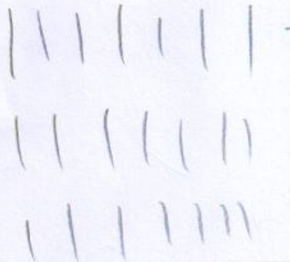
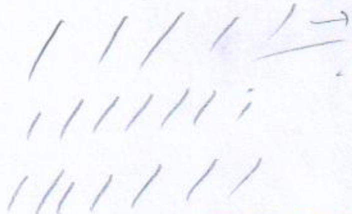
第八章 液晶

液晶：液体+晶体？ 分子长程取向有序，因此分子存在各向异性（棒、球盘状）

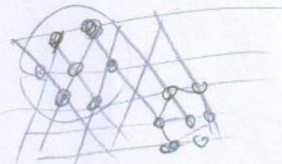
液晶分类
- 热致液晶相(thermotropic liquid crystal phase)
  ：有机分子加热从固晶相熔化成液晶相，高温下变成各向同性液体
- 溶致液晶相(lyotropic LC)
  ：溶液中高浓度分子形成取向

热致液晶相
- 向列相(nematic phase)：空间没有位置有序，长程取向有序
- 近晶相(smectic phase)
  - SmA：层状相，层内分子空间无序，分子垂直层面
  - SmC：层状相，分子与层面有倾角





SmB，类似A，但从上面看各层内近程有六角结构，但长程则没有平移有序



SmI，与SmB类似，不过每一层内分子倾斜取向

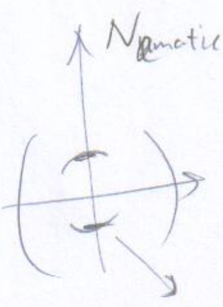
液晶相的识别：

织构：偏光显微镜

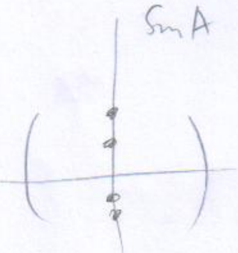
向列相的向错导致纹影织构
一种缺陷

近晶相有"扇形"织构

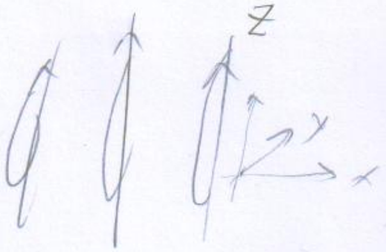
xrd：液晶相的周期产生Bragg点.



这种小角的弧出现
表明局部近晶有序(团簇)



§1 液晶序参量



液体：各向同性，位置无序，方向无序

固体：各向异性，位置有序，方向有序

液晶相：结合上述有序无序，位置无序而取向有序。位置可以一维或二维有序，但不能三维有序。

例子：5CB

A polar 相：全指向上方

B Nematic 相：一半指向上一半指向下

无序相：箭头向各个方向　　有序相：箭头指向上或下的概率大

① Nematic 序参量

每个分子的取向用一个单位矢量 $\hat{l}$ 来表示，$\hat{l} = l_x \vec{i} + l_y \vec{j} + l_z \vec{k}$

如何构建一个合适的序参量来描述其取向有序性？

先尝试 $\vec{M} = \langle \hat{l} \rangle$，$M_\alpha = l_\alpha$

在无序相，$M_\alpha = 0$，对 A 情形，$M \neq 0$，而对 B 情况，$M = 0$ 不适合！

序参量必须体现向上与向下的贡献不能抵消！

合适的如：$\overleftrightarrow{T} = \langle \hat{l}\hat{l} \rangle$，$T_{\alpha\beta} = \langle l_\alpha l_\beta \rangle$

对无序相：$T_{xx} = \langle l_x^2 \rangle$，$T_{yy} = \langle l_y^2 \rangle$，$T_{zz} = \langle l_z^2 \rangle$，由于 $\langle l_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle l^2 \rangle = \frac{1}{3}$

而 $T_{xy} = \langle l_x l_y \rangle = 0$，交叉分量均为0，x,y,z相互独立。

所以各向同性相：$T_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix} = \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$

完全nematic相全指上或下，$\hat{l} = \pm\hat{k}$

所以 $T_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$T_{\alpha\beta}$能区分各向同性相与完美取向相.

(一) 可作进一步简化! 让序参量在各向同性相为零更方便.

令 $T'_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$ $\Longrightarrow$

$$\begin{cases} T'_{\alpha\beta} = 0 & \text{在各向同性相} \\ T'_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} & \text{在完美取向相} \end{cases}$$

(二) 为美观着, 可让 $\frac{2}{3}$ 变成 1. 即

令 $Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} T'_{\alpha\beta} = \langle \frac{3}{2} l_\alpha l_\beta - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta} \rangle$

$$\begin{cases} Q_{\alpha\beta} = 0 & \text{在各向同性相} \\ Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \text{在完美取向相} \end{cases}$$

$Q_{\alpha\beta}$有两个重要性质: ① $Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$, 对称 ② $Tr(Q) = Q_{\alpha\alpha} = 0$

对部分有序如何处理:

设液晶总体沿z轴取向, 则 $\hat{l} = (\underbrace{\sin\theta\cos\phi}_{l_x}, \underbrace{\sin\theta\sin\phi}_{l_y}, \underbrace{\cos\theta}_{l_z})$ ——球坐标下

$|\hat{l}| = 1$

$0 \le \theta \le \pi$

$0 \le \phi \le 2\pi$

方位角均匀有 $\langle \cos\phi \rangle = \langle \sin\phi \rangle = \langle \cos 2\phi \rangle = \langle \sin 2\phi \rangle = 0$

$\langle \cos^2\phi \rangle = \langle \sin^2\phi \rangle = \frac{1}{2}$, $\langle \cos^2\phi \rangle = \int_0^{2\pi} \cos^2\phi \, d\phi =$

因此 $\boxed{Q_{zz} = \langle \frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2} \rangle = \langle P_2(\cos\theta) \rangle}$. $P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - 1$. ——第二勒让德多项式

$\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ 称为向列相的标量序参量: $S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \langle \frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2} \rangle$

向列相序参量如下:

$$Q_{xx}=\left\langle \frac{3}{2}\sin^2\theta\cos^2\phi-\frac{1}{2}\right\rangle=\left\langle \frac{3}{4}\sin^2\theta-\frac{1}{2}\right\rangle=-\frac{S}{2}$$

$$Q_{yy}=\left\langle \frac{3}{2}\sin^2\theta\sin^2\phi-\frac{1}{2}\right\rangle=\left\langle \frac{3}{4}\sin^2\theta-\frac{1}{2}\right\rangle=-\frac{S}{2}$$

$$Q_{xy}=Q_{yx}=\left\langle \frac{3}{2}\sin^2\theta\cos\phi\sin\phi\right\rangle=\left\langle \frac{3}{4}\sin^2\theta\cos 2\phi\right\rangle=0$$

$$Q_{xz}=Q_{zx}=\left\langle \frac{3}{2}\cos\theta\sin\theta\cos\phi\right\rangle=0$$

$$Q_{yz}=Q_{zy}=\left\langle \frac{3}{2}\cos\theta\sin\theta\sin\phi\right\rangle=0$$

因此 $Q_{\alpha\beta}=\begin{pmatrix}-\frac{S}{2} & 0 & 0\\ 0 & -\frac{S}{2} & 0\\ 0 & 0 & S\end{pmatrix}$ —— 沿着z轴部分有序.

$\begin{pmatrix}-\frac{S}{2} & & \\ & S & \\ & & -\frac{S}{2}\end{pmatrix}$ —— 沿y轴有序.

如果沿着任意轴有序而不是z轴，则如何?

对z轴取向有序 可写成 $Q_{\alpha\beta}=S\left[\frac{3}{2}\begin{pmatrix}0 & & \\ & 0 & \\ & & 1\end{pmatrix}-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & & \\ & 1 & \\ & & 1\end{pmatrix}\right]$

$$=S\left[\frac{3}{2}z_\alpha z_\beta-\frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right]$$

类似地，对任意方向有序，可写成

$$Q_{\alpha\beta}=S\left[\frac{3}{2}n_\alpha n_\beta-\frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right]$$

沿着任一方向 $\vec{n}$（单位矢量），向列相的序参量为 ［记得 nematic 相为单轴相］所以 $Q_{\alpha\beta}$ 包含更多的信息

$$\boxed{Q_{\alpha\beta} = S\left[\frac{3}{2}n_\alpha n_\beta - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right],\quad S=\langle P_2\cos\theta\rangle,\ \theta\text{ 是与 }\hat{n}\text{ 的夹角.}}$$

上张量有几个重要含义：

① 前置因子 S — 标度序参量，描述了向列相有序度的大小，它表明分子排列得多么有序。

$S=0$：则没有任何取向，各向同性；$S=1$：完全取向，理想向列相；通常 $0<S<1$：部分向列相有序

S 类似于 Ising 模型中的磁矩大小，（它表明自旋的取向度到底如何）

② $\left[\frac{3}{2}n_\alpha n_\beta - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right]$ 描述了向列相有序的方向，它内含在 $Q_{\alpha\beta}$ 张量内（以一种复杂的方式）

单位矢量 $\hat{n}$ 称为向列指向（nematic director），类似于 Ising 模型中序参量的正负号（↑或↓）

$\hat{n}$ 代表了向列有序的主轴.（一般地说它是分子的平均取向，但该说法不准确）

$Q_{\alpha\beta}$ 在 $\hat{n}$ 方向为偶数性的，即 $\hat{n}$ 与 $-\hat{n}$ 完全一样.

液晶科学中，10% 的内容关注于控制有序的数量大小.（经通过温度或浓度控制）

90% 的内容在控制有序的方向.（如电场，磁场，剪切流，表面锚定…）

通常 $Q_{\alpha\beta}$ 有复杂形式，如何由 $Q_{\alpha\beta}$ 来确定 S 和 $\hat{n}$？

显然，$Q_{\alpha\beta}$ 的本征值分别为 $S,\ -S/2,\ +S/2$，相应三个本征矢的方向为 $\hat{n}$ 与 $\hat{n}_\perp$ 方向. $\xleftarrow{}$ 对应 S 的值

$Q_{\alpha\beta}$ 的迹为0，所以它是自洽的，可以说明 $\hat{n}$ 是 Q 的本征值即 $Q\cdot\hat{n} = S\hat{n}$

$$(Q\cdot\hat{n})_\alpha = Q_{\alpha\beta}n_\beta = S\left[\frac{3}{2}n_\alpha n_\beta - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right]n_\beta = S\left[\frac{3}{2}n_\alpha \underline{n_\beta n_\beta} - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}n_\beta\right] = S\left[\frac{3}{2}n_\alpha - \frac{1}{2}n_\alpha\right] = Sn_\alpha$$

$Q_{\alpha\beta}$ 为对称的无迹张量，故只有 $9-3-1=5$ 个独立变量：一个为 S，两个为 $\hat{n}$ 方向（如 θ,ϕ）. 另外两个与双轴向列相有关.

A. isotropic–Nematic 相变理论

- 宏观理论：Landau–de Gennes 理论，（可说明一大量问题，但不能针对特定体系）
- 微观理论：（可说明特定体系行为）
  - Maier–Saupe 理论
  - Onsager 理论

Landau–de Gennes 理论：

自由能密度可展开为序参量 $Q_{\alpha\beta}$ 的函数，由于 $Q_{\alpha\alpha} = \sum_{i=1,2,3} Q_{ii} = 0$（无迹张量），故不存在一级项。

$$f = \frac{F}{V} = f_0 + a\,Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta} + C\,Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} + b_1 (Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta})^2 + b_2 Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\delta}Q_{\delta\alpha} + \cdots$$

可以证明 $Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta} = S^2\left[\frac{3}{2}n_\alpha n_\beta - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right]\left[\frac{3}{2}n_\alpha n_\beta - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right] = \cdots\cdots = S^2\left(\frac{9}{4} - \frac{3}{2} + \frac{3}{4}\right) = \frac{3}{2}S^2$

$(n_{\alpha\alpha} = 1)$

$Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} = \frac{3}{4}S^3$, $(Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta})^2 = \frac{9}{4}S^4$, $Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\delta}Q_{\delta\alpha} = \frac{9}{8}S^4$

$$\Rightarrow f = f_0 + AS^2 + CS^3 + BS^4 + \cdots$$

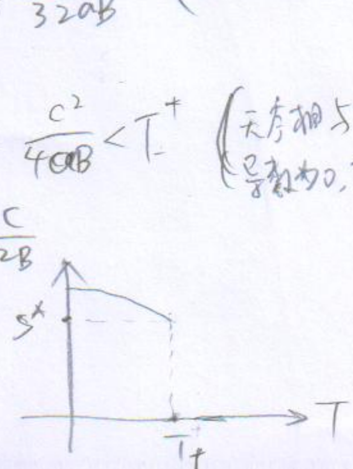
由 $\frac{\partial f}{\partial S} = 0 \Rightarrow S = 0$ or $S = \frac{-3C \pm \sqrt{9C^2 - 32AB}}{8B}$

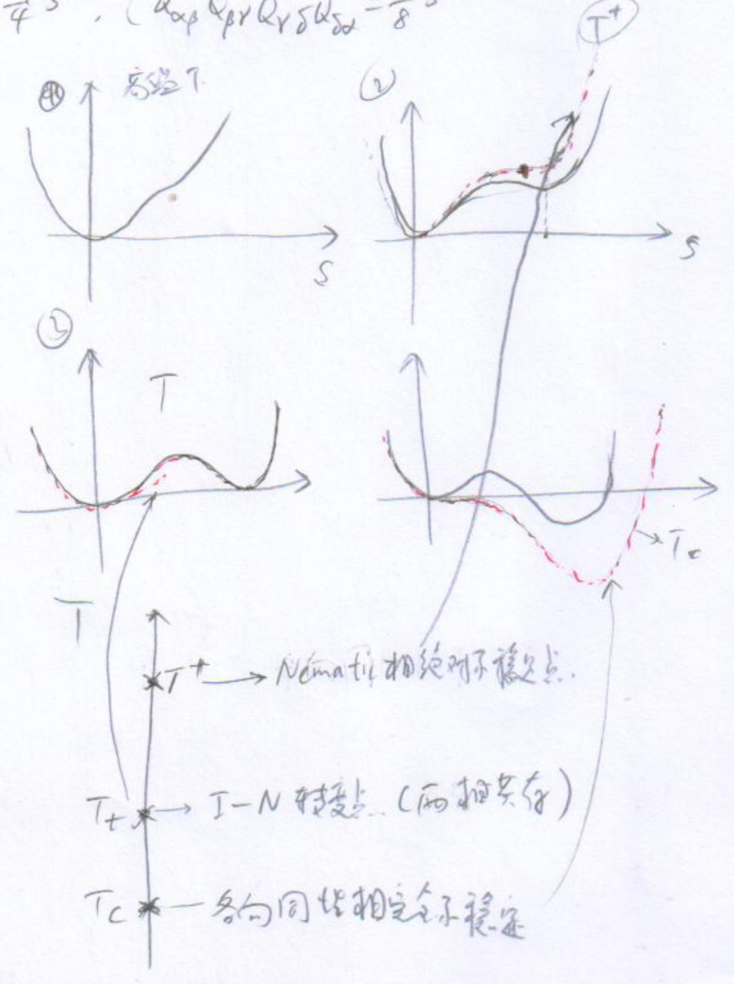
$A = a(T - T_c)$

$T_1^+ = T_c + \frac{9C^2}{32aB}$ （$\sqrt{\ }$ 内 $= 0$）

$T_t = T_c + \frac{C^2}{4aB} < T^+$ （无序相与有序相共存，导数为 0，自由能相等）

此时 $S^* = \frac{C}{2B}$





§1 Maier-Saupe 理论：微观理论，适用热致型液晶 I-N 转变

体系含 N 个分子，每分子与周围 q 个近邻分子相互作用。

考虑两个近邻分子，一个取向为 $\hat{m}$，一个为 $\hat{l}$，分子取向夹角为 γ，则 $\cos\gamma = \hat{m}\cdot\hat{l}$

Maier-Saupe 理论假设分子对相互作用能为

$$\boxed{V_{int} = -J\,P_2(\cos\gamma) = -J\left[\frac{3}{2}\cos^2\gamma - \frac{1}{2}\right] = -J\left[\frac{3}{2}(\hat{m}\cdot\hat{l})^2 - \frac{1}{2}\right]}$$

原则上可用量子力学计算分子间偶极矩与诱导偶极矩的相互作用势，给出上述形式。

总相互作用能 $\langle E\rangle = -\frac{1}{2}NqJ\langle P_2(\cos\gamma)\rangle = -\frac{1}{2}NqJ\left[\frac{3}{2}\langle(\hat{l}\cdot\hat{m})^2\rangle - \frac{1}{2}\right]$

$$= -\frac{1}{2}NqJ\left[\frac{3}{2}\langle l_\alpha m_\alpha l_\beta m_\beta\rangle - \frac{1}{2}\right]$$

平均场假设：分子取向彼此相互独立，即 $\langle l_\alpha l_\beta m_\alpha m_\beta\rangle \simeq \langle l_\alpha l_\beta\rangle\langle m_\alpha m_\beta\rangle$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}\langle l_\alpha l_\beta\rangle - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}\langle m_\alpha m_\beta\rangle - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}$$

$$\langle l_\alpha l_\beta\rangle = \langle m_\alpha m_\beta\rangle = \frac{2}{3}Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$$

$$\Rightarrow \langle E\rangle = -\frac{1}{2}NqJ\left[\frac{3}{2}\left(\frac{2}{3}Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right)\left(\frac{2}{3}Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) - \frac{1}{2}\right]$$

$$= -\frac{1}{2}NqJ\left[\frac{3}{2}\left(\frac{9}{4}Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\right) - \frac{1}{2}\right] = -\frac{1}{3}NqJ\,Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}$$

$$= -\frac{1}{2}NqJ\,S^2$$

$f(\theta,\phi)$ — 取向分布函数

取向熵：$-TS_{entropy} = Nk_BT\int \overset{\text{立体角}}{d\Omega}\, f(\Omega)\ln f(\Omega) = Nk_BT\int_0^\pi \sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\, f(\theta,\phi)\ln f(\theta,\phi)$

$$\boxed{F = \langle E\rangle - TS_{entropy} = -\frac{1}{2}NqJ\,S^2 + Nk_BT\int_0^\pi \sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\, f(\theta,\phi)\ln f(\theta,\phi)}$$

$$S = \langle P_2(\cos\theta)\rangle = \int_0^\pi \sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\, P_2(\cos\theta)\, f(\theta,\phi)$$

B2

寻找分布 $f(\theta,\varphi)$，使得 F 有最小值，加上限制 S。

不作要求

Euler-Lagrange方程：
$$\frac{\delta F}{\delta f(\theta,\varphi)} = \lambda \frac{\delta(\text{限制})}{\delta f(\theta,\varphi)}$$

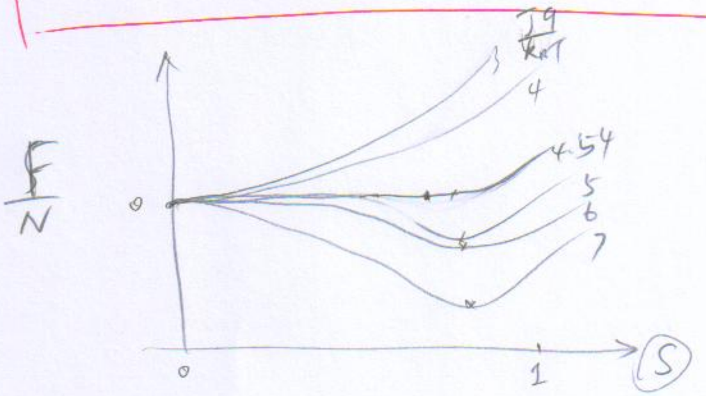
$$\Rightarrow \quad -NqJ\,P_2(\cos\theta) + Nk_BT\left[1+\ln f(\theta,\varphi)\right] = \lambda$$

$$\Rightarrow \quad f(\theta,\varphi) = \frac{\exp\left[\frac{Jq}{kT} S P_2(\cos\theta)\right]}{2\pi\int_0^{\pi}\sin\theta\, d\theta\, \exp\left[\frac{Jq}{k_BT} S P_2(\cos\theta)\right]}$$

而 S 由 $f(\theta,\varphi)$ 所确定。

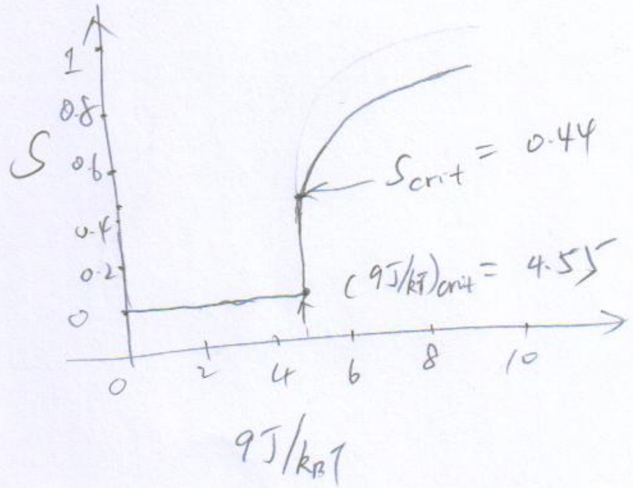
计算过程：给定 S，可确定分布 $f(\theta,\varphi)$（当然 $\frac{Jq}{k_BT}$ 也要给定），

然后计算取向熵 $-TS_{entropy}$ 和 F，作出 F 与 S 的函数



对每条曲线（qJ一定），求出最小值即该参数下的平衡序参量值。

可绘可得序参量的关系。



这是一级相变，所以发生 I-N 转变点的临界

相互作用 $\left(\frac{qJ}{k_BT}\right)_{crit} = 4.55$

而此时 $S_{crit} = 0.44$

C.1

回忆：理想气体的熵为

$$S_{ideal} = k_B \ln\left(a\frac{V}{N}\right)$$

如果气体分子有一个有限体积 b，则可得到的体积为 $V-Nb$.

熵变为 $$S = k_B \ln\left(a\frac{V-Nb}{N}\right)$$

$$= k_B \ln\left[\frac{aV}{N}\left(1-\frac{bN}{V}\right)\right]$$

$$= k_B \ln\frac{aV}{N} + k_B \ln\underline{\left(1-\frac{bN}{V}\right)}$$ （展开到一阶项，当c很小时可用）

$$= S_{ideal} - k_B\frac{bN}{V}$$

$$= S_{ideal} - k_B\left(\frac{N}{V}\right)b$$

$$\Rightarrow F = F_{ideal} + k_B T\left(\frac{N}{V}\right)b$$

$$= F_0 + k_B T \ln c + \underline{k_B T c b}$$ $\longrightarrow$ 排除体积引起自由能的增加

要注意的是此处 b 为第二维里系数，其值 $b = \frac{1}{2}V_{excluded}$，是刚球体积的一半.

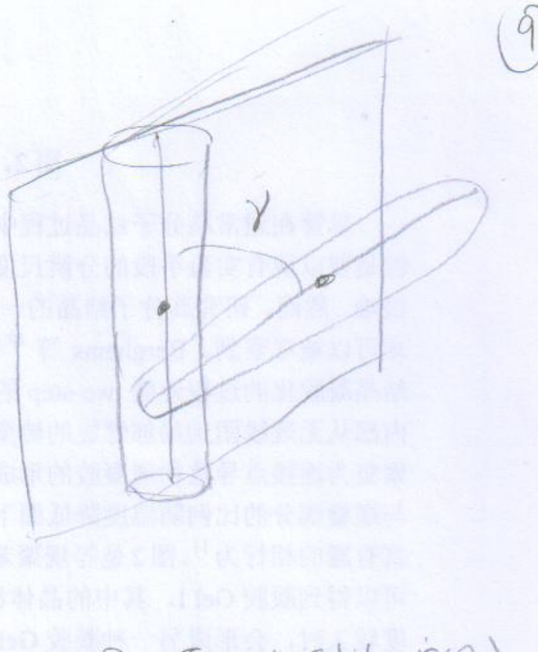
另外，对于刚球 $V_{excluded} = \frac{4}{3}\pi d^3$，$d$ 为刚球直径

C2 理想硬棒的 Onsager 理论

两种竞争因素：① 圆柱取向熵 $f(\theta,\varphi)$

② 两柱的排除体积，它是取向程度的函数

取向度增加，排除体积减少。



两柱相互作用：

$$V_{ij}=\begin{cases}0 & \text{不重叠}\\ \infty & \text{重叠}\end{cases}$$

考虑圆柱长为 L，直径为 D，其有效排除体积（相对另一圆柱质心不能到达的空间）

体系的柱浓度为 C（单位体积内柱子数目）$=N/V$

$$V_{excluded}=2D\cdot L\cdot L|\sin\gamma|$$ （2 来源于两个柱直径）

总自由能 $F=F_0+k_BT\left(\ln C+\int f(\theta)\ln f(\theta)\,d\Omega+\frac{C\cdot\langle V_{excluded}\rangle}{2}\right)$

$$=F_0+k_BT\Big(\underbrace{\ln C}_{平动}+\underbrace{\int f(\theta)\ln f(\theta)\,d\Omega}_{取向}+\underbrace{L^2DCP[f(\theta)]}_{排除体积}\Big)$$

其中 $P[f(\theta)]=\langle|\sin\gamma|\rangle \Rightarrow L^2DP[f(\theta)]$ —— 每个柱的平均排除体积

$=\iint f(\theta)f(\theta')|\sin\gamma|\,d\Omega\,d\Omega'$

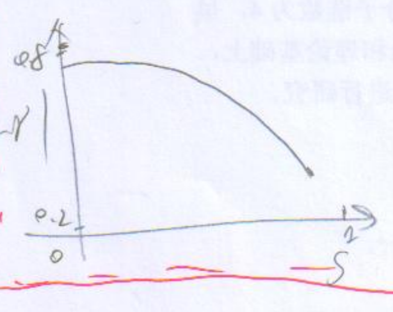
再写圆柱的体积分数 $\phi=C\frac{\pi}{4}LD^2$

$$\Rightarrow F=F_0'+k_BT\left[\ln\left(\frac{L}{D}\phi\right)+\int f(\theta)\ln f(\theta)\,d\Omega+\frac{4}{\pi}\frac{L}{D}\phi\,P[f(\theta)]\right]$$

求合适的 $f(\theta)$ 使得 F 最小（泛函变分问题）

可用更简单的试探函数 $f(\theta)=\frac{\alpha}{4\pi}\frac{\cosh(\alpha\theta)}{\sinh\alpha}$，给定 α 则 S 可定，$|\sin\gamma|$ 也可定。

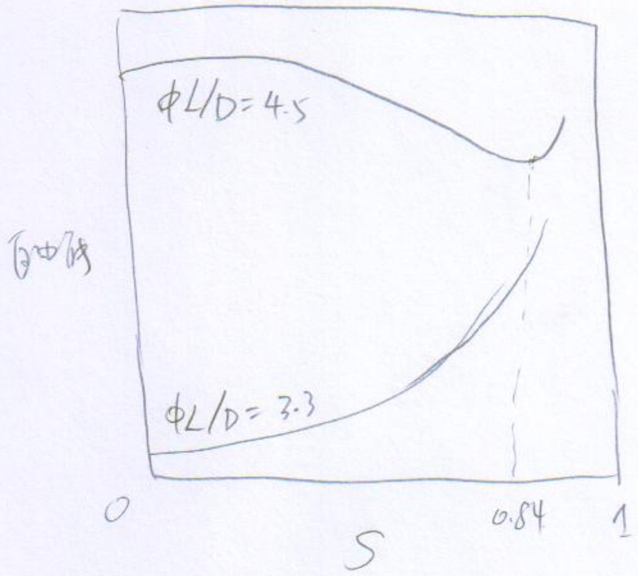
改变 α 可得 S 与 $|\sin\gamma|$，及自由能 F



让 F 对 α（实际为 S）求最小可得相图

（此部分不要求了解）

C3

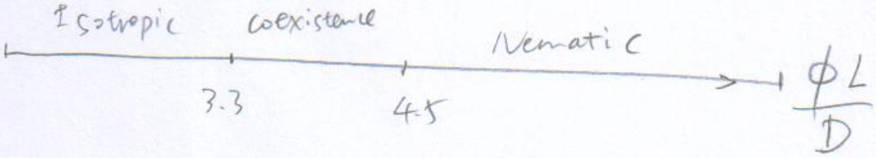


对 $\frac{\phi L}{D} \le 3.3$，最低点是 $S=0$

对 $\frac{\phi L}{D} \ge 4.5$，最低点是 S 为一有限值

$3.3 < \frac{\phi L}{D} < 4.5$，两相共存

且在Nematic相中，$S=0.84$



aspect ratio $= \frac{L}{D}$

为出现 nematic相，需要更加细长的棒.

$$\nabla\times\vec{A}=\begin{vmatrix}\vec{i} & \vec{j} & \vec{k}\\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z}\\ A_x & A_y & A_z\end{vmatrix}=\hat{i}\left(\frac{\partial A_z}{\partial y}-\frac{\partial A_y}{\partial z}\right)+\hat{j}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)+\hat{k}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)$$

$(n_x=0,\ n_y=\sin\theta,\ n_z=\cos\theta)$

$$\vec{n}\cdot(\nabla\times\vec{n})=\underline{n_x\left(\frac{\partial n_z}{\partial y}-\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)}+n_y\left(\frac{\partial n_x}{\partial z}-\frac{\partial n_z}{\partial x}\right)+n_z\left(\frac{\partial n_y}{\partial x}-\frac{\partial n_x}{\partial y}\right)$$

$$\Rightarrow\ \vec{n}\cdot(\nabla\times\vec{n})=0+\sin\theta\cdot\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)+\cos\theta\cos\theta\frac{\partial\theta}{\partial x}$$

$$=\frac{\partial\theta}{\partial x}$$

液晶弹性：

$$F=\int d^3r\left\{\underbrace{\tfrac{1}{2}k_1(\nabla\cdot\hat{n})^2}_{\text{Splay}}+\underbrace{\tfrac{1}{2}k_2\left[\hat{n}\cdot(\nabla\times\hat{n})\right]^2}_{\text{Twist}}+\underbrace{\tfrac{1}{2}k_3|\hat{n}\times(\nabla\times\hat{n})|^2}_{\text{Bend}}\right\}$$

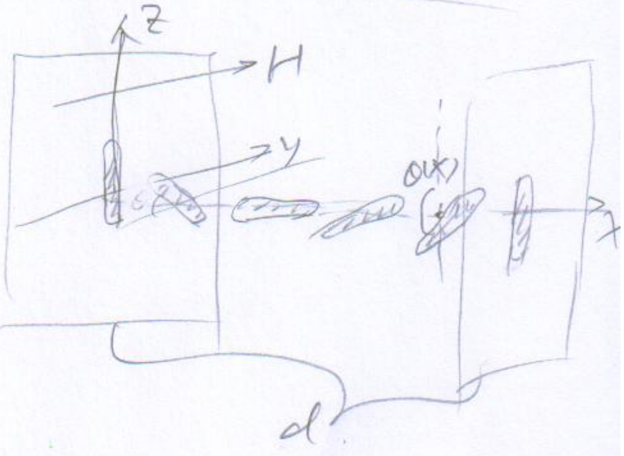
$k_1\ k_2\ k_3$ — Frank常数，有 $\frac{\text{能量}}{\text{长度}}$ 的量纲

大部分液晶中，它们约为 $\underline{10^{-11}N}$.

Frederiks 转变：（液晶显示器）

$\hat{n}(x)=(0,\sin\theta(x),\cos\theta(x))$

边界 $\theta(0)=\theta(d)=0$



$$F_{rank}=A\int dx\left[\frac{1}{2}k_2\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2\right]$$

$$F_{magnetic}=A\int dx\left[-\frac{1}{2}\frac{\Delta\chi}{\mu_0}(\hat{H}\cdot\hat{n}(x))^2\right]$$

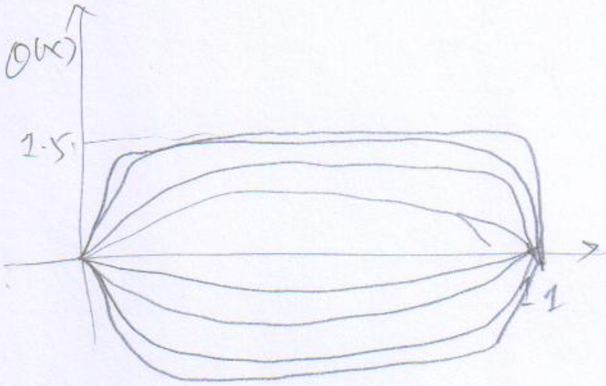
$$=A\int dx\left[-\frac{1}{2}\frac{\Delta\chi}{\mu_0}H^2\sin^2\theta(x)\right]$$

H为磁场.

$$\Rightarrow F=F_{rank}+F_{magnetic}\ \Rightarrow\ \frac{\delta F}{\delta\theta(x)}=-A\left[k_2\frac{d^2\theta}{dx^2}+\frac{\Delta\chi}{\mu}H^2\sin\theta(x)\cos\theta(x)\right]=0$$

$$\Rightarrow\ \frac{d^2\theta}{dx^2}=-\frac{1}{\xi}\sin\theta(x)\cos\theta(x)\ ,\ \xi=\frac{1}{H}\sqrt{\frac{k_2\mu_0}{\Delta\chi}}$$

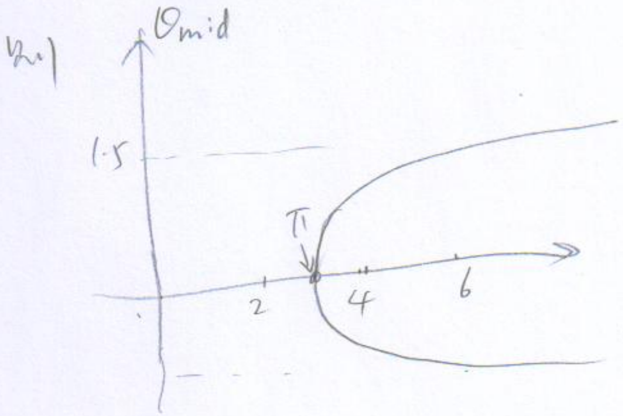
结合边界条件可作数值解:



对不同的 $\frac{d}{\xi}$ 值 = 3.2, 3.3, 3.4, 3.6, 4.5, 7, 10, 20

取 $\theta_{mid} = \theta(d/2)$

则



$\frac{d}{\xi} = \frac{\pi H}{H_c}$

存在临界值,低于它,$\theta_{mid} = 0$,取向不变.

只有当大于该值时发生 Frederiks 转变. 转变点可通过微扰分析得到.

靠近临界值 $\theta(x) \simeq \theta_{mid} \cdot \sin\frac{\pi x}{d}$, 且 $\theta_{mid} \ll 1$.

代入自由能方程且积分,再展开为 θ_{mid} 的级数,

即 $F = \frac{\pi^2 k_2}{4d}\theta_{mid}^2 - \frac{d\Delta\chi H^2}{4\mu_0}\left[1 - J_0(2\theta_{mid})\right]$

$$\simeq \frac{k_2}{4d}\left(\pi^2 - \frac{d^2}{\xi^2}\right)\theta_{mid}^2 + \frac{dk_2}{16\xi^2}\theta_{mid}^4 + \dots$$

所以转变点发生在 $\frac{d}{\xi} = \pi$ 处, 此时 $H_c = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{k_2\mu_0}{\Delta\chi}}$

对 $H < H_c$, 有 $\theta_{mid} = 0$.

H 接近于 H_c, 有 $\theta_{mid} = \pm\sqrt{2\left(1 - \frac{\pi^2\xi^2}{d^2}\right)} \propto \pm(H - H_c)^{1/2}$

液晶的缺陷：

液晶往往包含有点或线，此处样品指向会不连续地改变.

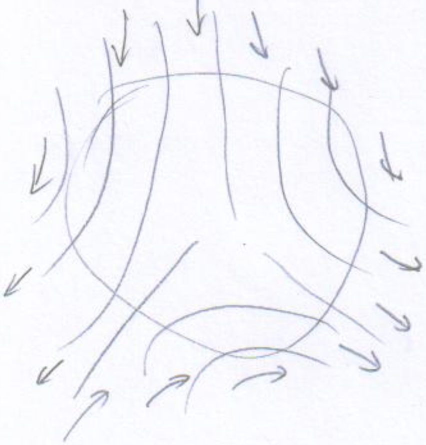
这类材料缺陷叫旋转位移(disclination)

两种重要的情形：

定义位移强度，定义一个围绕缺陷的圆，

如果指向转一圈后变换为π角度，且与圆方向一致，

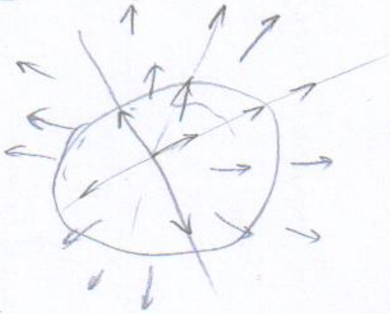
则 强度 $s=\frac{1}{2}$



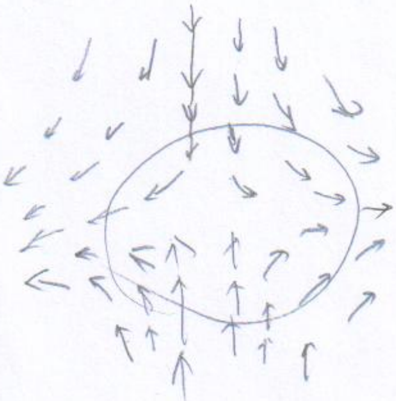
如果转动π，但与圆方向反向，则 $s=-\frac{1}{2}$.

缺陷能量在 $K=K_1=K_2=K_3$ 时

有 $\frac{E}{L}=\pi K s^2 l$. l 为一常数



这种情况 $s=+1$



这种情况 $s=-1$

此时沿圆逆时针转一圈，指向矢量

却顺时针转动了 2π