

弹性形变对丝状相液晶相变的影响

刘 红

(南京师范大学物理系,南京 210024)

(1999 年 8 月 29 日收到, 1999 年 10 月 3 日收到修改稿)

应用 Saupe 形式的弹性自由能, 研究了简单的扭曲, 展曲和弯曲形变对相变的影响. 结果表明, 弹性形变可以产生从各向同性相至双轴丝状相的一级相变, 对螺状相液晶, 当系统手征性增加并超过某一临界值时, 一级相变可过渡到二级相变.

PACC: 6130; 6470M; 6220D

1 引 言

利用液晶的 Landau 自由能理论, 导出双轴丝状相液晶弹性自由能的 Govers^[1]形式, 并求出 Govers^[1]形式和 Saupe^[2]形式之间的相互转换关系. 自从 Yu 和 Saupe^[3]在“双亲性”溶液中发现溶致双轴丝状相以来, 人们一直在实验上寻找其他的双轴丝状相^[4-7]. 理论研究^[8-12]则着重于寻找可能发生双轴丝状相的机制. 产生双轴丝状相的一个原因是分子形状的非单轴性. 对液晶分子间相互作用的研究^[9]表明, 具有非零球四极矩 Q_{20} 和 $Q_{2\pm 2}$ 的分子可产生宏观双轴相. 这种分子可看为两长度不同但垂直相交的棒. 分子间的相互作用就是棒与棒之间相互作用的叠加. 长棒间的相互作用使其趋于沿某一轴(如指向矢 \hat{a})排列, 而短棒则趋于沿垂直于 \hat{a} 轴的平面内的某一轴(如指向矢 \hat{b})排列, 因而形成双轴相. 产生双轴相的另一个原因是分子的复合结构. 在溶致液晶中溶液浓度的变化可使复合结构的形状具有非单轴性(如长方体形复合结构). Yu 和 Saupe^[3]就是在这种溶液中发现了双轴相. 产生双轴相的另一个原因是外场的作用^[12]. 对于具有负介电各向异性的液晶分子($\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$), 在平行于 \hat{n} 的外电场中, 分子长轴趋于在垂直于 E 的平面内排列. 降低温度可使棒沿平面内某一轴排列的有序性增加而产生双轴相. 以上为产生体双轴相的三个主要原因. 本文应用液晶的 Landau 弹性自由能, 讨论了简单的扭曲, 展曲和弯曲形变对丝状相液晶相变的影响.

2 弹性自由能

液晶的弹性自由能为外界在改变指向矢和分子沿指向矢排列的有序度过程中所做的功, 与系统的序参数有关. 为此, 考虑 Landau 的自由能

$$F = \frac{1}{2} A Q_{ij} Q_{ji} + \frac{1}{3} B Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} + \frac{1}{4} C (Q_{ij} Q_{ji})^2 + \frac{1}{2} L_1 (\partial_i Q_{jk} \times \partial_j Q_{ik}) + \frac{1}{2} L_2 (\partial_i Q_{ik} \times \partial_j Q_{jk}) - 2d\epsilon_{ijk} Q_{in} Q_{jn} Q_{in} (1)$$

其中 $Q_{ij} = \frac{3}{2} S (c_i c_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}) + \frac{P}{2} (a_i a_j - b_i b_j)$, $i, j = 1, 2, 3$. Q_{ij} 是序参数矩阵元, S 和 P 是序参数, a_i, b_i 和 c_i 为形成右手系相互正交的三个指向矢 $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ 的直角坐标分量. 当 $\hat{a} = \hat{x}, \hat{b} = \hat{y}, \hat{c} = \hat{z}$ 时, 序参数矩阵元 $Q_{xx} = -(S - P)/2, Q_{yy} = -(S + P)/2, Q_{zz} = S, Q_{ij} = 0, i \neq j$.

将 Q_{ij} 的表达式代入(1)式, 并略去了 $T_1(Q^2)$ $T_1(Q^3)$ 等高阶项, 得到无形变时的自由能 F_0 ,

$$F_0 = \frac{1}{9} A (3S^2 + P^2) + \frac{2}{27} BS (S^2 - P^2) + \frac{1}{81} C (3S^2 + P^2)^2. \quad (2)$$

当形变为零时, 各向同性相至丝状相的相变发生在 $A = 0$ 附近, 因此可假设系统自由能对温度的依赖关系包含在系数 A 中. 现将此假设推广到有形变的自由能表达式(1)式中. 由于自由能必须在 S 和 P 的某个有限值取极小值, 系数 $C > 0$.

当丝状相液晶有形变时, 作为零级近似, 可假设

序参数 S 和 P 不随位置变化. 将 Q_{ij} 代入(1)式, 并利用 $a_i a_j = \delta_{ij} - b_i b_j - c_i c_j$, 可以发现有以下几个独立的不变量

$$\begin{aligned}
& c_i \mathcal{E}_{j \, j} + c_j \mathcal{E}_{j \, i}, \quad c_i c_j c_k \mathcal{E}_{k \, j} - b b_j c_i \mathcal{E}_{k \, j}, \quad b_i b_j \mathcal{E}_{j \, j}, \\
& b_j b_j \mathcal{E}_{i \, i} - b b_k b_k \mathcal{E}_{k \, j}, \quad c c_j b_i b_k \mathcal{E}_{k \, j} - c b_j c_j b_k \mathcal{E}_{k \, j}, \quad c b_j c_k b_k \mathcal{E}_{j \, j}, \\
& \mathfrak{E}_{ijk} \mathcal{E}_{k \, j} + \mathfrak{E}_{imn} b_m c_n b_j \mathcal{E}_{j \, i}, \quad \mathfrak{E}_{ijk} b_k b_j \mathcal{E}_{j \, i} - c c_j \mathcal{E}_{j \, i} = c c_i \mathcal{E}_{j \, i} - b b_j \mathcal{E}_{j \, i} - b b_i \mathcal{E}_{j \, i}.
\end{aligned}$$

若假定边界条件为强锚泊, 可略去对表面能有贡献的量 $c_i c_j \cdot ji - c_j c_i \cdot ji$, 和 $b_i b_j \cdot ji - b_j b_i \cdot ji$. 其余的项经整理后可写成与 Govers 弹性能相似的形式

$$\begin{aligned}
F_G = & \frac{1}{2} \{ K_{a1} (\nabla \cdot \hat{a})^2 + K_{a2} (\hat{a} \cdot \nabla \times \hat{a})^2 \\
& + K_{a3} (\hat{a} \times \nabla \times \hat{a})^2 + K_{b1} (\nabla \cdot \hat{b})^2 \\
& + K_{b2} (\hat{b} \cdot \nabla \times \hat{b})^2 + K_{b3} (\hat{b} \times \nabla \times \hat{b})^2 \\
& + K_{c1} (\nabla \cdot \hat{c})^2 + K_{c2} (\hat{c} \cdot \nabla \times \hat{c})^2 \\
& + K_{c3} (\hat{c} \times \nabla \times \hat{c})^2 + 2K_{ca} (\hat{c} \cdot \nabla \times \hat{a})^2 \\
& + 2K_{ab} (\hat{a} \cdot \nabla \times \hat{b})^2 + 2K_{bc} (\hat{b} \cdot \nabla \times \hat{c})^2 \\
& + 2K_a (\hat{a} \cdot \nabla \times \hat{a}) + 2K_b (\hat{b} \cdot \nabla \times \hat{b}) \\
& + 2K_c (\hat{c} \cdot \nabla \times \hat{c}) \}, \quad (3)
\end{aligned}$$

其中

$$K_{a1} = K_{a3} = -\frac{1}{2}(2L_1 + L_2)(3S - P)P,$$

$$K_{a2} = - L_1(3S - P)P,$$

$$K_{b1} = K_{b3} = \frac{1}{2}(2L_1 + L_2)(3S + P)P,$$

$$K_{b2} = L_1(3S + P)P,$$

$$K_{c1} = K_{c3} = \frac{1}{4}(2L_1 + L_2)(9S^2 - P^2),$$

$$K_{c2} = \frac{1}{2} L_1 (9S^2 - P^2),$$

$$K_{ca} = K_{ab} = K_{bc} = 0 \, ,$$

$$K_a = -\frac{4d}{9}(3S - P)P,$$

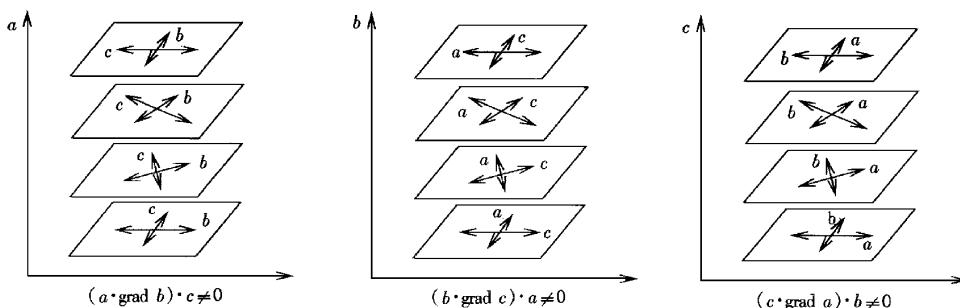
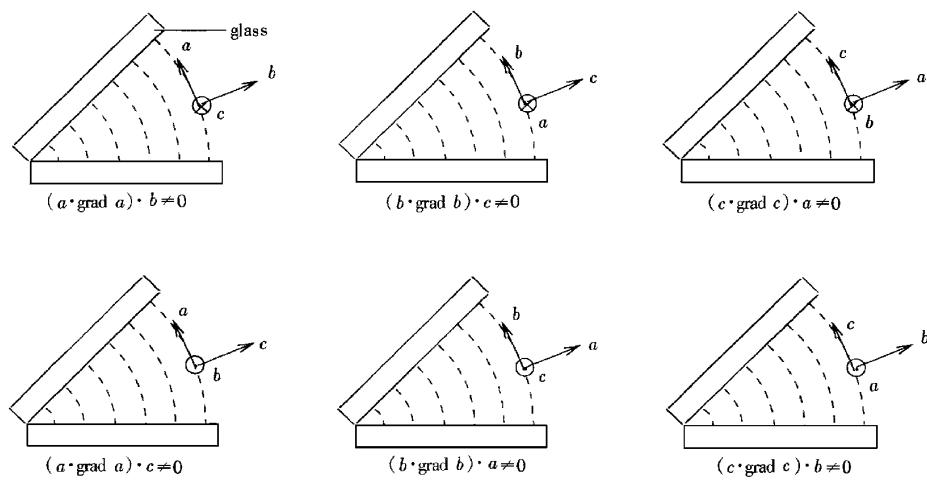


图1 由 K_{aa}, K_{bb}, K_{cc} 项描写的三个简单扭曲形变模式

图2 由 $K_{ab}, K_{bc}, K_{ca}, K_{ac}, K_{ba}, K_{cb}$ 项描写的六个简单展曲弯曲形变模式

$$+2(\hat{b} \times \nabla \times \hat{b}) \cdot (\hat{a} \times \nabla \times \hat{c}),$$

$$(\hat{a} \cdot \nabla \times \hat{a})^2 = [\hat{a} \cdot (\hat{b} \cdot \nabla \hat{c})]^2 + [\hat{b} \cdot (\hat{a} \cdot \nabla \hat{a})]^2$$

$$-2(\hat{b} \times \nabla \times \hat{b}) \cdot (\hat{c} \times \nabla \times \hat{c})$$

$$+2\nabla \cdot (\hat{a} \nabla \cdot \hat{a} + \hat{a} \times \nabla \times \hat{a}),$$

$$(\hat{a} \times \nabla \times \hat{a})^2 = (\hat{b} \cdot \nabla \times \hat{a})^2 + (\hat{c} \cdot \nabla \times \hat{a})^2,$$

$$\hat{a} \cdot \nabla \times \hat{a} = \hat{a} \cdot (\hat{c} \cdot \nabla \hat{b}) - \hat{a} \cdot (\hat{b} \cdot \nabla \hat{c}), \quad (6)$$

以及将(6)式中的 $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ 换成 $\hat{b}, \hat{c}, \hat{a}$ 和 $\hat{c}, \hat{a}, \hat{b}$ 得到的方程, 有

$$K_{aa} = \frac{1}{2} L_1 (3S + P)^2, \quad K_{bb} = \frac{1}{2} L_1 (3S - P)^2, \quad K_{cc} = 2L_1 P^2,$$

$$K_{ab} = (2L_1 + L_2)P^2, \quad K_{ac} = \frac{1}{4}(2L_1 + L_2)(3S - P)^2, \quad K_{ba} = (2L_1 + L_2)P^2,$$

$$K_{bc} = \frac{1}{4}(2L_1 + L_2)(3S + P)^2, \quad K_{ca} = \frac{1}{4}(2L_1 + L_2)(3S - P)^2, \quad K_{cb} = \frac{1}{4}(2L_1 + L_2)(3S + P)^2,$$

$$C_{ab} = \frac{1}{4}L_2(9S^2 - P^2), \quad C_{ca} = \frac{1}{2}L_2(3S + P)P, \quad C_{bc} = -\frac{1}{2}L_2(3S - P)P,$$

$$k_a = -\frac{2d}{9}(3S + P)^2, \quad k_b = -\frac{2d}{9}(3S - P)^2, \quad k_c = -\frac{8d}{9}P^2.$$

(7)

(7)式给出的弹性系数在 $P \rightarrow -P, \hat{a} \rightarrow \hat{b}$ 操作下保持不变, 这符合自由能旋转不变性. 以下我们将使用双轴丝状相液晶自由能 $F = F_0 + F_s$, 其中 F_0 和 F_s 分别由(2)和(7)式给出.

3 弹性形变对相变的影响

考虑上下分别位于 $\pm l$ 处两平板之间的丝状相液晶. 对波矢 $q_0 = 2\pi/p \neq 0$ 的螺状相液晶, 若上下表面易取向轴 \hat{a}_0 和 \hat{b}_0 均在板平面内, 则指向矢 \hat{a} 和 \hat{b} 绕垂直于表面的方向 \hat{c} (即 z 轴) 旋转. 这里 p 是螺距. 对于波矢为零的丝状相液晶, 指向矢 \hat{a} 和 \hat{b} 在界面的强锚泊可使指向矢 \hat{a} 从 $z = -l$ 处 \hat{a}_0 的方向

$$F_s = \frac{1}{2} K_{cc} [\hat{b} \cdot (\hat{c} \cdot \nabla \hat{a})]^2 + k_c \hat{b} \cdot (\hat{c} \cdot \nabla \hat{a})$$

$$= L_1 P^2 \theta_z^2 - \frac{8d}{9} P^2 \theta_z, \quad (8)$$

其中 $\theta_z = \frac{d\theta}{dz}$ 由边界条件决定. 对螺状相液晶, $\theta_z = \frac{\phi + n\pi}{2l}, n = 0, 1, 2, \dots$ 其中 n 的取值限于 $2\kappa_0 l - \frac{\pi}{2} < \phi + n\pi < 2\kappa_0 l + \frac{\pi}{2}$, $\kappa_0 = \frac{4d}{9L_1}$. 对丝状相液晶 $d = 0, \theta_z = \frac{\phi}{2l}$.

总自由能密度为

$$F = \frac{1}{9}A(3S^2 + P^2) + \frac{2}{27}BS(S^2 - P^2) + \frac{1}{81}C(3S^2 + P^2)^2 - \lambda P^2, \quad (9)$$

其中 $\lambda = -L_1\theta_z^2 + \frac{8d}{9}\theta_z$. 根据 d 和 L_1 的相对取值大小, λ 可正可负. 令

$$S = \frac{\alpha u}{\sqrt{3}}, P = \alpha v, \alpha = \frac{2B}{\sqrt{3}C}, t = \frac{27AC}{B^2}, \kappa = \frac{243C}{4B^2}\lambda, f = \frac{243C}{4B^2\alpha^2}F. \text{ 自由能密度化为}$$

$$f = \frac{1}{4}t(u^2 + v^2) + (u^3 - 3uv^2) + (u^2 + v^2)^2 - \kappa v^2. \quad (10)$$

Grebel 等^[11]考虑了螺状相液晶中 u 和 v 在平衡态的解. 本文的目的在于将螺状相的情况推广到丝状相液晶在扭曲, 展曲, 弯曲情形下的相变. 为此, 沿用文献[11]的办法, 作变量代换 $u = r\sin\theta, v = r\cos\theta$, 并令

$$f = \frac{\partial f}{\partial r} = \frac{\partial f}{\partial \theta} = 0, \quad (11)$$

得到方程

$$\frac{1}{4}t_{IB} + r\sin^3\theta - 3r\sin\theta\cos^2\theta + r^2 - \frac{1}{4}\kappa\cos^2\theta = 0, \quad (12a)$$

$$\frac{1}{2}t_{IB} + 3r\sin^3\theta - 9r\sin\theta\cos^2\theta + 4r^2 - \frac{1}{2}\kappa\cos^2\theta = 0, \quad (12b)$$

$$3r\sin^2\theta - 3r\cos^2\theta + 6r\sin^2\theta + 2\kappa\sin\theta = 0. \quad (12c)$$

由(12a)和(12b)式, 得

$$r = -\frac{1}{2}(\sin^3\theta - 3\sin\theta\cos^2\theta). \quad (13)$$

将(13)式代入(12c)式, 求解 θ , 得

$$\sin\theta = -\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4}(1 + \frac{1}{3}\kappa)\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

由此可得

$$\frac{S}{\alpha} = \frac{1}{8\sqrt{3}}\left(1 - \frac{1}{3}\kappa + \sqrt{1 + \frac{1}{3}\kappa}\right), \quad (15)$$

$$\frac{P}{\alpha} = -\frac{1}{8\sqrt{3}}\sqrt{9 - \kappa}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{1}{3}\kappa}\right).$$

当 $\kappa \rightarrow 9$ 时, $S \rightarrow 0, P \rightarrow 0$. 当 $\kappa > 9$ 时, κ 只有零解. 将(13)和(14)式代入(12a)式, 可求出从各向同性相

至双轴相的一级和二级相变温度

$$t_{IB} = \begin{cases} \frac{1}{2}\left[1 + \kappa + (1 + \frac{1}{3}\kappa)^{\frac{3}{2}}\right] & \kappa < 9, \\ \kappa & \kappa > 9. \end{cases} \quad (16)$$

对于波矢为零的丝状相液晶, $\kappa < 0$. 令 $\kappa = -\bar{\kappa}$, 则在相变时

$$\frac{S}{\alpha} = \frac{1}{8\sqrt{3}}\left(1 + \frac{1}{3}\bar{\kappa} + \sqrt{1 - \frac{1}{3}\bar{\kappa}}\right), \quad (17)$$

$$\frac{P}{\alpha} = -\frac{1}{8\sqrt{3}}\sqrt{9 + \bar{\kappa}}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{1}{3}\bar{\kappa}}\right).$$

相变温度为

$$t_{IB} = \frac{1}{2}\left[1 - \bar{\kappa} + (1 - \frac{1}{3}\bar{\kappa})^{\frac{3}{2}}\right], \bar{\kappa} < 3. \quad (18)$$

与各向同性相至单轴相的相变温度 $t_{IN} = 1 - 3\bar{\kappa}$ 比较, 在 $0 \leq \bar{\kappa} \leq 3$ 的范围内, $t_{IB} > t_{IN}$. 因此, 液晶将在较高的温度发生从各向同性相至双轴相的一级相变. 注意到在 $\kappa = 0$ 时, $P = -3S$ 为沿 x 轴的单轴相. 这表明从各向同性相至双轴相的相变是由扭曲形变引起的. 由于指向矢 \hat{a} 的扭曲形变, 使得棒状液晶分子除了受到周围分子产生的丝状相平均场的作用以外, 还要受到一扭曲场的作用. 前者使分子长轴沿指向矢 \hat{a} 轴对称排列, 后者使分子偏向于沿与 \hat{a} 和螺旋轴 \hat{c} 相垂直的轴 \hat{b} 排列. 从而产生双轴相.

为研究展曲与弯曲形变对丝状相液晶相变的影响, 考虑处于内外半径分别为 r_1 和 r_2 的同轴圆柱体内的丝状相液晶. 设在内外表面上, 易取向轴 \hat{a}_0, \hat{b}_0 和 \hat{c}_0 分别沿 $\hat{r}, \hat{\theta}$ 和 \hat{z} 方向, 其中 $\hat{r}, \hat{\theta}, \hat{z}$ 为柱坐标的单位矢量. 设边界条件为强锚泊, 则在同轴圆柱内

$$\hat{a} = \hat{r}, \hat{b} = \hat{\theta}, \hat{c} = \hat{z}. \text{ 这对应指向矢 } \hat{a} \text{ 展曲, } \hat{b} \text{ 弯曲. 由图 2 可知(5)式中的自由能只有 } K_{ba} \text{ 项不为零, 即}$$

$$F_s = \frac{1}{2}K_{ba}[\hat{a} \cdot (\hat{b} \cdot \nabla \hat{b})]^2 = \frac{1}{2r^2}(2L_1 + L_2)P^2. \quad (19)$$

因此总自由能密度的形式与(10)式相同. 与(10)式比较, 可知 $\kappa = -\frac{243C}{8B^2r^2}(2L_1 + L_2) = -\bar{\kappa} < 0$, 因此根据类似的分析可得到各向同性相至双轴相的一级相变. 严格地讲, 自由能是位置 r 的函数, 因此序参数亦应与 r 有关. 在解平衡态时的序参数时应考虑自由能中序参数的导数部分. 这里为了突出物理

问题,只考虑了平衡态的零级近似.由 $\bar{\kappa} \propto \frac{1}{r^2}$ 可以看出,当 $r \rightarrow \infty$, $\bar{\kappa} \rightarrow 0$.这时形变趋于零,双轴相序参数 $P \rightarrow -3S$,双轴相趋于单轴相.因此在接近内表面处的液晶双轴性较强,而在接近外表面的则较弱.

要研究指向矢 \hat{a} 弯曲, \hat{b} 展曲的形变对相变的影响,由图2可知只需将自由能中的 a , b 脚标对调.由(7)式可知,自由能形式与(19)式完全相同.因此其相变的结果也相同.由于指向矢 \hat{a} 在展曲和弯曲形变中受到形变场的作用,使长棒形分子趋于沿 \hat{b} 的方向排列,因而产生双轴相.

4 小 结

应用弹性系数与序参数有关的Saupe双轴相液晶自由能公式,我们研究了三种简单形变对丝状相液晶从各向同性相到丝状相相变的影响.由于形变产生的附加场,长棒形液晶分子沿原单轴指向矢 \hat{a} 的方向朝垂直于 \hat{a} 和无形变的指向矢 \hat{c} 的方向 \hat{b} 偏

移,这就产生了在 \hat{a} , \hat{b} 平面内的双轴相.对扭曲,展曲和弯曲的三个简单形变模式的定量研究给出了从各向同性相至双轴相的相变温度和序参数.对无内禀螺旋性的丝状相,相变为一级相变,而对螺状相液晶,当系统的手征性超过某一临界值,一级相变变为二级相变.

- [1] Govers G, Vertogen ,*Phys. Rev.* ,**A30**(1984),1998.
- [2] A. Saupe *J. Chem. Phys.* ,**75**(10)(1981) ,5118.
- [3] J. Yu ,A. Saupe *Phys. Rev. Lett.* ,**A5**(1980),1000.
- [4] J. F. Li ,*Europhys. Lett. (Switzerland)* ,**25**(3)(1994) ,199.
- [5] S. Chandrasekar ,G. G. Nair ,D. S. Shankar Rao ,S. K. Prasad ,*Liq. Cryst.* ,**24**(1)(1998) ,67.
- [6] F. Hessel ,H. Finkelman ,*Polymer Bull.* ,**15**(1986) ,349.
- [7] A. H. Windel ,C. Viney ,R. Golombok ,A. M. Donald ,G. R. Mitchell ,*Faraday Disc. Chem. Soc.* ,**79**(1985) ,55.
- [8] R. Alben *J. Chem. Phys.* ,**59**(1973) ,4299.
- [9] M. J. Freiser ,*Phys. Rev. Lett.* ,**24**(1970),1041.
- [10] J. P. Straley ,*Phys. Rev.* ,**A10**(1974),1881.
- [11] H. Grebel ,R. M. Hornreich ,S. Shtrikman ,*Phys. Rev.* ,**A28**(1983),1114.
- [12] P. Palfy-Muhray ,G. L. Hoatson ,*Phys. Rev.* ,**A44**(1991),5052.

PHASE TRANSITION IN NEMATICS INDUCED BY ELASTIC DISTORTION

LIU-HONG

(Department of Physics , Nanjing Normal University , Nanjing 210024 , China)

(Received 29 August 1999 ; revised manuscript received 3 October 1999)

ABSTRACT

With elastic constants as functions of the order parameters, we have obtained a Landau's elastic free energy expression for biaxial nematic liquid crystals similar to that used by Govers. The relationship between this Govers form and the Saupe form for biaxial nematics is obtained. It shows that simple distortion, splay, twist or bend, may lead to a first order phase transition from isotropic phase to biaxial nematic phase. However, in the case of cholesteric liquid crystal, there exists a critical chirality, above which, instead of first order, the phase transition becomes second order.

PACC : 6130 ; 6470M ; 6220D