

向列液晶中的指向波研究¹⁾

诸 国 桢

(清华大学现代应用物理系)

摘 要

本文介绍了一种新的机械波——向列液晶中的指向波的观察方法,它的机理和科学价值,国内外有关研究的评述,最近的研究进展以及尚待进一步研究的问题。

液晶是一种各向异性流体,既具有流体的流动性又具有晶体的各向异性。组成液晶的分子一般有一个对称轴,当分子形成某种排列时,就会产生宏观各向异性,包括通常晶体的光学各向异性和液晶特有的流动粘滞性各向异性。

随着分子的原始排列的不同,液晶分为三种不同的相,即向列相、近晶相和胆甾相。向列相的原始分子排列趋向于相互平行,但其质心是无规的。在物理上用一个单位矢量 n 来描述液晶分子的平均取向,这个矢量叫指向矢。这里说的指向波是指分子排列状态扰动的传播^[1,2]。它是在向列液晶薄层中被激发后用光学方法观察的。

由于生物膜是液晶态,以及液晶对热、光、声以及化学环境的敏感性,1986年 Ferguson 和 Brown^[3] 曾经设想这样来解释神经膜中作用电位的传播:“化学变化所释放的能量将转化为分子转动的机械能,引起液晶分子排列的改变,并以波的形式将局部化学变化信息传递出去,它与化学信息传递不一样,后者由扩散方程描述,……。”他们根据向列液晶的三种独立的曲率弹性形变,提出三种可能的波,即散曲(splay)波、扭曲(twist)波和弯曲(bend)波。这是一个很有吸引力的设想, Ferguson 还告诉过 Ericksen^[4] 已经看到过这种波。此后, Ericksen 以及其他作者围绕这个问题从理论上进行探讨大约有十多篇文章报道,但未见实验报道。Cuire^[5] 指出,由于粘滞性,液晶中因曲率弹性

所形成的波的传播距离只有微米级。

由于本文作者在寻求这种波的努力中受到 Ferguson 和 Brown 的启发,在早期的实验报道中^[6]仍用“曲率弹性波”这个名词,但后来的实验和理论分析表明^[1,2],我们所观察到的波的动力学原因不仅是曲率弹性,还有粘滞性,所以改称为“指向波”,这是从运动学的角度来命名的。

一、指向波的产生和观察

指向波是在一个薄的液晶层中产生的,因为只有液晶薄层中才能使指向矢有一种均匀的初始排列,指向矢的扰动是通过力学方法激发并利用偏振光干涉原理来观察和测量的。

如图 1 所示,液晶盒由两块平玻璃基片做成。图 1 中 B 为玻璃基片, S 为间隔器, E_1, E_2 为聚脂膜。图 1 的左部标出坐标系方向,以便讨论,标有字母 A 的箭头选作 x 轴原点。图 1(a) 中虚线表示盒的中心线,有一些记录是在此线的位置上取的。盒厚 d 在 20—200 μm 之间时都看到过指向波,但已报道的系统测量实验中,盒厚用 30—50 μm 。指向矢的初始排列决定于对基片的表面处理,可以做成平行于基片或垂直于基片,但只有在垂直排列的盒中才能激发指向波^[1,2]。用液晶材料 N-(O-metho-

1) 该项研究工作得到国家自然科学基金委员会资助。

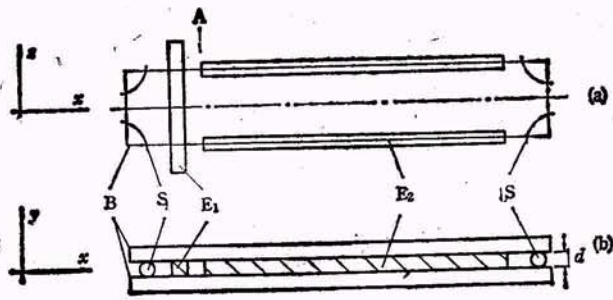


图1 液晶盒

xybenzylidene)-P-butylaniline (MBBA) 充入液晶盒,把做好的液晶盒放在正交偏振片之间,偏振片的偏振方向分别和 x 轴成 $\pm 45^\circ$, 当 E_1 以一定速度 u 运动时,可以看到一种花纹的传播^[6](当 E_2 不存在时),图2是这种花纹传播中的瞬间情况。当液晶盒两侧有 E_2 时,可以看到数条黑线的传播^[1,2],如图3。由于后者便于分析,后来的实验报道中均有 E_2 。图3是用闪频白光照相得到的波的动态过程,从左到右,每张照片之间的间隔为 0.1s,这个图的横轴可以看成时间轴 t ,纵轴可以看成黑线的位置 x 。从图3可以求得黑线的位置 x 和时间 t 的关系曲线^[1,2],并从 $x-t$ 曲线的斜率求得波的传播速度

C 和 $C-t$ 关系曲线^[1,2]。已报道的 C 值从几到几十个 cm/s (当 u 值约 2.3mm/s 时),并且不论 u 的正负黑线总是沿 x 正方向传播。所以,黑线的传播不同于流动,而是流动所激发的指向矢的扰动状态的传播,并通过偏振光干涉显示出来的。

根据光学原理^[7],单色光垂直透置于正交偏振片之间的液晶层后,其光强 I 为

$$I = I_0 \sin^2 \varphi \sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda_0} \delta \right), \quad (1)$$

其中 I_0 为入射光强, λ_0 为入射光在真空中的波长, φ 为偏振片偏振方向与液晶中寻常光振动方向的夹角。本实验中 $\varphi = 45^\circ$, $\sin 2\varphi = 1$, δ 为寻常光和非常光的光程差

$$\delta = \int_{-d/2}^{+d/2} n_o [(1 - \alpha \sin^2 \theta)^{-1/2} - 1] dy, \quad (2)$$

式中 d 为液晶盒厚度; y 沿厚度方向, $y = 0$ 取在盒的中心; $\alpha = 1 - n_o^2/n_e^2$, n_o , n_e 分别为寻常光和非常光的折射率,对于 6328\AA 的激光,材料 MBBA 的 $n_o = 1.535$, $n_e = 1.790$ ^[8]; θ 为指向矢与基片法线之间的夹角,在液晶盒中

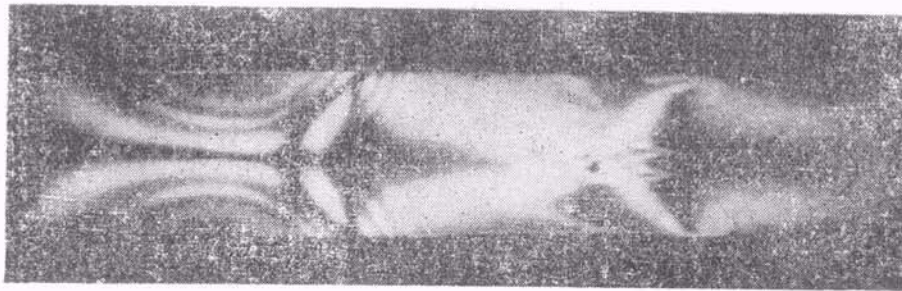


图2 指向波传播中的瞬间图案
(没有 E_2 , $u = 2.1\text{mm/s}$, 光源为白光)

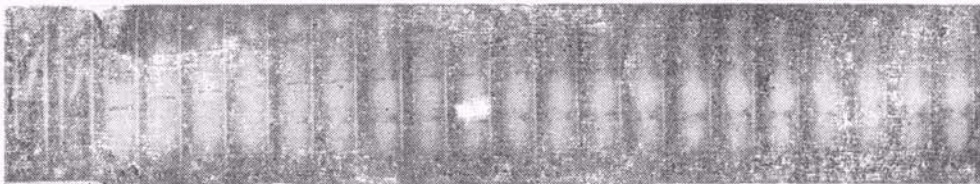


图3 指向波的传播过程
(光源为闪频 10Hz 白光, $u = 2.25\text{mm/s}$)

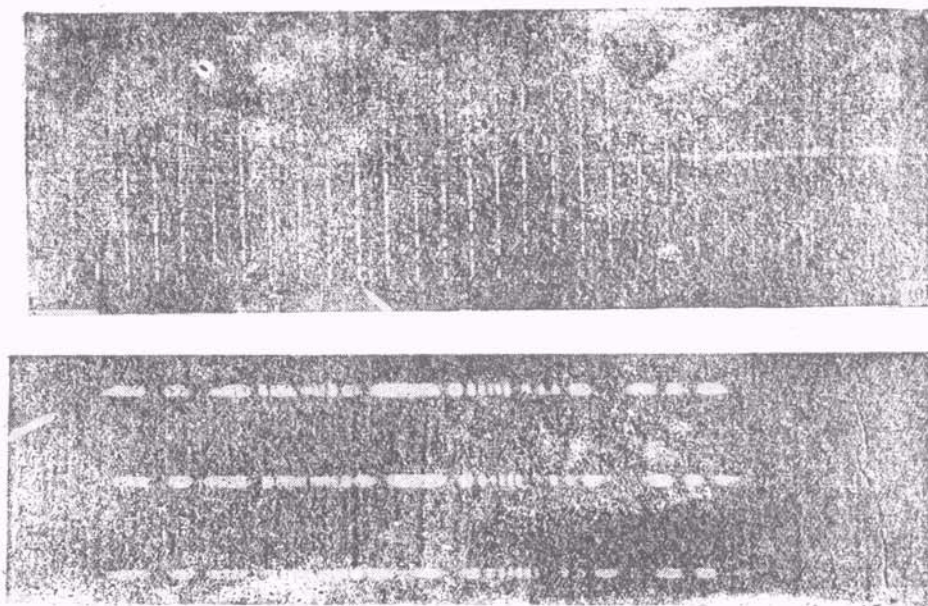


图4 (a) 指向波的传播过程(光源为 $\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$ 的闪频激光, $u = 2.25 \text{ mm/s}$);
(b) 为(a)的部分放大

心线上, θ 是 x, y, t 的函数。由(1)式可知, 当 δ 满足

$$\delta = N\lambda_0, \quad N = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

时, $I = 0$ 。在指向波场中, 在某一固定时刻, 在光程差满足(3)式的那些 x 处将出现黑条纹。图4(a)就是用 6328 \AA 的闪频片状激光光束, 在沿液晶盒中心线上得到的指向波场中不同时刻的光强沿 x 的分布, 闪光频率为 15 Hz 。图4(b)是图4(a)中箭头所指的那一部分的放大。

如果假定 θ 和 y 无关, 并用 $\bar{\theta}$ 表示, 则(2)式写为

$$\delta = n_0 d [(1 - \alpha \sin^2 \bar{\theta})^{-1/2} - 1]. \quad (4)$$

从图4(b)测出某一时刻(如箭头所指为 0.6 s)暗点的位置, 由(4)式可以求得一系列满足(3)式的 $\bar{\theta}$ (这些 $\bar{\theta}$ 对应于暗点), 从而求得该时刻的 $\bar{\theta}-x$ 关系。图5就是对应于 $t = 0.6 \text{ s}$ 时, 指向波场液晶盒中心线上的 $\bar{\theta}-x$ 关系。

实际上, θ 也是 y 的函数, 可表示为

$$\theta = \theta_m(x, t) \Phi(y). \quad (5a)$$

$\Phi(y)$ 无法由实验求得, 我们试取以下形式:

$$\Phi(y) = \sin \frac{2\pi}{d} y. \quad (5b)$$

将(5)式代入(2)式, 可以求得满足(3)式的一系列 θ_m 。数值计算表明, 对应的 θ_m 和 $\sqrt{2\theta}$ 之间的相对误差小于 1% 。也就是说, 把图5的横坐标的标值乘以 $\sqrt{2}$ 即可代表 θ_m-x 曲线。

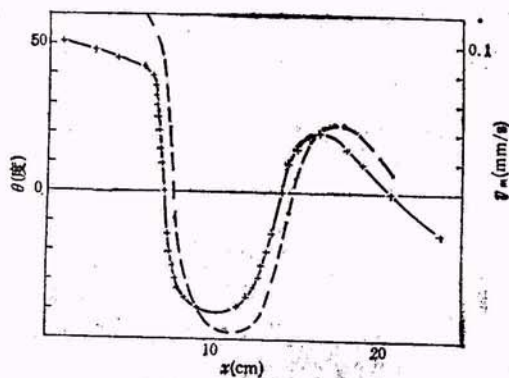


图5 平均指向角 $\bar{\theta}-x$ 曲线和利用指向方程算出的流速 v_m-x 曲线(虚线)

对于白光, 由于色散原因, 只有对应于 $\theta_m = 0$ 的那些地方才有 $I = 0$, 可以猜想图3中代表指向波特征的那些传播的黑线应当是垂直排列状态, 这一点已经用会聚偏振光干涉图证实^[1,2]。

指向波场中的流场问题是一个有趣而且重要的问题。由于激发器 E_1 是以近于匀速 u 运动的, 在早期的一些理论解释中都认为流动是

稳定的^[9,10],我们在指向波机理的早期讨论中已经指出^[2],由于液晶的粘性各向异性,指向矢垂直排列时的粘度大约是平行(x 轴)排列的四倍.这种高粘度的垂直排列状态(即观察到的黑线),相对于流体以接近于指向波的速度运动(因为流体的速度很小),因此黑线两侧的流速和压强必然不同.这种物理现象只有在液晶这种各向异性流体中才会发生.为了检验这个推测,后来我们采用尘埃粒子显微摄影法,在运动的胶片上记录了尘埃粒子的位移 $D(x, t)$ 的分布^[11].由于采用散射光成像,因此不仅可以记录那些线度接近于光波波长的粒子,而且照片的背景和液晶材料的散射光有关.由于垂直排列状态无明显的散射光,因此可以从暗背景的出现判断黑线的出现时刻.图6给出某一时刻($t_0 = 0.7s$)的 $v_x = \frac{dD}{dt}$ 随 x 的分布,它是文献[11]的部分实验结果.由于尘埃粒子很小(在散射光下才能用显微镜看到),几乎完全跟随流体运动,在实验中选择那些位移最大的并且同步移动的粒子,所以测出的是速度的最大值(沿 y 方向的),即,如果 $v(x, y, t)$ 表示为

$$v(x, y, t) = v_m(x, t)U(y). \quad (6)$$

(6)式中 $U(y)$ 一般应为偶函数,并有 $U(0) = 1$,实验测出的应为 v_m .图6中箭头指的横坐标处是当时黑线的位置.实验测出的流场的主要

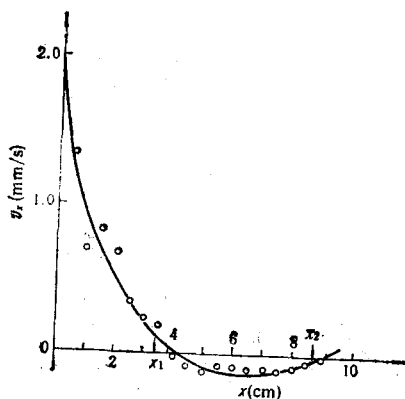


图6 液晶盒中心线上流速 v_m-x 曲线

特征是,流场伴随着指向场传播,并且流速的反向时刻($v_m = 0$ 时刻)总是超前于黑线($\theta = 0$)

物理

出现.文献[11]还从测出的 $\theta = 0$ 时的 $\frac{\partial\theta}{\partial x}$ 和 v_x ,利用从指向方程得到的黑线速度表达式 $C \cong -\left(\frac{2v_m}{d}\right)_{\theta=0} / \left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{\theta=0}$ 估算黑线的速度,结果和文献[1,2]中直接测得的符合.

二、指向方程及其解的研究

描述液晶的运动要有两个矢量,一个是媒质小体积元的质心速度 v ,另一个是指向矢 n 的转动.因此也有两个互相耦合的矢量方程式来描述液晶的运动,一个是质心方程,对应于通常的Navier-Stokes方程;另一个是指向方程.现在通用的方程组是Ericksen和Leslie在六十年代建立的^[12].

目前关于指向波的理论研究都是从指向方程出发的.在液晶盒中心线上,由于对称性,可以假定

$$v[v_x(x, y, t), 0, 0], \quad (7a)$$

$$n[\sin\theta(x, y, t), \cos\theta(x, y, t), 0]. \quad (7b)$$

假定在三个曲率弹性常数相等的情况下,指向方程为

$$\sigma \frac{\partial^2\theta}{\partial t^2} = -\gamma_1 \frac{\partial\theta}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial y} (\gamma_1 - \gamma_2 \cos 2\theta) + K \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} \gamma_2 \frac{\partial v_x}{\partial x} \sin 2\theta, \quad (8)$$

式中 σ 为单位体积内分子转动惯量之和,估计为 10^{-14}gcm^2 ^[13]; γ_1, γ_2 为粘滞系数,对于MBBA, $\gamma_1 = 0.77\text{P}$, $\gamma_2 = -0.8\text{P}$; 曲率弹性常数 $K \sim 10^{-6} \text{dyn}$ ^[13].

对于(8)式中的项的取舍有不同的选择.我们有两个考虑,第一,由于 σ 很小, $\sigma \frac{\partial^2\theta}{\partial t^2}$ 只有在很高的频率(例如 10^7Hz)或很迅速变化时才能与其它项相比较,本问题中应当忽略;第二, θ, v 等物理量在 y 方向发生变化的线度是盒厚 $d = 5 \times 10^{-3} \text{cm}$,而 x 方向发生变化的线度是两条黑线间的距离,约 7cm ,因此对 x 的微分将远小于对 y 的微分.本问题中,在液晶盒中心线上,指向方程只有以下的有效项:

$$r_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial y} (r_1 - r_2 \cos 2\theta). \quad (9)$$

(9)式有两个未知数 v_x 和 θ , 不能独立求解, 除非和质心方程联合, 但在本实验条件下质心方程的解仍未得到. 下一节将会看到, 利用(9)式可以把已有的两组实验数据, 即 $\bar{\theta}(x, t)$ 和 $v_m(x, t)$ 联系起来.

林磊等人^[9]和王心宜^[10]先后研究过指向方程的孤立波解, 并用来解释指向波. 他们共同的做法是假定 v_x 仅是 y 的函数, 并且 $S = \frac{\partial v_x}{\partial y}$ 为常数, 并略去 $\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}$ 项, 这样(8)式为

$$\sigma \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = -r_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} + S(r_1 - r_2 \cos 2\theta) + K \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}. \quad (10)$$

林磊从(10)式得“A型孤子”的近似解(按本文符号)为^[9]

$$\theta = \tan^{-1} \left\{ \left(\frac{1+r}{1-r} \right)^{1/2} \times \tanh \left[\frac{S}{2Cr} (1+r^2)^{1/2} \xi \right] \right\}, \quad (11)$$

式中 $r = r_1/|r_2|$, $\xi = x - Ct$, C 为波速. 这个解中不含常数 σ 和 K , (11)式实际上是下述方程的积分[积分限为 $-\theta_0$ 到 θ_0 , $\theta_0 = \frac{1}{2} \times \cos^{-1}(r_1/r_2)$]:

$$-r_1 C \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = S(r_1 - r_2 \cos 2\theta). \quad (12)$$

我们曾经用(12)式估算过黑线的速度 C , 并且与实验符合得很好^[11], 看来(11)式对于描写黑线附近的指向矢运动是有效的. 因为在 $\theta = 0$ 附近, (9)式中值得保留的只有等号右端的前两项, 即

$$r_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial v_x}{\partial y} (r_1 - r_2 \cos 2\theta). \quad (13)$$

在(13)式中, 令 θ 是 $\xi = x - Ct$ 的函数, 即可得(12)式. 也就是说, 在黑线附近 ($\theta \rightarrow 0$) 的曲率弹性力可以忽略的情况下和指向矢的转动

主要由粘滞力支配时, 林磊等人的解是有效的.

王心宜认为^[10], 在略去(10)式中的 $\sigma \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2}$ 项后, (10)式正好满足 Aronson 和 Weinberger^[12] 研究的非线性扩散方程, 该类方程曾用于描述神经脉冲的传播. 王心宜还估算出指向波的渐近速度应小于 0.1cm/s. 林磊等人对王心宜的论文持有不同看法^[14]. 在我实验记录中找到的最小的渐近速度为 $C = 0.2\text{cm/s}$, 比王心宜的估算要大, 从物理原理上看, 在曲率弹性项实际不起作用的情况下(略去 $\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}$ 项后), 估算的渐近速度偏小是自然的.

三、指向场和流场分析

上面我们已经介绍过指向场和流场的实验结果及其特征. 这里要指出的是这些实验结果可以用指向方程(9)式联系起来, 利用(9)式可以从指向角在某一时刻的空间分布 $\theta-x$ 曲线, 求出符合实验特征的 v_m-x 曲线. 将(5)式中的 θ 与(6)式中的 v 代入(9)式, 并设(6)式中的二次函数 $U = (d^2 - 4y^2)/d^2$, (6)式成为

$$v_x = v_m(x, t)(d^2 - 4y^2)/d^2. \quad (14)$$

令(9)式中 $\frac{\partial \theta}{\partial t} = -C \frac{\partial \theta}{\partial x}$, 并取波速 $C = 2\text{cm/s}$, 把(9)式用于 $\theta = \bar{\theta}$ 的某一层液晶, 相当于 $y = d/8$, 这样把(5), (14)式代入(9)式, 并代入液晶材料的参数及液晶盒的厚度, 可以求得

$$v_m(x, t) = \frac{\left[C \frac{\partial \bar{\theta}(x, t)}{\partial x} - 1.58\bar{\theta}(x, t) \right]}{573(1 + 1.04 \cos 2\bar{\theta}(x, t))}. \quad (15)$$

图5的实线 ($\bar{\theta}-x$ 曲线) 是对应于某一固定时刻 t_0 的, 从该曲线可以求出不同 x 处的 $\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial x}$ 和 $\bar{\theta}$ 的值, 代入(15)式后可求得相应的 $v_m(x, t_0)$ 曲线, 其结果在图5中用虚线表示, 其量级 (10^{-2}mm/s) 和主要特征 (v_m 的相位略微超前于 $\bar{\theta}$), 均与直接测量结果(见图6)相符.

还应当指出, 如果从略去曲率弹性项的

(13)式出发,也可以从 $\bar{\theta}(x, t_0)$ 曲线算出 $v_m(x, t_0)$ 曲线,但这样算出的 $v_m(x, t_0)$ 曲线的主要特征(大小和相角)均与实验不符合。这表明,要正确解释指向波,在指向方程中必须有效地保留曲率弹性项。

本节的计算还表明,指向波的传播中必然伴随着流场的传播,这是液晶所特有的物理现象。

四、讨 论

1. 一般流体中,通常存在两种性质的机械波,一种是通常的声波(压缩波),媒质间的相互作用主要决定于媒质的压缩系数;另一种为不可压缩波,媒质间的相互作用力主要不决定于媒质的压缩系数,而是决定于另一种力,如重力(水中重力波),电磁力(磁场中等离子体内的Alfvén波)以及超流成分的运动所形成的压差(Hell中的第二声)。液晶中也存在通常的声波。液晶中的指向波是一种新的机械波,是分子排列状态扰动的传播,媒质之间的相互作用力决定粘滞转矩和曲率弹性转矩。

2. 指向波的机理是否可以用来解释神经膜中作用电位的传导过程,一直是引人注目的问题。目前虽无直接证据,但确实存在一些互相关联的值得深入研究的现象:

(1) 当作用电位在神经膜中传播时,已经用偏振光干涉法观察到,在神经膜中确实存在和作用电位同步的分子排列变化^[15]。

(2) 描写指向波的一维指向方程在上述近似条件下属于非线性扩散方程,同类方程可用于描述神经膜中作用电位的传播^[10]。

(3) 液晶分子排列变化时,可以测量到电极化(类似于压电效应)^[16],测到的电压在 μV 级,在指向波传播过程中也可以测到同量级的电压(尚未报道)。虽然这个电压和神经膜中的作用电位(数十个 mV)相比甚小。

3. 指向波研究的物理意义及有待进一步研究的问题。指向波的物理意义在于它是一种新的非线性、不可压缩波,并且有潜在的应用前

景。在初期的实验报道发表以后,国内外学者作了一些理论分析^[9,10,17]。近两年,已作为寻求对非线性动力学理解的原始文献被引用^[18,19],并为在液晶中寻求新的非线性波作出理论上^[18]和实验上的努力^[19]。

指向波是通过流动激发的,并且是通过指向矢和流场间的耦合传播的,是液晶中的特有现象。因此,研究指向场和流场之间的相互影响是了解指向波机理的关键。我们在实验上和理论上对液晶盒中心线上的指向角分布和流场分布已有一定了解。目前,在理论上从质心方程来研究指向波的工作还没有进行,也许因为三维流场问题即使对于各向同性流体也太难了。但流场问题仍然值得进一步研究。

- [1] Zhu Guozhen (诸国楨), *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982), 1332.
- [2] 诸国楨、倪惠、张文竹, *物理学报*, **32-7**(1983), 845.
- [3] J. L. Ferguson and G. H. Brown, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**(1968), 120.
- [4] J. L. Ericksen, *J. Acoust. Soc. Am.*, **44**(1968), 444.
- [5] P. K. Cuire, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **19** (1973), 249.
- [6] 诸国楨, *清华大学学报*, 21-4(1981), 83.
- [7] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York, (1975).
- [8] P. G. deGennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford, (1974).
- [9] Lin Lei (林磊), Shu Changqing (舒昌清), Shen Juelian (沈觉涟), P. M. Lan (林沛文), Huang Yun (黄昀), *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982), 1335.
- [10] Wang Xinyi (王心宜), *Phys. Lett.*, **98A** (1983), 259.
- [11] Zhu Guozhen (诸国楨), Liu Xingzhou (刘行舟), Bai Naibing (柏乃炳), *Phys. Lett.*, **117A** (1986), 229.
- [12] F. M. Leslie, in *Advances in Liquid Crystals* Vol. 4, edited by G. H. Brown, Academic Press, New York, (1979); 谢毓章编著, *液晶物理学*, 科学出版社, (1988).
- [13] D. C. Aronson, H. F. Weinberger, *Adv. Math.*, **30** (1978) 33.
- [14] Lin Lei (林磊) et al., *Phys. Lett.*, **109A** (1986), 227.
- [15] L. B. Cohen et al., *J. Physiol.*, **211** (1970), 495.
- [16] Zhu Guozhen (诸国楨), Jing Yuan (金元), Song Jianben (宋建本), *Phys. Lett.*, **109A**(1986), 273.
- [17] E. Magyari, *Z. Phys. B.*, **56** (1984), 1.
- [18] V. G. Kamensky and S. S. Rozhkov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **89** (1985), 106.
- [19] P. E. Cladis, W. V. Saarlcos, P. L. Finn, A. R. Kortan, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 222.