

文章编号: 1007-2780(2009)01-0001-08

双轴向列相液晶弹性系数的理论推导

张瑞玲, 刘 红

(南京师范大学 物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097, E-mail: zhangruiling@126.com)

摘 要: 将双轴向列相液晶的分子简化为 3 根互相垂直的长棒, 利用棒与棒之间相互作用能的叠加, 得到分子间的总相互作用能。将其展开至指向矢形变的二阶项, 得到与指向矢形变有关的 12 个转动不变量, 整理得到与 Saupe 形式一致的弹性能密度公式, 其 12 个弹性系数与分子结构有明确关系。对 12 个弹性系数中的 9 个简单形变弹性系数与分子棒长间的关系进行了讨论。当分子形状为非轴对称时, 系统为双轴相。对于 3 根棒长均不相等的分子, 沿指向矢无形变方向(如 ξ) 的分子长棒对弹性能无贡献, 而与 ξ 相垂直的两指向矢方向的分子长棒对弹性能有贡献, 且弹性系数取决于 2 棒长差的平方。由于分子形状的非轴对称性与棒长差有关, 非轴对称性越强, 弹性系数越大。当棒长差为零时, 分子形状为轴对称, 弹性系数归结为单轴相弹性系数。

关 键 词: 双轴向列相液晶; 弹性系数; 指向矢形变

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

1 引 言

在向列相液晶中, 对于非轴对称的液晶分子, 理论分析表明, 由于分子的相互作用可产生双轴向列相。双轴向列相液晶的实验验证是当前一个具有挑战性的课题。1970 年, Freiser 在理论上预言了双轴相的存在^[1], 但直到 1980 年才由 Yu 和 Saupe 通过变化溶致液晶的浓度和温度, 在由 K, 十二酸酯-1 正癸醇构成的混合物中测出双轴相^[2]。小分子热致液晶中的双轴相则在经过了 20 年的争议后才被证实。Acharya 在由刚性弯曲核分子(或 V 形分子)构成的热致液晶中测出了其独特的 X 射线衍射图案, 结果清晰地展示出系统的双轴相^[3]。Bates 等人通过对 V 形分子的 Monte Carlo 模拟^[4], 也发现了双轴相的存在。由于双轴向列相在显示上的潜在应用, 双轴向列相的相关理论和实验研究重新引起了人们的兴趣。

在双轴相的基础研究中, 弹性理论是一重要部分。1981 年, Saupe^[5] 采用与固体弹性理论相似的方法, 导出了双轴向列相液晶弹性能密度公

式, 其中包含 12 个独立的弹性系数, 其值由实验测量决定。1984 年, E. Govers 和 G. Vertogen^[6] 等人将在实验室坐标系中的双轴相序参数矩阵表达式代入向列相液晶自由能密度展开式中, 整理出 12 个指向矢形变转动不变量。与此对应的 12 个独立的弹性系数与 Saupe 弹性系数存在等价关系, 即系数之间可以相互转化。其后, 双轴相的弹性理论有了进一步的发展。利用 Landau 理论^[7], 在二阶近似下, 通过构造 2 个序参数矩阵形变转动不变量, 也整理出了弹性能的 12 个弹性系数, 但其中仅包含 2 个独立的参数(在高阶近似下, 独立参数的个数会增加), 这一理论给出了弹性系数与液晶序参数的关系。最近, 文献[8]运用分子相互作用转动不变量的一般形式, 在平均场近似下, 用统计理论得到了弹性系数与分子四极矩和分子取向有序度的关系, 但推导方法较为复杂。一般而言, 分子四极矩与分子电荷分布、分子形状和分子结构有关, 但并非是分子结构的明确函数, 所以由文献[8]并不能给出弹性系数与分子结构的明确关系。为避免文献[8]复杂的推导方法并得到双轴相弹性系数与分子结构参数间的具体关系,

本文将液晶分子抽象为 3 根相互垂直的长棒,对分子间的简单相互作用能进行了假设,经过推导得到了双轴相液晶的弹性系数并对弹性系数与分子结构、棒长之间的关系进行了讨论。

2 理论计算

考虑 2 个轴对称的液晶分子长棒 i, j , 如图 1 所示。

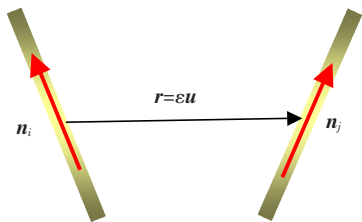


图 1 2 个轴对称的液晶分子长棒

Fig. 1 Two liquid crystal molecule rods with cylindrical symmetry

假设两分子棒间的相互作用能为^[9]

$$u_{ij} = -\frac{1}{2} J_{ij} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)^2 \quad (1)$$

其中 $\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j$ 为第 i, j 个分子长棒的单位矢量, J_{ij} 与两分子重心间的位置矢量 $\mathbf{r}_{ij}$ 有关。所有分子之间总的相互作用能为

$$U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij} \quad (2)$$

考虑到系统含有大量的液晶分子,可将分子看为在空间连续分布。设第 i 个分子位置矢量为 $\mathbf{r}$, 第 j 个分子位置矢量为 $\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon}$, 则系统中分子相互作用能密度为:

$$f_m = -\frac{1}{2} \rho \int J(\boldsymbol{\varepsilon}) [\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})]^2 d\boldsymbol{\varepsilon} \quad (3)$$

其中 $\rho = \frac{N}{\Delta V}$ 为分子数密度, $J_{ij} = J(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = J(\boldsymbol{\varepsilon})$ 。

$$\begin{aligned} [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})]^2 &= a_i \left[a_i + \varepsilon_j \partial_j a_i + \frac{1}{2} \varepsilon_j \varepsilon_k \partial_j \partial_k a_i + \cdots \right] a_l \left[a_l + \varepsilon_m \partial_m a_l + \frac{1}{2} \varepsilon_m \varepsilon_n \partial_m \partial_n a_l + \cdots \right] = \\ &= 1 + \frac{1}{2} a_l \varepsilon_m \varepsilon_n \partial_{lm} a_l + \frac{1}{2} a_i \varepsilon_j \varepsilon_k \partial_{jk} a_i + \frac{1}{4} a_i a_j \varepsilon_k \varepsilon_n \partial_{jk} a_i \partial_{mn} a_l + \cdots \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)中的第一项对应无形变时系统的自由能,与本文所考虑的弹性能无关,故略去。再略去高阶项,只保留形变,即指向矢导数的平方项,利用积分性质:

对于非轴对称液晶分子,将其抽象为 3 根相互垂直的长棒,如图 2 所示。

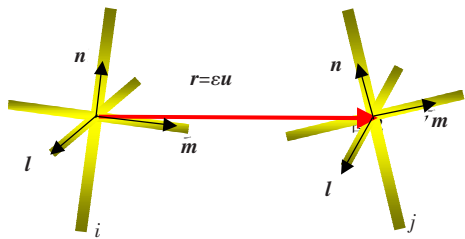


图 2 非轴对称液晶分子抽象为 3 根相互垂直的长棒

Fig. 2 Liquid crystal molecules with non-cylindrical symmetry can be abstracted into three perpendicular rods

分子间的相互作用为棒与棒之间相互作用叠加,其相互作用能密度为:

$$U = \sum_{\alpha, \beta = l, m, n} \alpha \beta f_{\alpha\beta} \quad (4)$$

其中 $f_{\alpha\beta}$ 是 $\alpha, \beta (\alpha, \beta = l, m, n)$ 棒间的相互作用能,相互作用强度系数正比于棒长的乘积 $\alpha\beta$,比例系数含在 $f_{\alpha\beta}$ 中。原则上,系统自由能为 $F = U - TS$, 其中 U 为内能, S 为熵, T 为热力学温标。运用统计理论研究单轴、双轴向列相弹性能的文献[8,10]指出,对于由指向矢形变产生的弹性能,除一与温度有关的比例系数外, $-TS$ 项的函数形式与内能相同。此外,文献[9,11]对单轴向列相弹性能的推导也仅取内能项,因此本文仅利用式(4)给出的内能密度作为系统自由能推导弹性能公式。参照文献[9,11]的方法,为简化起见,假定分子长轴单位矢量 $\hat{l}, \hat{m}, \hat{n}$ 分别与所在处指向矢 $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ 重合,即理想向列序。以式(4)中的 f_u 项为例做下列推导:

$$f_u = -\frac{1}{2} \rho \int J(\boldsymbol{\varepsilon}) [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})]^2 d\boldsymbol{\varepsilon}$$

将 $[\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})]^2$ 做小量展开

$$\int J(\boldsymbol{\varepsilon}) \varepsilon_m \varepsilon_n d\boldsymbol{\varepsilon} = \delta_{mn} \int J(\boldsymbol{\varepsilon}) \varepsilon_z^2 \varepsilon^2 \sin\theta d\epsilon d\theta d\phi = \delta_{mn} I A$$

其中 $A = \frac{4}{3} \pi$, $I = \int_0^{\epsilon_0} \epsilon^4 J(\epsilon) d\epsilon$ 。将式(5)整理得到:

$$f_{ll} = \frac{1}{2} \rho I A \partial_j a_i \partial_j a_i$$

$$f_{lm} = -\frac{1}{2} \rho \int J(\boldsymbol{\varepsilon}) [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})]^2 d\boldsymbol{\varepsilon}$$

对于 f_{lm} 项, 设 $\hat{l}, \hat{m}$, 分别与指向矢 $\hat{a}, \hat{b}$ 重合, 有:

将 $[\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})]^2$ 做小量展开

$$\begin{aligned} [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})]^2 &= a_i \left[b_i + \varepsilon_j \partial_j b_i + \frac{1}{2} \varepsilon_j \varepsilon_k \partial_{jk} b_i + \cdots \right] a_m \left[b_m + \varepsilon_l \partial_l b_m + \frac{1}{2} \varepsilon_l \varepsilon_n \partial_{ln} b_m + \cdots \right] = \\ &= a_i a_m \varepsilon_j \varepsilon_l \partial_j b_i \partial_l b_m + \frac{1}{2} a_i a_m \varepsilon_j \varepsilon_l \varepsilon_n \partial_j b_i \partial_{lm} b_m + \frac{1}{2} a_i a_m \varepsilon_j \varepsilon_k \varepsilon_l \partial_{jk} b_i \partial_l b_m + \cdots = a_i a_m \varepsilon_j \varepsilon_l \partial_j b_i \partial_l b_m \end{aligned}$$

再次运用上述方法可以得到:

$$f_{lm} = -\frac{1}{2} \rho I A a_i a_m \partial_j b_i \partial_j b_m = \frac{1}{2} \rho I A a_i b_m \partial_j b_i \partial_j b_m$$

利用文献^[6]中给出的独立的指向矢形变转动不变量, 以及其矢量形式, 得到系统弹性能密度中 f_u, f_{lm} 项的表达式为:

$$f_{ll} = \frac{1}{2} \rho I A [(\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} f_{lm} &= -\frac{1}{4} \rho I A [(\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 - (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 - (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 - (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2] \quad (7) \end{aligned}$$

将式(6), (7)中脚标 l, m, n 和 a, b, c 轮流置换, 可得:

$$f_{mn} = \frac{1}{2} \rho I A [(\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2]$$

$$f_m = \frac{1}{2} \rho I A [(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2]$$

$$f_{ln} = -\frac{1}{4} \rho I A [(\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2 - (\nabla \cdot \mathbf{b})^2 - (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 - (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2]$$

$$f_{mn} = -\frac{1}{4} \rho I A [(\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2 - (\nabla \cdot \mathbf{a})^2 - (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 - (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2]$$

$$\begin{aligned} f_{lm} &= f_{ml}, f_{ln} = f_{nl}, f_{mn} = f_{nm} \quad (8) \end{aligned}$$

将式(6~8)带入式(4), 得总弹性能密度公式为:

$$\begin{aligned} f_{\tau} &= \frac{1}{2} \rho I A (l^2 - lm - ln + mn) (\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + \\ &\frac{1}{2} \rho I A (l^2 - lm - ln + mn) (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + \\ &\frac{1}{2} \rho I A (l^2 - lm - ln + mn) (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \rho I A (m^2 - lm - mn + ln) (\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + \\ &\frac{1}{2} \rho I A (m^2 - lm - mn + ln) (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 + \\ &\frac{1}{2} \rho I A (m^2 - lm - mn + ln) (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 + \\ &\frac{1}{2} \rho I A (n^2 - ln - mn + lm) (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + \\ &\frac{1}{2} \rho I A (n^2 - ln - mn + lm) (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + \\ &\frac{1}{2} \rho I A (n^2 - ln - mn + lm) (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2 \quad (9) \end{aligned}$$

Govers 给出双轴向列相弹性能密度公式为^[6]:

$$\begin{aligned} f_{LB} &= \frac{1}{2} \{ k_{a1} (\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + k_{a2} (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + \\ &k_{a3} (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + k_{b1} (\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + \\ &k_{b2} (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + k_{b3} (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 + \\ &k_{c1} (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + k_{c2} (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + \\ &k_{c3} (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2 + K_{ab} (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + \\ &K_{bc} (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + K_{ca} (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 \} \end{aligned}$$

与 Govers 的弹性能表达式相比较, 本文所得结果式(9)与文献[6]相同。为讨论本模型所得弹性系数的物理意义, 利用 Saupe 弹性能系数与 Govers 弹性能系数间的等价关系^[7], 将式(9)给出的弹性系数转化为 Saupe 弹性能系数, 得:

$$\begin{aligned} k_{aa} &= k_{b2} + k_{c2} = \rho I A (m - n)^2 \\ k_{bb} &= k_{a2} + k_{c2} = \rho I A (l - n)^2 \\ k_{cc} &= k_{a2} + k_{b2} = \rho I A (l - m)^2 \\ k_{ab} &= k_{a3} + k_{b1} + K_{ca} = \rho I A (l - m)^2 \\ k_{ba} &= k_{a1} + k_{b3} = \rho I A (m - l)^2 \\ k_{lc} &= k_{b3} + k_{c1} + K_{ab} = \rho I A (m - n)^2 \\ k_{cb} &= k_{b1} + k_{c3} = \rho I A (n - m)^2 \\ k_{ca} &= k_{a1} + k_{c3} + K_{bc} = \rho I A (n - l)^2 \\ k_{ac} &= k_{a3} + k_{c1} = \rho I A (l - n)^2 \\ c_{ab} &= c_{bc} = c_{ca} = 0 \quad (10) \end{aligned}$$

在以上推导中, 分子长棒间相互作用能只考

虑了两棒间的相对取向而没有考虑两分子重心间位置矢量与分子长轴的耦合对作用能的贡献,注意到相互作用能必须为转动不变量,将式(3)推广为:

$$f_{\tau} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{i,j}^{uv} [\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{u}_{ij}]^u [\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{u}_{ij}]^v [\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j]^w \quad (11)$$

根据液晶分子长棒的轴对称性,弹性能 $f(-\mathbf{n}_i) = f(\mathbf{n}_i)$, 要求:

$$u + w = \text{even}(\text{偶数})$$

$$v + w = \text{even}(\text{偶数})$$

对于简单情形,即 $u + w = 2, v + w = 2$, 有 $f^{111}, f^{002}, f^{220}$ 项。双轴相弹性能 f^{002} 项已于式(9)求出,对于 f^{111} 和 f^{220} 项,

$$f^{111} = \sum_{\alpha, \beta=l, m, n} \alpha \beta f_{\alpha\beta}^{111} \quad (12)$$

l, l 棒间的相互作用能为:

$$f_{ll}^{111} = -\frac{1}{2} \rho \int J^{111}(\boldsymbol{\varepsilon}) [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}] \cdot [\mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{u}] [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})] d\boldsymbol{\varepsilon} \quad (13)$$

其中 $\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon \mathbf{u}$ 。将 $[\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}] [\mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{u}] [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})]$ 做小量展开,考虑到 $\mathbf{u}$ 的奇次幂项积分为零,忽略常数项和指向矢导数二阶以上的高阶项,得:

$$[\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}] [\mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{u}] [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\varepsilon})] = \frac{1}{2} a_i a_j a_s \varepsilon^2 u_i u_j u_l u_k \partial_{ik} a_s + \frac{1}{2} a_i \varepsilon^2 u_i u_j u_l u_m \partial_{lm} a_j$$

利用

$$\int \varepsilon^2 u_i u_k u_l u_j J^{111}(\boldsymbol{\varepsilon}) d\boldsymbol{\varepsilon} = \int \varepsilon^2 (\delta_{ik} \delta_{ij} + \delta_{ij} \delta_{kj} + \delta_{ij} \delta_{ki}) \varepsilon^2 J^{111}(\boldsymbol{\varepsilon}) d\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{A}' = 3I'A' \quad (14)$$

其中 $I' = \int \varepsilon^4 J^{111}(\boldsymbol{\varepsilon}) d\boldsymbol{\varepsilon}, A' = \frac{4}{15} \pi$, 得到:

$$f_{ll}^{111} = \frac{\rho}{2} I'A' [2(\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + 2(\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2] \quad (15)$$

类似地,可得 l, m 棒之间的自由能密度为:

$$f_{lm}^{111} = -\frac{1}{2} \rho I'A' \left[(\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 - (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 - (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2 \right] \quad (16)$$

将式(15), (16)中 l, m, n 和 a, b, c 轮流置换,可得:

$$f_{nn}^{111} = \frac{\rho}{2} I'A' [2(\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + 2(\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2]$$

$$f_{mm}^{111} = \frac{\rho}{2} I'A' [2(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + 2(\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2]$$

$$f_{nl}^{111} = -\frac{1}{2} \rho I'A' \left[(\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2 - (\nabla \cdot \mathbf{b})^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 - (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 \right]$$

$$f_{mn}^{111} = -\frac{1}{2} \rho I'A' [(\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2 - (\nabla \cdot \mathbf{a})^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 - (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2]$$

$$f_{lm} = f_{ml}, f_{ln} = f_{nl}, f_{mn} = f_{nm} \quad (17)$$

将式(15~17)代入式(12)得:

$$f_{\tau}^{111} = \rho I'A' (l^2 - lm - ln + mn) (\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + \frac{1}{2} \rho I'A' (l^2 - lm - ln + mn) (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + \rho I'A' (l^2 - lm - ln + mn) (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + \rho I'A' (m^2 - lm - mn + ln) (\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + \frac{1}{2} \rho I'A' (m^2 - lm - mn + ln) (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + \rho I'A' (m^2 - lm - mn + ln) (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 + \rho I'A' (n^2 - ln - mn + lm) (\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + \frac{1}{2} \rho I'A' (n^2 - ln - mn + lm) (\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + \rho I'A' (n^2 - ln - mn + lm) (\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2 \quad (18)$$

将式(18)Govers形式弹性能的弹性系数转化为 Saupe 弹性能形式的弹性系数,得到:

$$k_{aa} = k_{b2} + k_{c2} = \rho I'A' (m - n)^2$$

$$k_{tb} = k_{a2} + k_{c2} = \rho I'A' (l - n)^2$$

$$k_{cc} = k_{a2} + k_{b2} = \rho I'A' (l - m)^2$$

$$k_{ab} = k_{a3} + k_{b1} + K_{ca} = 2\rho I'A' (l - m)^2$$

$$k_{ta} = k_{ab}$$

$$\begin{aligned}
k_{bc} &= k_{b3} + k_{c1} + K_{ab} = 2\rho I' A' (m-n)^2 \\
k_{cb} &= k_{bc} \\
k_{ca} &= k_{a1} + k_{c3} + K_{bc} = 2\rho I' A' (n-l)^2 \\
k_{ac} &= k_{ca} \\
c_{ab} &= k_{c1} - k_{c2} = \rho I' A' (n^2 - ln - mn + lm) \\
c_{bc} &= k_{a1} - k_{a2} = \rho I' A' (l^2 - lm - nl + mn) \\
c_{ca} &= k_{b1} - k_{b2} = \rho I' A' (m^2 - lm - mn + nl)
\end{aligned} \quad (19)$$

对于 f^{220} 项, 推导方法与上述相同, 但其中需利用积分

$$\int u_i u_j u_k u_l u_m u_n \epsilon^2 J^{220}(\epsilon) d\epsilon =$$

$$\begin{aligned}
&\{\delta_{ij}(\delta_{ks}\delta_{il} + \delta_{kt}\delta_{sl} + \delta_{lt}\delta_{st}) + \delta_{jk}(\delta_{is}\delta_{il} + \delta_{it}\delta_{sl} + \delta_{st}\delta_{st}) + \\
&\delta_{is}(\delta_{jk}\delta_{il} + \delta_{jt}\delta_{sl} + \delta_{st}\delta_{st}) + \delta_{st}(\delta_{jk}\delta_{il} + \delta_{jt}\delta_{sl} + \delta_{st}\delta_{st}) + \\
&\delta_{il}(\delta_{jk}\delta_{st} + \delta_{js}\delta_{kt} + \delta_{jt}\delta_{ks})\} \left[\int \epsilon^4 J^{220}(\epsilon) d\epsilon \right] \cdot A'' = 15I''A''
\end{aligned}$$

这里 $A'' = \frac{4}{105}\pi$, $I'' = \int \epsilon^4 J^{220}(\epsilon) d\epsilon$, 再经过与上述方法类似的推导, 得到:

$$\begin{aligned}
f_{\tau}^{220} &= 3\rho I'' A'' (l^2 - lm - ln + mn)(\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + \\
&\rho I'' A'' (l^2 - lm - ln + mn)(\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a}) + \\
&3\rho I'' A'' (l^2 - lm - ln + mn)(\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + \\
&3\rho I'' A'' (m^2 - lm - mn + ln)(\nabla \cdot \mathbf{b})^2 +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\rho I'' A'' (m^2 - lm - mn + ln)(\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + \\
&3\rho I'' A'' (m^2 - lm - mn + ln)(\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 + \\
&3\rho I'' A'' (n^2 - ln - mn + lm)(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + \\
&\rho I'' A'' (n^2 - ln - mn + lm)(\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + \\
&3\rho I'' A'' (n^2 - ln - mn + lm)(\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2
\end{aligned} \quad (20)$$

对应的 Saupe 形式弹性系数为:

$$\begin{aligned}
k_{aa} &= k_{b2} + k_{c2} = 2\rho I'' A'' (m-n)^2 \\
k_{bb} &= k_{a2} + k_{c2} = 2\rho I'' A'' (l-n)^2 \\
k_{cc} &= k_{a2} + k_{b2} = 2\rho I'' A'' (l-m)^2 \\
k_{ab} &= k_{a3} + k_{b1} + K_{ca} = 6\rho I'' A'' (l-m)^2 \\
k_{ba} &= k_{ab} \\
k_{bc} &= k_{b3} + k_{c1} + K_{ab} = 6\rho I'' A'' (m-n)^2 \\
k_{cb} &= k_{bc} \\
k_{ca} &= k_{a1} + k_{c3} + K_{bc} = 6\rho I'' A'' (n-l)^2 \\
k_{ac} &= k_{ca} \\
c_{ab} &= k_{c1} - k_{c2} = 4\rho I'' A'' (n^2 - ln - mn + lm) \\
c_{bc} &= k_{a1} - k_{a2} = 4\rho I'' A'' (l^2 - lm - ln + mn) \\
c_{ca} &= k_{b1} - k_{b2} = 4\rho I'' A'' (m^2 - lm - mn + ln)
\end{aligned} \quad (21)$$

考虑到系统弹性能应为 f^{111} , f^{002} , f^{220} 的叠加, 分别得到 Govers 弹性能形式:

$$\begin{aligned}
f_{\tau} &= (\rho IA + 2\rho I' A' + 6\rho I'' A'') (l^2 - lm - ln + mn)(\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + (\rho IA + \rho I' A' + 2\rho I'' A'') \times \\
&(l^2 - lm - ln + mn)(\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\rho IA + 2\rho I' A' + 6\rho I'' A'') (l^2 - lm - ln + mn) \times \\
&(\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2 + (\rho IA + 2\rho I' A' + 6\rho I'' A'') (m^2 - lm - mn + ln)(\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + (\rho IA + \rho I' A' + 2\rho I'' A'') \times \\
&(m^2 - lm - mn + ln)(\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\rho IA + 2\rho I' A' + 6\rho I'' A'') (m^2 - lm - mn + ln) \times \\
&(\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\rho IA + 2\rho I' A' + 6\rho I'' A'') (n^2 - ln - mn + lm)(\nabla \cdot \mathbf{c})^2 + (\rho IA + \rho I' A' + 2\rho I'' A'') \times \\
&(n^2 - ln - mn + lm)(\mathbf{c} \cdot \nabla \times \mathbf{c})^2 + (\rho IA + 2\rho I' A' + 6\rho I'' A'') (n^2 - ln - mn + lm)(\mathbf{c} \times \nabla \times \mathbf{c})^2
\end{aligned} \quad (22)$$

以及 Saupe 弹性能形式的弹性系数为:

$$\begin{aligned}
k_{aa} &= k_{b2} + k_{c2} = \rho(IA + I' A' + 2I'' A'') (m-n)^2 \\
k_{bb} &= k_{a2} + k_{c2} = \rho(IA + I' A' + 2I'' A'') (l-n)^2 \\
k_{cc} &= k_{a2} + k_{b2} = \rho(IA + I' A' + 2I'' A'') (l-m)^2 \\
k_{ab} &= k_{a3} + k_{b1} + K_{ca} = \rho(IA + 2I' A' + 6I'' A'') (l-m)^2 \\
k_{ba} &= k_{b3} + k_{c1} + K_{ab} = \rho(IA + 2I' A' + 6I'' A'') (m-n)^2 \\
k_{ca} &= k_{a1} + k_{c3} + K_{bc} = \rho(IA + 2I' A' + 6I'' A'') (n-l)^2
\end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned}
k_{ba} &= k_{ab}, k_{cb} = k_{bc}, k_{bc} = k_{ca} \\
c_{ab} &= k_{c1} - k_{c2} = \rho(I' A' + 4I'' A'') \cdot \\
&(n^2 - ln - mn + lm)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_{bc} &= k_{a1} - k_{a2} = \rho(I' A' + 4I'' A'') \cdot \\
&(l^2 - lm - ln + mn) \\
c_{ca} &= k_{b1} - k_{b2} = \rho(I' A' + 4I'' A'') \cdot \\
&(m^2 - lm - mn + ln)
\end{aligned}$$

3 结果与讨论

考虑三根棒中两根棒的棒长为零, 即 $m=0$, $n=0$, 此时分子为轴对称长棒状分子。此时式 (22) 给出的弹性能表达式为:

$$\begin{aligned}
f &= (\rho IA + 2\rho I' A' + 6\rho I'' A'') l^2 (\nabla \cdot \mathbf{a})^2 + \\
&(\rho IA + \rho I' A' + 2\rho I'' A'') l^2 (\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{a})^2 + \\
&(\rho IA + 2\rho I' A' + 6\rho I'' A'') l^2 (\mathbf{a} \times \nabla \times \mathbf{a})^2
\end{aligned}$$

弹性系数 $k_{a1}=k_{a3}>k_{a2}$, 与棒长的平方成正比, 其它系数均为零, 系统为沿 a 的单轴项。

若分子一根棒长为零, 其余两根棒长相等, 即 $m=0, l=n$ 。此时分子形状似盘状, 仍具有轴对称性。式(22)给出:

$$f = (\rho l A + 2\rho l' A' + 6\rho l'' A'') l^2 (\nabla \cdot \mathbf{b})^2 + (\rho l A + \rho l' A' + 2\rho l'' A'') l^2 (\mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{b})^2 + (\rho l A + 2\rho l' A' + 6\rho l'' A'') l^2 (\mathbf{b} \times \nabla \times \mathbf{b})^2$$

弹性系数 $k_{b1}=k_{b3}>k_{b2}$, 仍与棒长的平方成正比, 其它项均为零, 系统为沿 b 的负单轴相。

在单轴相弹性系数中, 展曲和弯曲系数相等, 均大于扭曲系数。在实验中大部分单轴液晶系统的展曲系数与弯曲系数均大于扭曲系数。

为讨论非轴对称液晶分子系统的双轴相弹性系数与分子结构的关系, 首先考虑简单情况: 3根棒长中 1 根棒长为零, 其余 2 根不相等。一般而言, 非轴对称液晶分子系统由于分子相互作用, 可产生双轴相^[12], 分子具有两个优先取向。为明确起见, 设分子棒长 $m=0, l<n$, 且 n 棒长固定。式(23)计算表明在 $0<l<\frac{1}{2}n$ 区间内, 弹性系数满足 $k_{aa}>k_{tb}>k_{cc}, k_{lc}>k_{ac}>k_{ab}$; 在 $\frac{1}{2}n<l<n$

区间内, $k_{aa}>k_{cc}>k_{tb}, k_{lc}>k_{ab}>k_{ac}$; 当 $l=\frac{1}{2}n$ 时, $k_{aa}>k_{tb}=k_{cc}, k_{lc}>k_{ac}=k_{ab}$ 。在 Saupe 理论中, $k_{aa}(k_{tb}, k_{cc})$ 为简单形变 b, c 绕 $a(c, a$ 绕 b, a, b 绕 $c)$ 的扭曲弹性系数。根据本文所得弹性系数与棒长的关系公式, 在简单形变 b, c 绕 a 的扭曲形变(见图 3, 棒 m, n 绕 l 旋转)中, 弹性系数应正比于 n^2 (这里 $m=0$)。考虑到 $0<l<n$ 区间, n 最大, 因此在弹性系数 k_{aa}, k_{tb}, k_{cc} 中 k_{aa} 取最大值。当 $0<l<\frac{1}{2}n$, 分子形状具有非轴对称性, 且此非

轴对称性随着 l 的增加而增加。形变项 k_{tb}, k_{cc} 分别为 (c, a) 绕 $b, (a, b)$ 绕 c 的扭曲形变, 即棒 (n, l) 绕 m , 棒 (l, m) 绕 n 扭曲。对于 k_{tb} 项, 弹性系数应当取决于 l 与 n 的竞争, 即与棒长 l 和 n 的差有关。当 $l=n$, 两棒长对弹性系数的贡献相等, 相互抵消, 使得弹性系数为零。再考虑到对于非胆甾相液晶, 扭曲弹性系数为正, k_{tb} 弹性系数应当为棒长 l 和 n 差的平方, 即 $k_{tb} \propto (l-n)^2$ 。对于 k_{cc} 项, 由本文假设 $m=0$, 弹性系数 k_{cc} 应正比于 l^2 。综合上述考虑, 在 $0<l<\frac{1}{2}n$ 区间,

$(l-n)^2>l^2$, 因此 $k_{tb}>k_{cc}$ 。类似地, 在 $\frac{1}{2}n<l<n$ 区间内 $k_{tb}<k_{cc}$, 只有在 $l=n/2$ 时, $k_{tb}=k_{cc}$ 。

对上述非轴对称液晶分子系统, 在 $0<l<\frac{1}{2}n$

区间内, 弹性系数 $k_{lc}>k_{ca}>k_{ab}$; 在 $\frac{1}{2}n<l<n$ 区间内 $k_{lc}>k_{ab}>k_{ca}$; 在 $l=n/2$ 时, $k_{lc}>k_{ca}=k_{ab}$ 。在 Saupe 理论中, $k_{lc}(k_{ca}, k_{ab})$ 项表示 $b(c, a)$ 弯曲, $c(a, b)$ 展曲, $a(b, c)$ 无形变的简单形变。这对应图 4 中的 m 棒弯曲, n 棒展曲, l 棒无形变。由于 $m=0$, k_{lc} 弹性系数应当正比于 n^2 , 在 $0<l<n$ 区间内, n 最大, 所以在 k_{lc}, k_{ca}, k_{ab} 中 k_{lc} 最大。对于 k_{ca}, k_{ab} , 由前所述, 两弹性系数应分别正比于 $(l-n)$ 和 l 的平方, 即 $k_{ca} \propto (l-n)^2, k_{ab} \propto l^2$ 。因此在此 $0<l<\frac{1}{2}n$ 区间, $k_{ca}>k_{ab}$ 。同理, 在 $\frac{1}{2}n<l<n$ 区间 $k_{ca}<k_{ab}$ 。

对于一般的非轴对称液晶分子系统, 分子 3 根

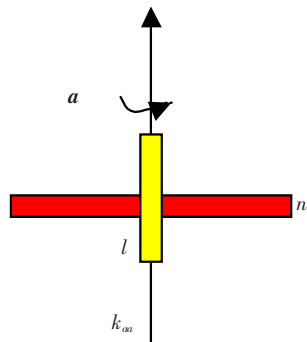


图 3 简单形变 b, c 绕 a 的扭曲示意图。图中分子长棒单位矢量 l, n 分别沿指向矢 a, c 。

Fig. 3 Schematic diagram of simple distortion; twist distortion of directors b, c around direction a . In the diagram, unit vectors l, n on the rods are along direction a, c respectively.

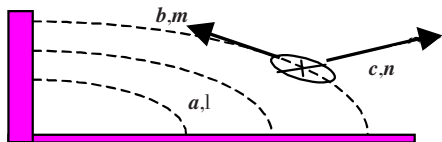


图 4 简单形变 b 弯曲, c 展曲, a 无形变示意图。图中分子长棒单位矢量 m, n 分别沿指向矢 b, c 。

Fig. 4 Schematic diagram of simple distortion; b bed, c splay, a no distortion. In the diagram, unit vectors m, n on the rods are along direction b, c respectively.

棒长均不为零,且彼此不相等。式(23)中给出 12 项弹性能,对应 12 个弹性系数,其中 9 项弹性能对应 9 个简单形变(耦合项除外)^[7]: k_{aa}, k_{bb}, k_{cc} 项分别为指向矢 $\mathbf{b}, \mathbf{c}$ 绕 $\mathbf{a}$ ($\mathbf{c}, \mathbf{a}$ 绕 $\mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{b}$ 绕 $\mathbf{c}$) 的扭曲弹性系数;其余 6 项 $k_{\alpha\beta} (\alpha, \beta = a, b, c, \alpha \neq \beta)$ 为指向矢 α 弯曲, β 展曲。在任意一简单形变中,均有一指向矢无形变(如 ξ),而与之垂直的两指向矢有形变。式(23) 给出对应形变的弹性系数与垂直于 ξ 方向的分子棒长有关,弹性系数正比于 2 棒长差的平方。根据本文假设的分子模型,这一棒长差的平方与分子形状的非轴对称性有关。平方差越大,非轴对称性越强,弹性系数越大。当 2 棒长相等时,分子形状为轴对称,该形变的

弹性系数为零,其余弹性系数变为单轴相弹性系数。

4 结 论

推导出了在理想取向序假设下双轴向列相液晶系统 12 个弹性系数与分子结构间的关系。分析了其中 9 个简单形变弹性系数与分子棒长的关系。结果表明,当分子形状为轴对称时,系统为单轴向列相,简单形变弹性系数取决于分子棒长的平方,且归结于单轴向列相弹性系数;当分子形状为非轴对称时,系统为双轴向列相,简单形变弹性系数取决于沿两形变指向矢方向的分子长棒的竞争,且与两棒长差的平方成正比。

参 考 文 献:

[1] Freiser M J. Successive transitions in a nematic liquid [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1971, 14:165-182.
[2] Yu L J, Saupe A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45(12):1000-1003.
[3] Acharya B R, Primak A, Kumar S. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(14):145506(1-4).
[4] Bates M A, Luckhurst G R. Biaxial nematic phases and V-shaped molecules: A Monte Carlo simulation study [J]. *Phys. Rev. E*, 2005, 72(5):051702(1-15).
[5] Saupe A. Elastic and flow properties of biaxial nematics [J]. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75(10):5118-5124.
[6] Govers E, Vertogen G. Elastic continuum theory of biaxial nematics [J]. *Phys. Rev. A*, 1984, 30(4):1998-2001.
[7] 刘红. 弹性形变对丝状相液晶相变的影响 [J]. *物理学报*, 2000, 49(5):0931-0935.
[8] Liu H. Theory of nine elastic constants of biaxial nematics [J]. *Chin. Phys. B*, 2008, 17(3):1060-1069.
[9] Vertogen G, Flapper S D P, Dullemond O. Elastic constants of nematic and cholesteric liquid crystals and tensor fields [J]. *J. Chem. Phys.*, 1982, 76(1):616-618.
[10] Priest R G. Theory of Frank elastic constants of nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. A*, 1973, 7(2):720-729.
[11] 张艳君, 张志东, 崔建坡, 等. 基于向列相液晶形变研究空间各向异性两体势 [J]. *液晶与显示*, 2006, 21(1): 201-205.
[12] 刘红, 王慧. 双轴性向列相液晶的相变理论 [J]. *物理学报*, 2005, 54 (3):1306-1312.

Theoretical Derivation of Elastic Constants of
Biaxial Nematic Liquid Crystal

ZHANG Rui-ling, LIU Hong

(School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China, E-mail: zhangruiling@126.com)

Abstract

A general shape of biaxial nematic liquid crystal molecule was abstracted into three perpendicular

rods. Using superposition of rod-to-rod interaction energy, the total interaction energy of liquid crystal system was derived. Expanding the total energy into a power series of directors distortion upto second order term, 12 rotational invariants related to directors distortion were obtained and the elastic energy density of the system in Saupe’s form was derived. The corresponding 12 elastic constants were expressed in explicit forms of molecular structure, and the relationship between 9 elastic constants of simple distortions and molecular rod lengths were discussed. When the molecule is non-cylindrical, system becomes biaxial, the molecular rod length along non-distortion director (ξ) makes no contribution to elastic energy, while the two rod lengths perpendicular to ξ contribute both to elastic constants. This elastic constant is determined by the square of their difference. Since this difference is related to the non-cylindrical symmetry, the stronger the non-cylindrical symmetry is, the larger the elastic constant is. When this difference is zero, the molecule is cylindrical, the elastic constants are reduced to those of uniaxial nematics.

Key words:biaxial nematic liquid crystal; elastic constants; directors distortion

作者简介:张瑞玲(1980—),女,山东菏泽人,硕士研究生,主要从事液晶弹性理论的研究。

2008 年物理学类期刊影响因子排序(前 10 名)

序号	期刊名称	影响因子
1	CHIN PHYS	1.960
2	物理学报	1.566
3	光谱学与光谱分析	1.162
4	液晶与显示	1.156
5	红外与毫米波学报	1.117
6	光子学报	1.092
7	光学学报	0.922
8	声学学报	0.807
9	应用光学	0.803
10	Advances in Atmospheric Sciences	0.674

在“中国科技期刊引证报告”统计的 1 765 种期刊中,《液晶与显示》期刊的影响因子在总排序中为 91。

摘自“中国科技期刊引证报告(核心版)”2008 年版