一落在标准正四面体的四个顶点上(可参见图7(a)和图7(b)). 相比之下, 对于该受限体系, 使用蒙特卡罗模拟的工作得到的结构就丰富得多. Bates给出的模拟结果中的一种结构既像网球表面走线的纹理又像Splay结构; Shin等以及Bates也提出了一种被称为切转(cut-and-rotate)结构的新结构, 这种结构模式有点像将一个完整的Splay结构(见图7(f))用经过南北两极的平面切开, 然后将其中的半个球旋转一定角度所得到的结构. 此外, 通过蒙特卡罗模拟, Dhakal等<sup>[92]</sup>也获得了类似四面体的结构, 但仅仅是在体系非常接近“无序-向列”相交点时能得到.

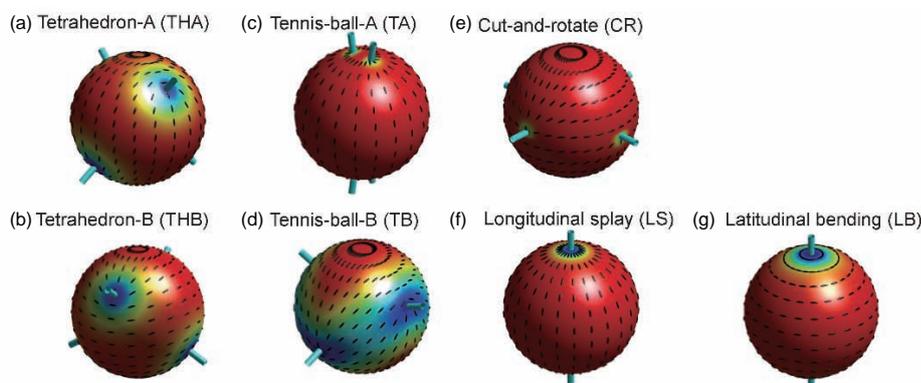


图7 文献<sup>[95]</sup>给出的基于自洽场模型的稳态和亚稳态 (a) A类四面体结构 (THA); (b) B类四面体结构 (THB); (c) A类网球结构 (TA); (d) B类网球结构 (TB); (e) 旋切结构 (CR); (f) 发散结构 (LS); (g) 弯曲结构 (LB), 图中所示颜色为序参量从大(红)到小(蓝), 其中每个奇点位置被小圆柱标注

Fig. 7. Stable and metastable conformations<sup>[95]</sup> found based on SCFT: (a) Tetrahedron-A (THA); (b) tetrahedron-B (THB); (c) tennis-ball-A (TA); (d) tennis-ball-B (TB); (e) cut-and-rotate (CR); (f) longitudinal splay (LS); (g) latitudinal bending (LB). Every structure is illustrated by two methods. On the left, a three-dimensional illustration is made according to the local orientational-ordering field; on the right, an expanded two-dimensional plot is displayed. Low to high values of  $S$  are shown by blue to red colors. Defect locations are specified by blue sticks. Black arcs indicate the nematic director locally.

相比Landau-de Gennes模型和Frank弹性模型这类使用唯象参数的模型, 分子尺度的模型的优点是其参数能找到对应的物理意义, 方便和实验结果进行比较. Zhang等<sup>[93,94]</sup>和Liang等<sup>[95]</sup>分别通过求解Onsager模型和基于Onsager理论的自洽场模型, 研究了长度为 $L$ 的刚性分子在半径为 $R$ 的球面上的缺陷行为, 其考虑的参数覆盖了广泛的密度和 $L/R$ 比值范围. 这些方法能获得真正的同时具有位错和向错的缺陷, 而类似Frank弹性能的模型只能得到仅具有向错的缺陷.

针对这样的二维球面问题, 2014年, Liang等<sup>[95]</sup>使用特殊的数值算法, 得到了基于自洽场模型的相图, 该相图对于球面液晶体系的相行为进

行了全面的描绘, 涵盖了近期使用蒙特卡罗方法对于类似体系得到的结果<sup>[90-92]</sup>. 图7给出了一些代表性的稳定或亚稳的向列缺陷结构, 每个缺陷的位置用一个小圆柱标注. 总的来说, 当 $L/R$ 比较小的时候, 发现两种结构可能会稳定: 旋切结构(图7(e)中的CR结构)和A类网球结构(图7(c)中的TA结构). 2012年, Dhakal等<sup>[92]</sup>通过蒙特卡罗模拟研究了热致液晶在球面上的缺陷行为, 热致液晶的特点是无序到有序的相变是通过温度的降低导致的, 在珠珠分子模型和Weeks-Chandler-Anderson相互作用力下, 他们发现, 当降低体温度时, 该受限体系的结构从无序变到近标准四面体结构, 然后再逐步演化类似TA的结构, 最后变成CR结构, 这样

的过程正好与Liang等在 $L/R$ 比较小时, 通过增加分子密度所经历的变化完全相同, 而在他们研究的

溶致体系里, 无序-有序相变正是由于密度的改变引发的.

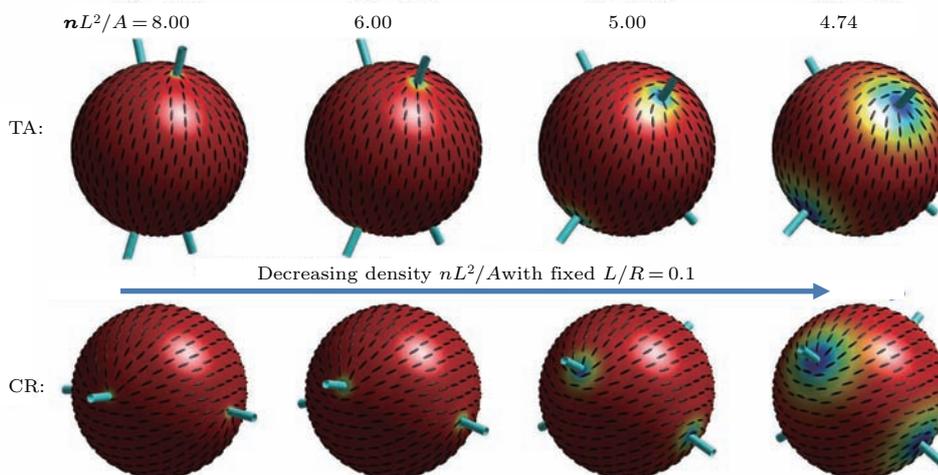


图8 TA 和 CR 结构渐变到四面体结构的过程 最后一列的两种结构的奇点几乎构成标准正四面体, 此时, 系统非常接近有序无序相变点 (此图取自文献 [95])

Fig. 8. Evolution of the TA and CR states. The defect locations on the last column form the four corners of a tetrahedron; this is the case when the system is approximately at the isotropic-nematic transition point. The figure is reproduced from Ref. [95].

另外, Liang等[95]还发现, 大量唯象理论[82,87-89]预测的标准四面体结构能在无序-有序相变点附近得到. 固定 $L/R$ 的比值, 通过降低密度, TA 和 CR 结构能逐步的演变成标准四面体结构(见图8). 2012年, Sec等[96]使用Oseen-Frank弹性模型也得到类似结果. 在曲面上, 可以假设没有扭曲形变, 且Oseen-Frank模型中展曲形变和弯曲形变的参数分别记为 $K1$ 和 $K3$ , 实际的物理参数, 比如分子的长径比、溶致体系的密度或者热致体系的温度等信息都隐藏在 $K1$ 和 $K2$ 中. Sec等发现, 当改变 $K3/K1$ 时, 体系的缺陷结构会经历类似图8的演化过程. 我们可以通过定性的分析来理解此时Onsager模型和Oseen-Frank模型结果的一致性. 在液晶体系中, 高密度会导致指向强有序的向列结构, 为了节约空间, 此时弯曲模量会远大于展曲模量( $K3/K1$ 较大); 而降低密度接近有序-无序相变点时, 弯曲和展曲形变相对来说都比较容易, 即 $K1$ 和 $K3$ 大小处于同一量级. 实际上, 根据Landau-de Gennes模型[16], 在无序-有序相变点附近,  $K1/K3$ 约等于1, 同时, 使用 $K1 = K3$ 的Oseen-Frank模型, 文献[88,97]得到的结构正好是标准四面体结构. 总的来说, 改变Onsager模型中的密度可类比于改变Oseen-Frank

模型中的 $K1/K3$ . 至于Onsager模型中的参数与Oseen-Frank模型中参数目前还没有建立更准确的对应关系, 有部分工作[98,99]特别地针对向列相情况做过相关比较. 这两种模型一个本质的差别是, Onsager模型(或其他分子级别的模型)采用了指向的分布密度函数(一般认为是连续的), 即给出空间固定点指向所有方向的概率, 当概率分布趋向均匀时, 会出现缺陷或无序结构; 而Frank模型仅仅使用空间固定点的概率最大的指向(单位长度的指向矢 $\mathbf{n}$ ), 无法描述当概率分布逐步均匀化到形成缺陷(通常是无序态)的过程.

#### 4 学科前沿问题

从前面的多种模型对于不同问题的比较可以看出, 相比唯象模型, 分子级别的模型有更高的精度, 其参数有明确的物理意义, 能和实验进行对比, 且通过分子模型能得到更多液晶体系的信息, 从而方便人们进行理论分析. 其中基于蠕虫链的自洽场理论模型能模拟不同刚性的分子体系, 对于实际的、非绝对刚性的液晶的相行为的研究来说, 是一套非常有利的理论工具. 虽然分子级别的模型计算量大, 但随着计算机技术的发展, 使利用自洽场模型求解实际三维问题成为可能. 未来几年, 如下的

几个问题将成为受限液晶体系中关心的问题。

#### 4.1 限制在球面上的半刚性液晶体系的指向和缺陷行为

如果限制在球面上的液晶分子是半刚性的、长链分子,而不是前面讨论的刚性的较短分子,那么这样的体系又会有什么现象出现呢?如果仍有缺陷结构,缺陷结构是否会不一样,与分子的刚性又有怎样的联系?这样的体系所对应的实际问题涉及到软物质的其他领域,比如,生物中的超长分子(比如DNA)环绕在曲面上时,会形成怎样的结构<sup>[100–106]</sup>。2011年,Zhang和Chen<sup>[106]</sup>通过蒙特卡罗模拟计算了一条长分子围绕在球面上的情况,他们发现,缺陷结构仍会出现,但缺陷的结构与多条短硬分子的情况有较大的差别。蠕虫链自洽场模型通过调节其刚性的参数能很方便地涵盖从柔性到刚性的所有分子,因此,对当前提到的半刚性分子球面受限问题是一套非常理想的工具。

#### 4.2 限制在两个嵌套的非同心球面之间的液晶体系

实验中,通过降低温度,Lopez等<sup>[6]</sup>和Liang等<sup>[107]</sup>发现限制在球壳中的液晶会连续地从四个奇点聚集在一起的结构渐变成四个奇点均匀分布在一个大圆上的CR结构(见图7(e))。很明显,四个奇点聚集在一起的结构是由球壳的厚度不均匀性导致的,文献<sup>[96]</sup>和<sup>[108]</sup>通过Frank自由能模型曾研究过此问题。那么,使用自洽场模型,也许能更好地处理这样的不对称球壳的奇点问题(对于薄球壳问题,我们可以将球壳的厚度以权重的形式加入到模型中,从而将原本的三维问题转化成二维的球面问题)。

#### 4.3 其他曲面上液晶分子结构的自洽场模拟

以往的工作大多是讨论的球面上的结构,如果将这样的问题推广的其他封闭曲面,又会产生怎样的新结果?这样的实际问题给自洽场的模型和计算增加了新的难度,首当其冲的是,对于此类在曲面有指向的系统,如何正确地刻画其指向变量。使用蠕虫链模型,Lin等<sup>[109]</sup>研究了超长高分子在柱面和椭球面的环绕情况,他们的模型使用了Lagrange乘子来实现曲面的限制。这样的难点也

同样存在于Frank自由能模型中,针对指向矢 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 的空间变化,其Frank自由能函数引入了 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ 的导数(梯度)的平方项,这里的导数可有两种类型的导数,一是传统的全导数,另一种是不包含平面法线上分量的协变导数。在曲面圆环上,使用包含不同导数模式的Frank模型会得到不同的物理结果<sup>[110–112]</sup>。两种处理方式的本质区别在于局部曲率能量惩罚,这种惩罚使得分子尽量沿着小曲率的方式排列。近期,Liang等<sup>[113]</sup>给出了任意曲面上基于蠕虫链的自洽场模型,考虑了两种导数的不同之处,他们的模型中有一项 $L\lambda\kappa^2/2$ ( $L$ 为分子长度, $\kappa$ 是局部自发曲率, $\lambda$ 为分子的刚柔性)清楚地给出了由于曲面的自发曲率导致的曲率能量惩罚,这其实也解释了Frank自由能中原本物理意义并不是特别清晰的两种形变:沿曲面的弯曲和表面上的旋转。对于环面,对应的自洽场模型会包含四个参数: $L/\lambda$ ,  $L/R_1$ ,  $R_1/R_2$ ,  $nL^2/A$ 其中 $R_1$ 和 $R_2$ 分别是圆环中心所成主轴对应圆的半径和描述环的粗细的半径。另外,还可以考虑软泡表面液晶分子的指向结构,虽然软泡拓扑形状和球面一样,但由于其的表面自发曲率不是常数(球面上每一点的自发曲率相同),如Nguyen等<sup>[1]</sup>所指出的,在预测可变形的囊泡表面结构上,两种不同的导数会导致本质的区别。

#### 4.4 二维平面受限体系

对于二维平面受限体系,前面主要研究的是方形和圆形区域内刚性分子的分布,仍有许多问题尚未解决。

##### 4.4.1 使用蠕虫链模型

实际上,相比理想的刚性棒,肌动蛋白纤维更像一条半刚性的高分子。那么,前面二维平面受限体系空间和指向的有序性理论针对半刚性分子的推广也是人们感兴趣的话题,因为当刚性降低时分子更容易弯曲,从而可能出现其他不同的物理结构。

##### 4.4.2 边界条件的研究

为了获得图5(f)所示的结构,实验中使用的热致液晶体系是否和文献<sup>[76]</sup>中使用的溶致型液晶有本质区别,这样的区别是否是由边界条件引起的呢?另外,与空间排斥边界条件不同的文献<sup>[75]</sup>中使用的软边界条件,是否是图5(f)所示结构出现的根源?另外一个感兴趣的问题是,圆形区域内受限

体系的交叉偏振成像又会出现怎样的图象? 根据方形区域内的交叉偏振图像(图 5(d)), 文献[76]预测也可能为图 5(g)所示的结构.

#### 4.4.3 吸引力的引入

这是围绕文献[76]所考虑的使用 Onsager 模型的溶致液晶体系所展开的话题, Khokhlov 和 Semenov<sup>[114]</sup> 曾经提到, 在分子之间的相互作用力中加入吸引力, 能够和热致液晶中的温度建立联系, 近期, Wu 等<sup>[115]</sup> 也在自由能模型中考虑了相关问题. 那么, 如何加入与空间和指向都有关的吸引力呢?

#### 4.5 三维受限体系中液晶分子的指向分布

对于三维受限体系, 如果使用的不是长细的棒状分子, 而是使用其他形状分子模型, 比如长短和粗细可比的柱状分子模型、香蕉型分子模型, 可能会获得更多的新结构. 比如在狭缝中, 对于长方体型分子, Varga 等<sup>[116,117]</sup> 利用 Onsager 模型得到了层状相. 此时, 同样我们可以不仅仅使用均聚物液晶, 而是用带一定刚性的嵌段共聚物, 比如刚柔两嵌段共聚物, 或者刚性不一致的嵌段共聚物, 则这样的分子体系能在三维空间中形成更多丰富的结构, 比如 Gyroid 结构、螺旋相等, 其奇点的分布也会更复杂.

### 5 与实际需求结合的重大问题

#### 5.1 限制在管内或球内的液晶体系

对限制在管内、球内或其他曲面内的液晶体系的理论研究, 能帮助理解生命中的很多实际问题, 比如限制在方形或圆形长管内的半刚性分子. 实验中, 人们利用纳米级细管对 DNA 分子的虹吸(毛细)现象来提取 DNA 分子, 以便读取 DNA 分子上的信息<sup>[8-10]</sup>. 而限制在球内的体系则可对应球形病毒分子, 球形病毒分子的外部衣壳类似球面, 而衣壳内部包装着蛋白质(RNA). 实验发现, 蛋白质在衣壳内部环绕形成指向有序的结构<sup>[2-4]</sup>, 然而分子在衣壳内部具体的排列则很难观察到. 事实上, 病毒内部的基因组及相关蛋白分子的排列结构对病毒的包装、入侵等功能具有非常重要的意义. 使用基于蠕虫链的自洽场模型, 对管道内或球内半刚性高分子的行为的研究, 在理论上对生命中的现象

进行分析和预测, 这对我们当前考虑的受限液晶体系来说是一个意义非凡的课题.

### 6 未来 5—10 年学科发展趋势

现实世界中的高分子, 绝大多数是带有一定刚性的分子, 某种程度上类似液晶分子, 且都是被限制在某个特定的空间, 惟一的区别在于是否边界的存在对体系的结构会产生重大影响. 因此, 本文所描述的受限液晶体系问题是非常贴近真实世界中软物质体系的前沿课题, 并且利用受限体系能发展新的生产或实验技术、制造新材料. 在未来几十年, 受限液晶体系领域的研究将越来越受到重视, 并保持其在软物质领域里的活跃性和先进性, 针对该类问题提出的普适性方法也会得到更好的发展.

唯象理论(Frank, Landau-deGennes 等)和基于分子尺度的理论(Onsager 理论、基于蠕虫链分子模型的自洽场理论、蒙特卡罗模拟)是研究液晶或其他软物质的两种基本途径, 其中基于蠕虫链的自洽场理论模型能模拟不同刚性的分子体系, 对于实际的、非绝对刚性的液晶的相行为的研究来说, 是一套非常有利的理论工具. 虽然分子级别的模型计算量大, 但最近 20 多年, 随着计算机的广泛应用和性能的迅速提升, 以及对分子尺度理论的不完善, 使得利用自洽场模型求解实际三维问题成为可能. 可以预见, 未来 5—10 年, 使用分子级别的模型来解决液晶的各类受限问题将成为一种发展趋势.

以基于蠕虫链分子模型的自洽场理论为代表的受限液晶体系的最新研究进展, 已经具备了解决材料、生命科学等领域中相关实际问题的能力, 为相关现象的解释、分析和预测提供了强大的理论支持. 未来 5—10 年, 我国应积极推动利用分子级别的模型从数值模拟的角度来研究受限液晶体系内的多样结构, 一方面完善和推广分子级别的模型, 针对实际的分子体系, 建立更为贴切的物理模型, 另一方面发展解决相关模型的数值算法, 形成一套完整的直接通过计算机来解决材料、生产制造、生命科学中的实际问题的方法.

### 7 结 语

液晶作为物质的一种特殊而又普遍的形态, 从十九世纪末发现以来, 已经在生产生活中得到广泛

的运用,而在生命体系中,也存在大量的液晶,液晶分子所构成的指向有序结构对电场、磁场、密度、温度、分子本身长度及刚性的敏感性,使其相比普通晶体或液体具有更大的调控空间,对其结构的研究因而也更复杂. 本文所讨论的受限的液晶体系,由于边界的引入,分子的指向结构变得更加多样化,而且,实际中的体系都是在有限的空间中,因此,本文所研究的问题是软物质中非常具有普适性的问题. 使用理论分析或数值计算的方法研究液晶的有序结构不失为一种低成本、可重复、易分析的可行的重要手段. 本文从液晶的理论发展历程出发,介绍了受限液晶体系近几十年关注的主要问题,主要阐述了基于分子模型的理论方法,提出了未来该学科发展的方向及与实际需求结合的重大问题.

### 参考文献

- [1] Nguyen T S, Geng J, Selinger R L B, Selinger J V 2013 *Soft Matter* **9** 8314
- [2] Cheng L, Sun J, Zhang K, Mou Z, Huang X, Ji G, Sun F, Zhang J, Zhu P 2011 *National Acad Sciences* **108** 1373
- [3] Yang C, Ji G, Liu H, Zhang K, Liu G, Sun F, Zhu P, Cheng L 2012 *National Acad Sciences* **109** 6118
- [4] Sun F, Wang X, Xu F, Liu J, Gao B, Liu Y, Zhai Y, Ma J, Zhang K, Baker T 2013 *Biophys J* **104** 414a
- [5] Li F, Yoo W C, Beernink M B, Stein A 2009 *J. Amer. Chem. Soc.* **131** 18548
- [6] Lopez-Leon T, Koning V, Devaiah K B S, Vitelli V, Fernandez-Nieves A 2011 *Nat. Phys.* **7** 391
- [7] Liang H L, Noh J, Zentel R, Rudquist P, Lagerwall J P 2013 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **371**
- [8] Reisner W, Pedersen J N, Austin R H 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 106601
- [9] Scalia G, von Bühler C, Hägele C, Roth S, Giesselmann F, Lagerwall J P 2008 *Soft Matter* **4** 570
- [10] Zakri C, Poulin P 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 4095
- [11] Gu L, Elkin T, Jiang X, Li H, Lin Y, Qu L, Tzeng T R J, Joseph R, Sun Y P 2005 *Chem. Commun.* **8** 74
- [12] John L 1994 *Technological Applications of Dispersions* **52** 349(CRC Press)
- [13] Crawford G P, Zumer S 1996 *Liquid Crystals in Complex Geometries: Formed by Polymer and Porous Networks* (CRC Press)
- [14] Dubois-Violette E, Parodi O 1969 *Le Journal de Physique Colloques* **30** C4
- [15] Meyer R B 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 918
- [16] de Gennes P G, Prost J 1995 *The Physics of Liquid Crystals* (New York: Oxford University Press)
- [17] Berreman D W 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 1683
- [18] Fukuda J I, Yoneya M, Yokoyama H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 187803
- [19] Cladis P, Kleman M 1972 *J. Phys.* **33** 591
- [20] Meyer R B 1973 *Philos. Mag.* **27** 405
- [21] Saupe A 1973 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21** 211
- [22] Williams C, Piera'nski P, Cladis P 1972 *Phys. Rev. Lett.* **29** 90
- [23] Candau S, Le Roy P, Debeauvais F 1973 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23** 283
- [24] Press M, Arrott A 1974 *Phys. Rev. Lett.* **33** 403
- [25] Cladis P 1974 *Philos. Mag.* **29** 641
- [26] Cladis P, White A, Brinkman W 1979 *J. Phys.* **40** 325
- [27] Melzer D, Nabarro F 1977 *Philos. Mag.* **35** 901
- [28] Volovik G, Lavrentovich O 1983 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **85** 1997
- [29] Kralj S, Zumer S, Allender D W 1991 *Phys. Rev. A* **43** 2943
- [30] Crawford G, Stannarius R, Doane J 1991 *Phys. Rev. A* **44** 2558
- [31] Kralj S, Zumer S 1993 *Liq. Cryst.* **15** 521
- [32] Allender D W, Crawford G, Doane J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 1442
- [33] Crawford G, Ondris-Crawford R, Zumer S, Doane J 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1838
- [34] McMillan W L 1971 *Phys. Rev. A* **4** 1238
- [35] Onsager L 1949 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51** 627
- [36] Maier W, Saupe A 2014 *Zeitschrift Fur Naturforschung A* **13** 564
- [37] Edwards S F 1965 *Proc. Phys. Soc.* **85** 613
- [38] Matsen M W, Schick M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2660
- [39] Cenicerros H D, Fredrickson G H 2004 *Mult. Mod. Simul.* **2** 452
- [40] Jiang K, Huang Y, Zhang P 2010 *J. Comp. Phys.* **229** 7796
- [41] Khokhlov A, Semenov A 1982 *Physica A* **112** 605
- [42] Odijk T 1986 *Macromolecules* **19** 2313
- [43] Lasher G 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 4141
- [44] Kayser R, Ravech'e H 1978 *Phys. Rev. A* **17** 2067
- [45] Lekkerkerker H N W, Coulon P, van der Haegen R, Deblieck R 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3427
- [46] Chen Z Y 1993 *Macromolecules* **26** 3419
- [47] Chen Z Y 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 93
- [48] Leferink O P, Reinink A, van den Pol E, Petukhov A, Vroege G, Lekkerkerker H 2013 *Eur. Phys. J. Special Topics* **222** 3053
- [49] Sheng P 1976 *Phys. Rev. Lett.* **37** 1059
- [50] Sheng P 1982 *Phys. Rev. A* **26** 1610
- [51] Sluckin T J, Poniewierski A 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2907
- [52] Sen A K, Sullivan D E 1987 *Phys. Rev. A* **35** 1391
- [53] Chen Z Y, Cui S M 1995 *Phys. Rev. E* **52** 3876
- [54] Shundyak K, van Roij R 2006 *Europhys. Lett.* **74** 1039
- [55] Emelyanenko A V, Aya S, Sasaki Y, Araoka F, Ema K, Ishikawa K, Takezoe H 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041701
- [56] Dijkstra M, Roij R V, Evans R 2001 *Phys. Rev. E* **63** 051703
- [57] Chen J Z Y, Sullivan D E, Yuan X 2005 *Europhys. Lett.* **72** 89
- [58] Chen J Z Y, Sullivan D E, Yuan X 2007 *Macromolecules* **40** 1187

- [59] Ivanov V A, Rodionova A S, An E A, Martemyanova J A, Stukan M R, Müller M, Paul W, Binder K 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041810
- [60] Ivanov V A, Rodionova A S, Martemyanova J A, Stukan M R, Müller M, Paul W, Binder K 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 234903
- [61] Ivanov V A, Rodionova A S, Martemyanova J A, Stukan M R, Müller M, Paul W, Binder K 2014 *Macromolecules* **47** 1206
- [62] van Roij, R, Dijkstra, M, Evans, R 2000 *Europhys. Lett.* **49** 350
- [63] van Roij R A, Dijkstra M, Evans R 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7689
- [64] Zwanzig R 1963 *J. Chem. Phys.* **39** 1714
- [65] Chrzanowska A, Teixeira P I C, Ehrentraut H, Cleaver D J 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 4715
- [66] Chrzanowska A 2003 *J. Comp. Phys.* **191** 265
- [67] de las Heras D, Velasco E, Mederos L 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4949
- [68] Galanis J, Harries D, Sackett D L, Losert W, Nossal R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 028002
- [69] Galanis J, Nossal R, Losert W, Harries D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 168001
- [70] Soares e Silva M, Alvarado J, Nguyen J, Georgoulia N, Mulder B M, Koenderink G H 2011 *Soft Matter* **7** 10631
- [71] Tsakonas C, Davidson A, Brown C, Mottram N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 111913
- [72] Dzubiella J, Schmidt M, Löwen H 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5081
- [73] de las Heras D, Velasco E, Mederos L 2009 *Phys. Rev. E* **79** 061703
- [74] Frank F C 1958 *Discuss. Faraday Soc.* **25** 19
- [75] Luo C, Majumdar A, Erban R 2012 *Phys. Rev. E* **85** 061702
- [76] Chen J Z Y 2013 *Soft Matter* **9** 10921
- [77] Frenkel D, Eppenga R 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1776
- [78] Lagomarsino M C, Dogterom M, Dijkstra M 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 3535
- [79] Poniewierski A, Holyst R 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3721
- [80] Bates M A, Frenkel D 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 10034
- [81] Wang X J 1996 *Liq. Cry. Dis.* **11** 1 (in Chinese) [王新久 1996 液晶与显示 **11** 1]
- [82] Lubensky T C, Prost J 1992 *J. Phys. II (France)* **2** 371
- [83] Nelson D R 2002 *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (Cambridge: Cambridge University Press) p392
- [84] Arsenaault A, Fournier-Bidoz S, Hatton B, Miguez H, Tetreault N, Vekris E, Wong S, Ming Yang S, Kitaev V, Ozin G A 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 781
- [85] Bowick M J, Giomi L 2009 *Adv. Phys.* **58** 449
- [86] Fernandez-Nieves A, Vitelli V, Utada A S, Link D R, Marquez M, Nelson D R, Weitz D A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 157801
- [87] Huber M, Stark H 2005 *Europhys. Lett.* **69** 135
- [88] Nelson D R 2002 *Nano Lett.* **2** 1125
- [89] Skaej G, Zannoni C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 197802
- [90] Shin H, Bowick M, Xing X 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 037802
- [91] Bates M A 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 104707
- [92] Dhakal S, Solis F J, Olvera de la Cruz M 2012 *Phys. Rev. E* **86** 011709
- [93] Zhang W Y, Jiang Y, Chen J Z Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 057801
- [94] Zhang W Y, Jiang Y, Chen J Z Y 2012 *Phys. Rev. E* **85** 061710
- [95] Liang Q, Ye S, Zhang P, Chen J Z Y 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 244901
- [96] Sec D, Lopez-Leon T, Nobili M, Blanc C, Fernandez-Nieves A, Ravnik M, Žumer S 2012 *Phys. Rev. E* **86** 020705
- [97] Vitelli V, Nelson D R 2006 *Phys. Rev. E* **74** 021711
- [98] Straley J P 1973 *Phys. Rev. A* **8** 2181
- [99] Sato T, Teramoto A 1996 *Macromolecules* **29** 4107
- [100] Akinchina A, Linse P 2002 *Macromolecules* **35** 5183
- [101] Stoll S, Chodanowski P 2002 *Macromolecules* **35** 9556
- [102] Spakowitz A J, Wang Z G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 166102
- [103] Bruinsma R F 2006 *Eur. Phys. J. E* **19** 303
- [104] Kusner I, Srebnik S 2007 *Macromolecules* **40** 6432
- [105] Morrison G, Thirumalai D 2009 *Phys. Rev. E* **79** 011924
- [106] Zhang W Y, Chen J Z Y 2011 *EPL* **94** 43001
- [107] Liang H L, Schymura S, Rudquist P, Lagerwall J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 247801
- [108] Koning V, Lopez-Leon T, Fernandez-Nieves A, Vitelli V 2013 *Soft Matter* **9** 4993
- [109] Lin C H, Tsai Y C, Hu C K 2007 *Phys. Rev. E* **75** 031903
- [110] Evans R M 1995 *J. Phys. II* **5** 507
- [111] Selinger R L B, Konya A, Travesset A, Selinger J V 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 13989
- [112] Li Y, Miao H, Ma H, Chen J Z Y 2014 *RSC Adv.* **4** 27471
- [113] Liang Q, Li J, Zhang P, Chen J Z Y 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 244910
- [114] Khokhlov A, Semenov A 1985 *J. Stat Phys.* **38** 161
- [115] Wu L, Muller E A, Jackson G 2014 *Macromolecules* **47** 1482
- [116] Varga S, Mart'nez-Rat'tn Y, Velasco E 2010 *Eur. Phys. J. E* **32** 89
- [117] Varga S, Mart'nez-Rat'tn Y, Velasco E 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 075104

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

# Recent theoretical development in confined liquid-crystal polymers\*

Liang Qin<sup>1)†</sup> Jeff Z. Y. Chen<sup>2)</sup>

1) (*Faculty of Mathematics and Computational Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)  
2) (*Department of Physics and Astronomy, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada*)

( Received 3 June 2016; revised manuscript received 7 July 2016 )

## Abstract

Liquid-crystal polymers in confined system is a fundamental issue in soft matter. Theoretical method plays an important role in studying these systems. The intention of this work is to give a thorough review of the theoretical methodologies used in tackling confined liquid crystals. At first, some basic concept of liquid crystal, such as a vital order parameter for orientation, phases of liquid crystal, the uniaxial and biaxial of liquid crystal, are presented. After that, a brief review of the development of liquid-crystal theories, which include the Onsager model, the Maier-Saupe model, the McMillan model, the Landau-de Gennes expansion, the Frank elastic model and the self-consistent field model for liquid-crystal polymers, are given. All these theories have their own advantages and disadvantages. For example, the phenomenological Frank elastic model is the most widely used model due to its simplicity. In contrast, parameters in the self-consistent field model are physically meaningful, however, it is rather complicated. During recent decades, with these theories and suitable boundary treatment, plenty confined liquid crystal systems are investigated. In this review, we focus on three kinds of confined systems: 1) the surface wetting behavior in slits; 2) the two-dimensional liquid crystals confined by a boundary line and 3) defects in the orientational field of rigid rods on spherical surface. At the end of this review, we give a list of frontier issues and an outlook for the coming ten years.

**Keywords:** liquid crystal, confined system, Onsager model, self-consistent model

**PACS:** 42.70.Df, 61.25.H-, 61.30.Pq

**DOI:** [10.7498/aps.65.174201](https://doi.org/10.7498/aps.65.174201)

---

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11301444), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20134301120001), and the Natural Science and Engineering Council of Canada.

† Corresponding author. E-mail: [liangqin1997@xtu.edu.cn](mailto:liangqin1997@xtu.edu.cn)