

胆甾相液晶的相诱导双轴性

韩 冰

(中国科学院物理研究所 509 组,凝聚态物理中心,北京 100080)

杨国琛

(河北工学院基础课部,天津 300130)

(1999 年 4 月 29 日收到)

采用胆甾相液晶的格胞理论,运用一定的统计方法,导出分布函数,定义序参数张量,由此推导出自由能表达式。在定域坐标系中,对胆甾相的长程取向序参数 S 和相诱导双轴序参数 Δ 进行了数值计算,所得的结果较前人有了不同程度的改善,和实验接近。

PACC : 1240E ; 6470M

1 引 言

胆甾相的双轴性在实验上已经被 NMR 观测到^[1]。实验表明,胆甾相的双轴序是由于垂直和平行螺旋轴方向的各向异性造成的。胆甾相的物理性质具有一维周期性,指向矢随着垂直于它的一个方向(螺旋轴)螺旋变化。相诱导双轴性是由于垂直于指向矢的两个方向,即螺旋轴方向和与此垂直的方向,对它们的不对称性引起的。设 OX 轴为螺旋轴方向, OZ 为定域坐标系中指向矢方向。液晶物理性质对 OX 轴与对 OY 轴不对称性由双轴序参数 Δ 衡量。

双轴序参数随温度的变化是胆甾相理论的一个重要内容。运用统计理论计算胆甾相的双轴序参数,典型的有 Lin-Liu^[2]等人的工作,然而 Lin-Liu 的理论中没有考虑分子间相互作用势所导致的位置关联,而胆甾相螺旋性结构形成的微观机制正是由于分子间的相互作用所导致的分子间关联。他的理论结果在相变点附近,双轴序参数上升缓慢,与实验不符。而我们所提出的胆甾相液晶的统计理论首先考虑了分子间短程关联,并考虑了空间关联与取向关联的耦合;其次,在自由能表达式中考虑了关于序参数张量的立方项和四次方项,这是对以前理论的一个修正。我们所得的结果与实验更加接近。

2 分子间相互作用势和序参数张量

液体格胞理论的统计物理基础早在 1950 年就由 Kirkwood^[3]所建立,并被吴杭生、杨国琛所证

明^[4]。它曾被推广研究向列型液晶的分子间短程关联^[5]。这里,我们采用格胞模型^[2-7],建立胆甾相液晶的统计理论。

设由 N 个分子组成的液晶,把它分布 N 个格胞,每个格胞装一个分子。分子的位形矢量用 $X \equiv (r, \hat{\Omega})$ 来表示,它由两部分组成,一是分子质心的位置矢量 r ,另一是分子长轴的取向单位矢量 $\hat{\Omega}$ 。手性液晶 i, j 两分子间的相互作用势 $V(X_i, X_j)$ 采用如文献^[8]的形式

$$V(X_i, X_j) = V_0(r_{ij}) + V_N(r_{ij})P_2(\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\Omega}_j) + V_X(r_{ij})(\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\Omega}_j)(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{\Omega}_i \times \hat{\Omega}_j) \quad (i, j = 1, \dots, N; i \neq j), \quad (1)$$

其中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, P_2 为二阶勒让德函数,式中第三项称为手性项,它是手性液晶所特有的。关于径向部分,我们通常采用的形式^[9-13]为

$$V_0(r_{ij}) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2a)$$

$$V_N(r_{ij}) = -\varepsilon_N \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6, \quad (2b)$$

$$V_X(r_{ij}) = -\frac{\varepsilon_X}{r_{ij}} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7, \quad (2c)$$

其中 $\varepsilon_0, \varepsilon_N$ 和 ε_X 为反映势强度的常量,均为正值。

液晶是较各向同性液体更为有序的状态,为了定量地讨论有序的程度,我们有必要定义一个序参数。对于一般的液晶系统,这个序参数通常用一个对称的、无迹的二阶张量 $Q_{\mu\nu}$ 来表示^[14],

$$Q_{\mu\nu} = \hat{Q}_{\mu\nu} = \frac{3}{2}\Omega_\mu\Omega_\nu - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}, \quad (3)$$

这里, Ω_μ 是分子取向单位矢量 $\hat{\Omega} = (\sin\theta \cos\phi,$

$\sin\theta\sin\phi \cos\theta$ 的笛卡尔坐标分量.

3 分布函数

采用 Kirkwood 单体近似, 在第 i 格胞内的分子的分布函数 $P(\mathbf{X}_i)$ 可表为

$$P(\mathbf{X}_i) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \sum_j' V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)_j \right], \quad (4)$$

其中, \sum_j' 表示对 i 格胞的近邻 j 求和. 它是归一化的, 满足

$$\int_{\Delta} P(\mathbf{X}_i) d\mathbf{X}_i = \int_{\Delta} \int_{(4\pi)} P(\mathbf{r}_i, \hat{\Omega}_i) d\mathbf{r}_i d\hat{\Omega}_i = 1, \quad (5)$$

i 格胞内分子质心位矢 \mathbf{r}_i 可表为 $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\rho}_i$, 其中 \mathbf{R}_i 为第 i 格胞中心的位矢, $\boldsymbol{\rho}_i$ 为分子相对于格胞中心的位矢. 假设分布函数可分离变量^[5]

$$P(\mathbf{X}_i) = F(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i) G(\mathbf{R}_i, \hat{\Omega}_i),$$

其中 $F(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i)$ 只与位置有关, 称为位置分布函数; $G(\mathbf{R}_i, \hat{\Omega}_i)$ 只与取向有关, 称为取向分布函数. 它们分别是归一化的. 将分子间的相互作用势(1)式代入, 如认为分子质心分布的某种统计平均是各向同性的, 则可近似认为与 j 无关, 只跟 $\boldsymbol{\rho}_i$ 有关. 故

$$\sum_j' V_0(r_{ij})_j = z V_0(r_{ij})_j,$$

其中 z 为配位数, 并利用

$$\begin{aligned} & \int_{(4\pi)} P(\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\Omega}_j) g(\mathbf{R}_j, \hat{\Omega}_j) d\hat{\Omega}_j \\ &= \frac{2}{3} \hat{Q}_{\mu\nu}(i) Q_{\mu\nu}(j), \\ & \int_{(4\pi)} (\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\Omega}_j) (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{\Omega}_i \times \hat{\Omega}_j) g(\mathbf{R}_j, \hat{\Omega}_j) d\hat{\Omega}_j \\ &= \frac{4}{9} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} R_{ij\alpha} \hat{Q}_{\beta\mu}(i) Q_{\mu\gamma}(j) \end{aligned}$$

可得单分子势

$$\begin{aligned} \sum_j' V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)_j &= u_0(i) + u_N(i) \omega_N(i) \\ &\quad + u_X(i) \omega_X(i), \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} u_0(i) &= z V_0(r_{ij})_j, \\ u_N(i) &= V_N(r_{ij})_j, \\ \omega_N(i) &= \sum_j \frac{2}{3} \hat{Q}_{\mu\nu}(i) Q_{\mu\nu}(j), \quad (6) \\ u_X(i) &= V_X(r_{ij})_j, \\ \omega_X(i) &= \sum_j \frac{4}{9} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} R_{ij\alpha} \hat{Q}_{\beta\mu}(i) Q_{\mu\gamma}(j). \end{aligned}$$

考虑到

$$\begin{aligned} u_N \omega_N &= (u_N - u_N \chi \omega_N - \omega_N) + u_N \omega_N \\ &\quad + u_N \omega_N - u_N \chi \omega_N, \end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned} P(\mathbf{X}_i) &\doteq P_0(\mathbf{X}_i) [1 - \beta(u_N - u_N \chi \omega_N - \omega_N) \\ &\quad + (u_X - u_X \chi \omega_X - \omega_X)], \quad (7) \end{aligned}$$

式中

$$P_0(\mathbf{X}_i) = f(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i) g(\mathbf{R}_i, \hat{\Omega}_i), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} f(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i) &= \frac{1}{Z_r} \exp \{ -\beta[u_0(i) + u_N \omega_N \\ &\quad + u_X \omega_X] \}, \quad (9) \end{aligned}$$

$$g(\mathbf{R}_i, \hat{\Omega}_i) = \frac{1}{Z_\Omega} \exp \{ -\beta[u_N \omega_N + u_X \omega_X] \}. \quad (10)$$

配分函数 Z_r, Z_Ω 由归一化条件, 得

$$Z_r = \int_{\Delta} d\boldsymbol{\rho}_i \exp \{ -\beta[u_0(i) + u_N \omega_N + u_X \omega_X] \}, \quad (11)$$

$$Z_\Omega = \int_{4\pi} d\hat{\Omega}_i \exp \{ -\beta[u_N \omega_N + u_X \omega_X] \}. \quad (12)$$

至此, 我们得到了单分子分布函数.

4 自由能

若只考虑近邻相互作用, 在平均场近似下, 系统的 Helmholtz 自由能

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int_{\Delta_i}^{\Delta_j} \int_{\Delta_j}^{\Delta_i} V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) P(\mathbf{X}_i) P(\mathbf{X}_j) d\mathbf{X}_i d\mathbf{X}_j \\ &\quad + k_B T \sum_{i=1}^N \int_{\Delta_i}^{\Delta_i} P(\mathbf{X}_i) \ln P(\mathbf{X}_i) d\mathbf{X}_i \\ &= \frac{1}{2} D \int_{\Delta_i}^{\Delta_i} \left[\sum_j V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)_j + \frac{2}{\beta} \ln P(\mathbf{X}_i) \right] \\ &\quad \cdot P(\mathbf{X}_i) d\mathbf{X}_i, \quad (13) \end{aligned}$$

其中对格胞 i 求和已化为积分, D 为分子数密度, 利用前面推导的分布函数, 经过复杂的推导过程, 最后可得系统的自由能密度^[1]

$$f = u^{(0)} + u^{(1)} - \left[4u^{(0)} + \frac{2}{\beta} \ln(Z_r Z_\Omega) \right], \quad (14)$$

其中

$$\begin{aligned} u^{(0)} &= \frac{1}{2} D \{ z \ll V_0 \gg + A Q_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} \\ &\quad + B Q_{\mu\nu} \nabla^2 Q_{\mu\nu} + C \epsilon_{\alpha\beta\gamma} Q_{\beta\mu} \frac{\partial}{\partial R^\alpha} Q_{\mu\gamma} \}, \quad (15) \end{aligned}$$

¹私人通信.

$$u^{(1)} = \frac{1}{2} D\beta \{ H \text{tr}[Q^2] + J \text{tr}[Q^3] + K \text{tr}[Q^2] \}. \quad (16)$$

式中的系数

$$A = \frac{2}{3} z \ll V_N \gg,$$

$$B = \frac{1}{9} za^2 \ll V_N \gg,$$

$$C = \frac{4}{27} za^2 \ll V_X \gg,$$

$$H = -\frac{2}{15} z^2 (\ll V_N^2 \gg - \ll V_N \gg^2)$$

$$- \frac{4}{135} za^2 (\ll V_X^2 \gg - \ll V_X \gg^2),$$

$$J = -\frac{8}{21} z^2 (\ll V_N^2 \gg - \ll V_N \gg^2)$$

$$- \frac{8}{189} za^2 (\ll V_X^2 \gg - \ll V_X \gg^2),$$

$$K = \frac{4}{9} z^2 (\ll V_N^2 \gg - \ll V_N \gg^2), \quad (17)$$

式中 a 为相邻格胞之间的距离, $\ll V_\mu \gg$ 表示对 i 和 j 两次求平均,

$$\ll V_\mu(r_{ij}) \gg \\ = \int_{\Delta_i} \int_{\Delta_j} V_\mu(r_{ij}) f(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i) f(\mathbf{R}_j, \boldsymbol{\rho}_j) d\boldsymbol{\rho}_i d\boldsymbol{\rho}_j. \quad (18)$$

可见这些系数分别是分子作用势的某种统计平均, 都可以通过统计方法计算. 我们所得到的自由能的表达式同 Landau 理论的自由能表达式^[15-20]具有相同的形式, 可见推导是正确的.

5 序参数张量满足的微分方程及解

自由能密度的表达式中的第三项

$$u^{(2)} = - \left[4u^{(0)} + \frac{2}{\beta} \ln(Z_\alpha Z_\Omega) \right],$$

很容易证明

$$\frac{\partial u^{(2)}}{\partial Q_{\mu\nu}} - \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \frac{\partial u^{(2)}}{\partial \left(\frac{\partial Q_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha} \right)} + \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} \frac{\partial u^{(2)}}{\partial \left(\frac{\partial^2 Q_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha^2} \right)} = 0,$$

因此在导出方程时, 可使用等效自由能密度

$$f_{eq} = u^{(0)} + u^{(1)}.$$

设 $u^{(1)}$ 为微扰. 对于 $u^{(0)}$ 系统, 它是 $Q_{\mu\nu}$ 的泛函. 在附加条件

$$\text{tr}[Q^2] = \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} = \lambda = \text{常量} \quad (19)$$

下, 对 Q 求变分, 可得 Q 所满足的方程. 对方程求解, 假设胆甾相的螺旋轴为 X 轴, 得到满足自由能最小的两个特解为

$$Q^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix};$$

$$Q^{(x)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2qx & -\sin 2qx \\ 0 & -\sin 2qx & -\cos 2qx \end{bmatrix}. \quad (20)$$

(9, 10, 14—17) 式是格胞理论的基本方程, 以下计算在这些方程的基础上展开.

6 数值计算

我们求出了方程的特解. 因为方程是线性的, 一般解是以上这些特解的线性叠加. 序参数张量可设为 $Q = c_0 Q^{(0)} + c_x Q^{(x)}$, 由于

$$\sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} = \lambda = \text{常量},$$

取 $c_0 = \lambda \cos \zeta$, $c_x = \lambda \sin \zeta$, 则所选取的序参数张量的具体形式为

$$Q^{(\zeta)} = \sqrt{6} \lambda \cos \zeta \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{6} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{6} \end{bmatrix} \\ + \frac{\lambda \sin \zeta}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos 2qx & \sin 2qx \\ 0 & \sin 2qx & \cos 2qx \end{bmatrix}. \quad (21)$$

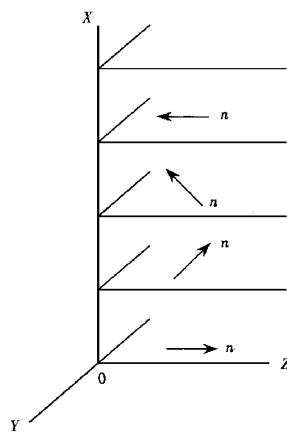


图 1

从局域来看, 胆甾相与向列相类似, 分子同样具有一个择优取向 n , 但是指向矢不是恒定的, 它的排列是螺旋状的, 如图 1 所示. 这里选择新的坐标系 $O-X'Y'Z'$ 即定域坐标系, 在新坐标系中 OX' 轴与原坐标系 OX 轴重合, OZ' 与指向矢的方向一致. 随着 x 的取值不同, 定域坐标系也不同. 但这种定域坐标

系在 $x=0$ 处与原坐标系是重合的. 在定域坐标系中, $Q^{(\zeta)}$ 是对角化的, 可表示为

$$Q^{(\zeta)} = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & s \end{pmatrix}, \quad (22)$$

其中

$$\begin{aligned} u &= \frac{\sqrt{6}}{3} \lambda \cos \zeta, \quad t = -\frac{\lambda \cos \zeta}{\sqrt{6}} - \frac{\lambda \sin \zeta}{\sqrt{2}}, \\ s &= -\frac{\lambda \cos \zeta}{\sqrt{6}} + \frac{\lambda \sin \zeta}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (23)$$

按照序参数张量的定义(3)式

$$s = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} = -\frac{\lambda \cos \zeta}{\sqrt{6}} + \frac{\lambda \sin \zeta}{\sqrt{2}}, \quad (24)$$

它即是“区域向列相”的长程取向序参数. 定义双轴序参数^[2]

$$\begin{aligned} \Delta &= u - t = \frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\ &= \frac{\sqrt{6}}{2} \lambda \cos \zeta + \frac{\lambda \sin \zeta}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (25)$$

显而易见(21)式中令 $x=0$, 即得(22)式, 因此, 某些理论计算如果所计算的物理量与空间位置无关, 可以在 $x=0$ 处作出.

有了序参数张量 $Q_{\mu\nu}$ 的具体形式(21)式, 把它代入自由能密度的表达式(14—16)式中, 得

$$f = u^{(0)} + u^{(1)}, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} u^{(0)} &= \frac{1}{2} D \{ z \ll V_0 \gg + A \lambda^2 - B \lambda^2 \sin^2 \zeta (2q)^2 \\ &\quad - C (2q) \lambda^2 \sin^2 \zeta \}, \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} u^{(1)} &= \frac{1}{2} D \beta \{ H \lambda^2 + J \frac{\lambda^3 \cos \theta}{\sqrt{6}} (2 \cos 2\zeta - 1) \\ &\quad + K \lambda^4 \}. \end{aligned} \quad (28)$$

可见自由能密度与 \mathbf{R} 无关. 系统自由能

$$\begin{aligned} F &= \int_V f \cdot d\mathbf{R} \\ &= V(u^{(0)} + u^{(1)}). \end{aligned} \quad (29)$$

序参量张量中的 $\cos \zeta$ 和 q , 可以通过自由能极小化来确定. 在自由能(26)—(28)式中, 对 q 求偏导数, 令其为零, 可得

$$q = -\frac{1}{3} \frac{\ll V_X \gg}{\ll V_N \gg}. \quad (30)$$

同样, 对 $\cos \zeta$ 求偏导数, 令其为零, 得

$$\cos \zeta = \frac{\delta - \sqrt{\delta^2 + 4\lambda^2}}{4\lambda}, \quad (31)$$

其中

$$\begin{aligned} \delta &= -\frac{1}{\sqrt{6}\beta} [2B(2q)^2 + 2C(2q)] \\ &= \frac{\frac{7}{27}a^2 \frac{\ll V_X \gg^2}{\ll V_N \gg}}{\sqrt{6}\beta (\ll V_N \gg^2 - \ll V_N^2 \gg)}. \end{aligned} \quad (32)$$

在求统计平均时, 分布函数应在定域坐标系写出. 由取向分布函数(10)式, 并令约化温度 $\tau = -\frac{kT}{z \ll V_N \gg}$ 和无量纲的量 $W = \frac{1}{27} a^2 \frac{\ll V_X \gg^2}{\ll V_N \gg^2}$, 可得到定域坐标系中的取向分布函数(令 $x=0$)

$$\begin{aligned} g(0, \hat{\Omega}) &= \frac{1}{Z_\Omega} \exp \left\{ \frac{1}{\tau} \left[\Omega_x^2 \left(\frac{\sqrt{6}}{3} \lambda \cos \zeta \right) \right. \right. \\ &\quad + \Omega_y^2 \left(-\frac{\lambda \cos \zeta}{\sqrt{6}} - \frac{\lambda \sin \zeta}{\sqrt{2}} \right) \\ &\quad \left. \left. + \Omega_z^2 \left(-\frac{\lambda \cos \zeta}{\sqrt{6}} + \frac{\lambda \sin \zeta}{\sqrt{2}} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sqrt{2} \lambda \sin \zeta (\Omega_y^2 - \Omega_z^2) W \right] \right\}. \end{aligned} \quad (33)$$

由(9)式, 得定域坐标系中的位置分布函数(令 $x=0$)

$$\begin{aligned} f(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i) &= \frac{1}{Z_r} \exp \left\{ \frac{1}{\tau} \left[\frac{V_\mu(\rho_i)}{\ll V_N \gg} + \frac{2}{3} \lambda^2 \frac{V_N(\rho_i)}{\ll V_N \gg} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{4}{3} \lambda^2 \sin^2 \zeta W \frac{V_N(\rho_i)}{\ll V_N \gg} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{8}{3} \lambda^2 \sin^2 \zeta W \frac{V_X(\rho_i)}{\ll V_X \gg} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (34)$$

由文献[7], 将 $V_\mu(r_i, r_j)$ 在 R_{ij} 附近展开, 再经统计平均后, 可得

$$\begin{aligned} \ll V_\mu \gg &= V_\mu(R_{ij}) + \left[\frac{2}{3} \frac{1}{R_{ij}} V'_\mu(R_{ij}) + \frac{1}{3} V''_\mu(R_{ij}) \right] \rho^2 \\ &\quad + \left[\frac{1}{15} \frac{1}{R_{ij}} V'_\mu(R_{ij}) + \frac{1}{60} V''_\mu(R_{ij}) \right] \rho^4 \\ &\quad + \left[\frac{1}{9} \frac{1}{R_{ij}} V'_\mu(R_{ij}) + \frac{1}{36} V''_\mu(R_{ij}) \right] \rho^2 \dots \end{aligned} \quad (35)$$

在定域坐标系中, 有以下三个方程

$$\begin{aligned} -\frac{\lambda \cos \zeta}{\sqrt{6}} + \frac{\lambda \sin \zeta}{\sqrt{2}} &= \int_{(4\pi)} P_Z(\Omega_z) g(0, \hat{\Omega}) d\hat{\Omega}, \\ \rho^2 &= \int_{\tau_i} \rho_i^2 f(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i) d\boldsymbol{\rho}_i, \\ \rho^4 &= \int_{\tau_i} \rho_i^4 f(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i) d\boldsymbol{\rho}_i. \end{aligned} \quad (36)$$

方程的等式两边都包含有变量 λ , ρ^2 , ρ^4 , 因此, 就可通过自洽的方法, 计算出在不同的约化温度 τ 下的 λ , ρ^2 , ρ^4 . 由此可以根据(24)式和(25)式计算长程取向序参数 S 和双轴序参数 Δ .

7 结果与讨论

实验上测得的长程取向序参数 S 随温度的变

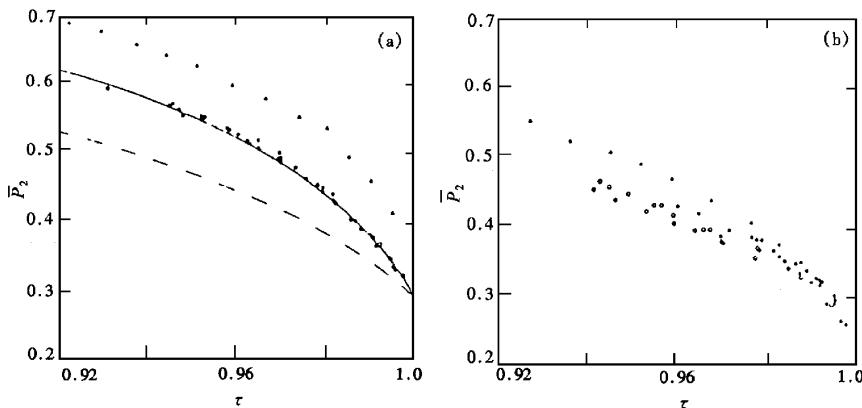


图 2 序参数 S 随温度的变化关系

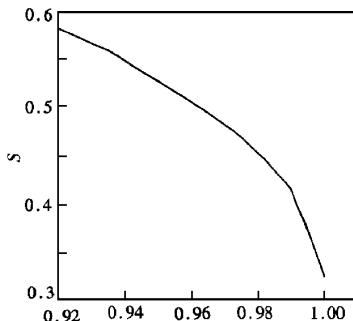


图 3

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_N} = 0.0003, \frac{\epsilon_X}{\epsilon_N} = 0.003, \frac{\sigma}{a} = 1.0$$

对于双轴性,人们通常注意的是 η 的性质。这里 $\eta = \Delta/s$, 图 4 给出了双轴序 η 随约化温度 τ/τ_c 的变化曲线。图中, 双轴序参数随着温度的升高而增大, 在相变点附近, 双轴序上升很快。为了便于比较, 图 5 和图 6 分别列出了 Yaniv^[22] 的实验结果和 Lin-Liu^[2] 等人的理论结果。同 Lin-Liu 等人的理论结果相比较可以看出, 在相变点附近, 双轴序参数上升很快, 比 Lin-Liu 的工作更接近实验结果。而且通过计算发现, 当 ϵ_X/ϵ_N 较小 ($< 10^{-3}$), 则双轴序参数近似为零; 当 ϵ_X/ϵ_N 较大 ($\sim 10^{-1}$), 则双轴序参数较明显。由此可见, 分子作用势中的 V_X 项对于双轴序的产生起着决定作用。

1. 我们在计算双轴序参数时考虑了 V_X 项, 同时考虑了空间关联与取向关联的耦合。在取向分布函数中包含有位置的平均, 在位置分布函数中也包

化关系和向列相的情况相类似。为了便于比较, 我们给出 Car^[21] 测得的实验结果, 如图 2。本文数值计算结果如图 3 所示, 在相变点 $S_c = 0.3244$, 与 Lin-Liu 的平均场近似结果 $S_c = 0.33$ 相近。

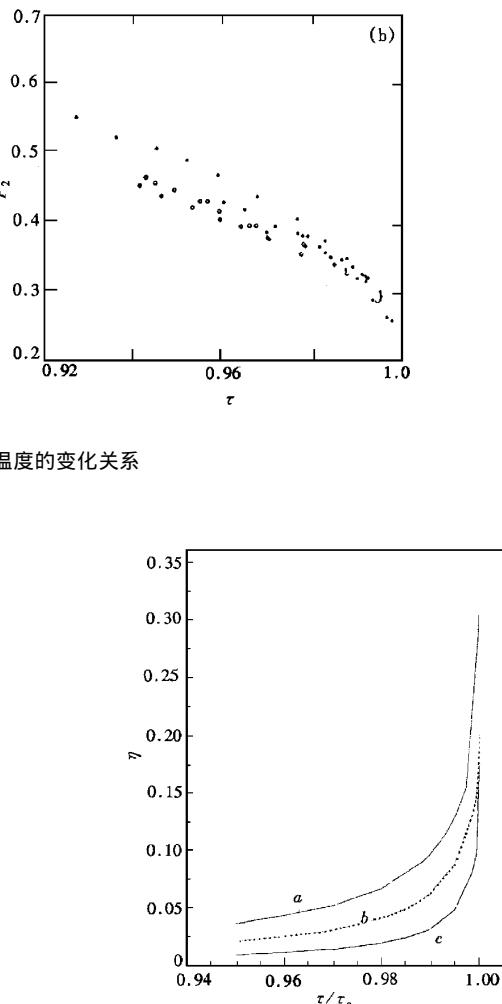


图 4 双轴序的理论结果

$$a: \frac{\epsilon_0}{\epsilon_N} = 0.0003, \frac{\epsilon_X}{\epsilon_N} = 0.2, \frac{\sigma}{a} = 1.0$$

$$b: \frac{\epsilon_0}{\epsilon_N} = 0.0003, \frac{\epsilon_X}{\epsilon_N} = 0.15, \frac{\sigma}{a} = 1.0$$

$$c: \frac{\epsilon_0}{\epsilon_N} = 0.0003, \frac{\epsilon_X}{\epsilon_N} = 0.1, \frac{\sigma}{a} = 1.0$$

含有取向的平均。

2. 我们的自由能表达式, 在形式上与 Landau 唯象理论中的自由能表达式具有相同的形式, 它包含了序参数张量的立方和四次方项, 这是对以前理论的修正。

3. 在液晶胆甾相中, 可以出现蓝相, 蓝相(特别是 BPI 和 BPII)的物理性质具有空间群 O 群对称性。近几十年来, 液晶的蓝相受到广泛的注意。实验上发现, 蓝相一般出现在双轴序大的胆甾相液晶中,

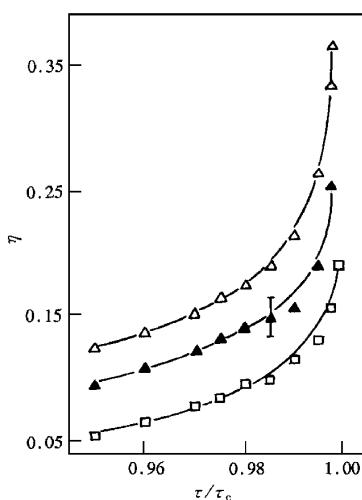


图 5 双轴序的实验结果

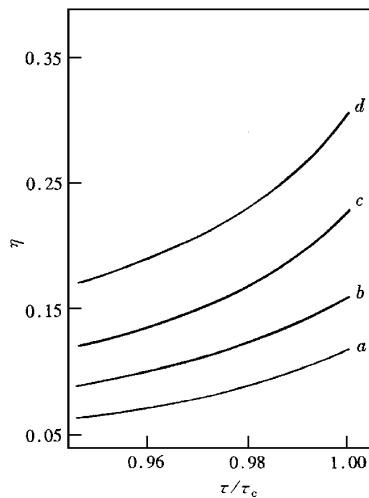


图 6 Lin-Liu 等人的理论结果

a $\epsilon = 0.2$; b $\epsilon = 0.3$; c $\epsilon = 0.4$; d $\epsilon = 0.7$
 ϵ 为手性相互作用系数

而我们的理论发现,对于手性项 V_X 强的手性液晶体系,双轴序表现明显,这些结果对于研究蓝相都具有指导意义。而且,我们所建立的关于序参数张量所满足的方程,它的特解根据对称性的要求,可以构造出 BPI 和 BPII 的序参数张量。因此我们所建立的关于胆甾相的统计理论,可以推广来研究蓝相。

- [1] Yaniv N. A. P. Vaz ,G. Chidichimo ,J. W. Doane ,*Phys. Rev. Lett.* ,**A21**(1981) A6.
- [2] Y. R. Lin-Liu M. A. Lee ,*Phys. Rev.* ,**A28**(1983) 2580.
- [3] J. G. Kirkwood *J. Chem. Phys.* ,**18**(1950),380.
- [4] 吴杭生、杨国琛 *物理学报* ,**16**(1960),143 [Hang-sheng Wu ,Guo-Chen Yang ,*Acta Physica Sinica* ,**16**(1960),143(in Chinese)].
- [5] 杨国琛、张志东 *物理学报* ,**37**(1988),635 [Guo-chen Yang ,Zhi-dong Zhang ,*Acta Physica Sinica* ,**37**(1988),635(in Chinese)].
- [6] 杨国琛、钱祥忠 *物理学报* ,**A2**(1993),551 [Guo-chen Yang ,Xiang-zhong Qian ,*Acta Physica Sinica* ,**A2**(1993),551(in Chinese)].
- [7] 杨国琛、张志东、赵同军 *物理学报* ,**A4**(1995),513 [Guo-chen Yang Zhi-dong Zhang ,Tong-jun Zhao ,*Acta Physica Sinica* ,**A4**(1995),513(in Chinese)].
- [8] Y. R. Lin-Liu ,Y. M. Shih ,C. W. Woo ,H. T. Tan ,*Phys. Rev.* ,**A14**(1976),A45.
- [9] V. T. Rajan ,C. W. Woo ,*Phys. Rev.* ,**A17**(1978),382.
- [10] M. Nakagawa ,T. Akahane ,*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ,**90**(1982),53.
- [11] B. W. van der Meer ,G. Votogen ,A. J. Dekker ,J. G. J. Yama ,*J. Chem. Phys.* ,**65**(1976),3935.
- [12] G. R. Luckhurst and C. Zannoni ,*Nature* (London),**267**(1977),412.
- [13] R. Tao ,P. Sheng ,Z. F. Lin ,*Phys. Rev. Lett.* ,**70**(1993),1271.
- [14] C. Zannoni ,*The Molecular Physics of Liquid Crystals* ,edited by G. R. Luckhurst ,G. W. Gray (Academic Press ,1979),Chap. 2.
- [15] P. G. de Gennes ,*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ,**12**(1971),193.
- [16] S. A. Brazovskii ,V. M. Filev ,*Sov. Phys. JETP* ,**48**(1978),573.
- [17] R. M. Hornreich ,M. Kugler and S. Shtrkman ,*Phys. Rev. Lett.* ,**A48**(1982),1407.
- [18] H. Grebel ,R. M. Hornreich ,S. Shtrkman ,*Phys. Rev.* ,**A30**(1984),3264.
- [19] S. Meiboom ,J. P. Sethna ,W. F. Brinkman ,*Phys. Rev.* ,**A27**(1983),A38.
- [20] L. Longa ,W. Fink ,H. R. Trebin ,*Phys. Rev.* ,**E50**(1994),3841.
- [21] S. G. Car ,S. K. Khoo ,G. R. Luckhurst ,H. T. Smith ,*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ,**45**(1978),161.
- [22] Z. Yaniv ,Nuno A. P. Vaz ,Giuseppe Chidichimo ,J. William Doame ,*Phys. Rev. Lett.* ,**A2**(1981),A6.

PHASE-INDUCED BIAXIALITY IN CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

HAN BING

(Institute of Physics & Condensed Matter Center , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080)

YANG GUO-CHEN

(Department of Mathematics and Physics , Hebei Institute of Technology , Tianjin 300130)

(Received 29 April 1999)

ABSTRACT

The liquid cell theory can be successfully applied to cholesteric liquid crystals. Using the statistical methods and defining an order parameter tensor , we deduce the distribution function and the Helmholtz free energy , which is the function of the order parameter tensor and its derivatives. The expression of the free energy we obtain has the same form with of the Landau theory. In a local coordinate system , the long-range orientational parameter S and the phase-induced biaxiality order parameter Δ are defined. By minimizing the Hemholtz free energy , we numerically calculate the temperature dependence of S and Δ . The results agree with the experiment.

PACC : 1240E ; 6470M