

近晶 A 相液晶界面失稳和模式选择

罗 飞, 李剑峰, 刘仓理, 张大勇

(中国工程物理研究院 流体物理研究所, 四川 绵阳 621900, E-mail: caep.luofei@gmail.com)

摘 要: 近晶 A 相液晶从均匀的各向同性相中萌生时, 其平直界面失稳后选择具有正弦周期的界面模式作为演化路径。采用偏振光成像的方法测量了几种液晶界面失稳后所选模式的周期。把界面模式作为变量, 以模式的能量泛函积分为作用量, 构建模式选择的唯象模型, 通过数值计算在全域内找到使作用量最小的波数, 这个波数可反映近晶 A 相液晶界面失稳后实际选择的界面模式的特征。

关 键 词: 近晶 A 相液晶; 界面; 模式选择

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Interface Instability and Pattern Selection in Smectic-A Liquid Crystals

LUO Fei, LI Jian-feng, LIU Cang-li, ZHANG Da-yong

(Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China, E-mail: caep.luofei@gmail.com)

Abstract: A flat interface between liquid crystals and isotropic is often unstable when driven away from its equilibrium state. Some transient patterns will be observed at the early stage of the progress. Sinusoidal patterns are observed and measured with polarized microscope in smectic-A liquid crystals growing from uniform isotropic. A phenomenological model of pattern selection is built in the principle of action which produced by integrating over the energy functional. The global minimum wave number can be found by numerical calculation and reflect the characteristics of the actual selected interface pattern.

Key words: smectic-A liquid crystals; pattern selection; interfacial instability

1 引 言

当初始态处于 Φ_0 的物理系统受到一驱动势 U 作用后, 其状态将发生改变。对于具有明确边界的凝聚态物质系统, 将选择与作用势 U 相适应的界面模式, 作为与环境发生物质与能量交换的通道。经历漫长时间形成的起伏山脉弯曲河流, 以及极短暂时间内包含聚变材料的球型靶丸在强激光驱动下收缩时出现皱褶和破裂^[1-2], 都是界面模式选择现象的例子。无论是探究丰富自然现象的深刻机制或者获得新能源的现实需要, 关于界

面模式选择问题的研究一直吸引着科学家的兴趣。19 世纪末 Rayleigh 在其理想实验中, 设想均布电荷的液滴表面库仑斥力与表面张力相互竞争将决定液滴的结构形式^[3], Rayleigh 从驱动和约束之间的竞争关系来考虑模式选择问题的思想至今具有深刻影响^[4-8]。20 世纪初, Bénard 以精确可控的实验考查影响模式选择的因素^[9]; Heisenberg 和 C. C. Lin 讨论了流体界面失稳后模式选择的动力学机制^[10-11]; Alan Turing 阐述了从空间均匀态萌发模式的更普遍的理论, 在模式选择问题上考虑自发对称性破缺的机制^[12]。此外,

收稿日期: 2010-02-08; 修订日期: 2010-03-09

基金项目: 中国工程物理研究院重点基金资助项目(No. 2007A01003); “十一五”预研项目(No. 426020605)

作者简介: 罗飞(1974-), 男, 四川广安人, 博士, 主要从事液晶物理与液晶器件研究工作。

Mullins-Sekerka, Jian-Jun Xu 探讨了系统所允许的可能模式具有的数学形式^[13-14]。这些在理论分析、数值模拟、实验室实验所取得的不断进步能够深化我们对一些系统演化的理解,但一直没有可靠的定量实验,其结果能够与这些理论模型吻合^[15]。一个可能的寻找模式选择普遍准则的方法是继续研究特定系统和现象,并通过仔细的实验来检验这些理论思想和具体的模型。在这些实验体系中,液晶被认为是理论分析和精密实验能够紧密结合的实验系统^[16-17],在模式选择等非线性问题研究领域中已取得丰富的成果,John Bechhoefer, J. B. Fournie 在液晶中直接观察到界面失稳并产生周期结构^[18-19]。本文中,我们把液晶约束在一个极薄的空间形成薄膜,使有序取向的液晶相与各向同性的液相之间的界面具有一维特征,将讨论实验系统参量对界面模式选择的影响,并尝试对界面失稳进行抑制或诱导。

2 实 验

实验中选择的液晶物质 10CB、12CB、MH-POBC 都具有近晶 A 相,其棒状分子相互平行地排列成层状结构,分子的取向与层面垂直。在从各向同性相(ISO)转变为近晶 A 相(SmA)时,为弱一级相变^[20]。从 ISO 转变为 SmA 时有潜热释放,即界面区存在温度梯度,由温度梯度引起密度不均,以及重力等其他驱动力联合作用可能会产生对流,由对流引起的热交换、动量传递等宏观的热和能量输运交互作用,使理论分析和计算复杂到难以处理的程度。为简化实验体系,我们把液晶材料约束在一个长宽均为 10 mm、厚度为 10 μm 的平行盒内,液晶的流动受到限制,重力影响、对流等效应可以忽略。近似二维的液晶薄膜在相变时,形成近似一维的 ISO/SmA 界面,为实验观察和数学处理带来便利。

加热液晶使其温度超过清亮点。对于 12CB 而言,温度约为 55 $^{\circ}\text{C}$ 即呈各向同性态。液晶与空气存在一个气/液界面,棒状分子在气/液界面保持一个降低体系能量的有序排列,有序取向的范围约 3~4 层分子,这种有序的取向可以诱导临近液晶分子,成为 ISO/SmA 相变的起始。可以控制气/液界面来控制 ISO/SmA 的初始形态,为界面模式选择现象的定域观察测量提供条件。SmA 相在光学上是单轴的,在光学显微成像时通

过偏振设置很容易把 ISO 相与 SmA 相区分开来。

以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷至相变温度,并继续冷却提供一个微小的过冷度。在相变前,线偏振光透过 ISO 相后,与检偏器垂直而不能通过,在显微镜下观察到黑暗背景。一旦界面选定一个模式作为演进路线后,萌生的 SmA 相将把线偏振光调制为一椭圆偏振光,椭圆偏振光能够一部分透过检偏器并为显微成像系统记录,如图 1 所示。实验观察到潜热驱动下平直的 ISO/SmA 界面失稳后选择的周期模式,如图 2 所示。

图 2 中,周期结构的 SmA 相在空气/ISO 界面萌发并向 ISO 相中推进,新生的 SmA/ISO 界面就成为相变潜热传输或耗散的通道。潜热释放

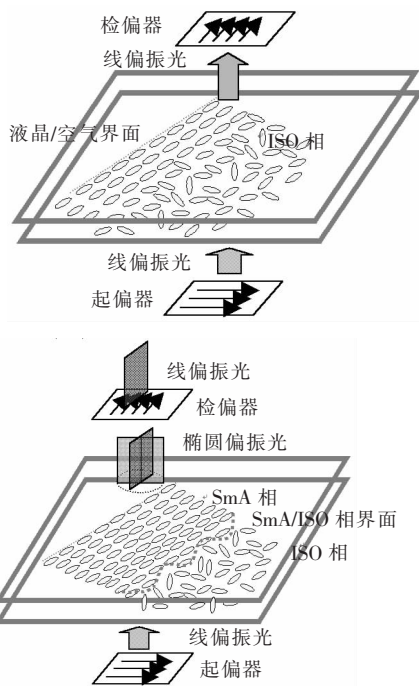


图 1 各向同性相(ISO)不改变偏振状态,线偏振光被检偏器截止,显微镜下呈现黑暗背景;近晶 A 液晶相(SmA)将线偏振光调制为椭圆偏振光,检偏器允许与之平行的偏振分量透过,在显微镜下可观测黑暗背景中液晶相的萌生和发展。

Fig. 1 Dark background can be observed under a microscope because linearly polarized light does not change its polarization state when pass through ISO and be ended by analyzer. However, the initiation and development of SmA can be observed because linearly polarized light is modulated to elliptical polarized light and allowed through the parallel polarization components.

强度、材料热传导能力、平直界面演变为周期的弯曲界面带来的界面能增加,与实验所采用液晶材料、冷却时提供的过冷度有关。改变实验材料和

实验条件,SmA 相的周期将随之改变,即系统将选择与之适应的界面模式,表 1 反映了不同液晶材料在过冷时界面失稳后所选择模式的周期。

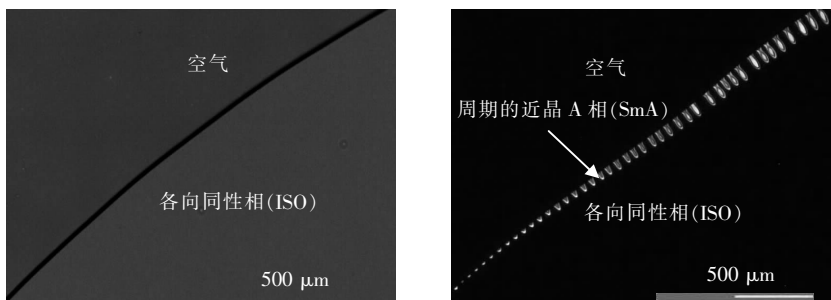


图 2 加热液晶超过清亮点后界面光滑;冷却时,界面选择一特定的周期模式作为演进路径。

Fig. 2 Particular pattern of SmA/ISO interface will be selected as the evolution path when cooling the system to clearing point.

表 1 液晶材料及过冷时界面失稳所选模式的周期

Table 1 Performance parameter of liquid crystal materials and the selected patterns of instability interface in over-cooling circumstance

实验材料	清亮点(°C)	相变潜热(J/g)	展曲弹性常数(N)	界面张力(10^{-7} J/cm ²)	模式周期(μ m)
10CB	49.3	2.770	1.4×10^{-11}	30	62.4
12CB	54.9	7.823	1.0×10^{-11}	21	36.3
MHPOBC	147.2	7.674	4.0×10^{-11}	24	20.6

3 分析与讨论

对于液晶材料从 ISO 相向 SmA 相的转变,采用 Gibbs 自由能描述其热力学状态,如图 3 所示。当环境逐步冷却到两相共存温度 T_0 时,并不会发生 SmA 相转变,需要提供一个过冷度 $\Delta T = T_s - T_0$,以驱动 ISO 相向 SmA 相转变。在环境温度 T_s 下,驱动势与相变势垒呈现一种微妙的平衡,但这种平衡是不稳定的,它不是可得的极小

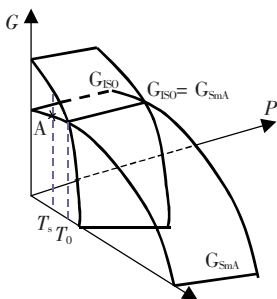


图 3 吉布斯自由能表示的 ISO 相和 SmA 相势函数曲面
Fig. 3 Potential function surfaces of ISO phase and SmA phase expressed by Gibbs free energy

能量态,极小能能量态是由该温度下那部分所代表的态,如图 3 中 A 点所示,不稳定意味着液晶材料必将从 ISO 相向 SmA 相转变。

从不稳定态到 A 点所表示的极小能量态的过程,存在多种可能途径,在这个过程中自由能将以其他的能量形式从体系中逃逸,并与系统演化路径有关。界面是能量转换或耗散的通道,每一个可能的演化途径对应一种界面模式。我们特别关注系统离开不稳定平衡时引发的界面模式选择,界面模式选择伴随着对称性减少,一维平直的 ISO/SmA 界面将向某一模式演变。

Mullins、Sekerka、M. C. Cross 等从基本的守恒方程和经典的热力学关系出发,构建体系演化方程,得到一维平直界面失稳后候选的可能模式具有如下形式^[10-11]:

$$f(x, t) = e^{\sigma + ikx} \quad (1)$$

其中:

$$\sigma = -\varepsilon + \varepsilon k^2 +$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{2} + \sqrt{k^2 + \varepsilon\sigma + \varepsilon^2/4}\right)(1 - 2k^2) \quad (2)$$

ϵ 反映材料相变前后性质的差异的系数,对于通常固液转变 ϵ 较大,而液晶材料相变前后相似的性质使 ϵ 值极小,得到界面色散关系如下:

$$\sigma = k(1 - 2k^2) \quad (3)$$

界面模式是一个时空函数,反映界面失去原有结构后将选择的演进路线。对于模式选择问题,我们更关心时间 t 趋近于零界面结构对称性破缺,而把已选出模式的幅值随时间变化的情形作为另外的问题来考虑。通过数学分析得到一族正弦基波形式的界面模式,而实际物理系统中仅有一个被选择并为实验所观察,对应于每一个可能的界面模式,体系就有一种能量耗散方式。所有可能模式中,惟有一个是真实的界面演进的实路。若能找到一个描述路径的作用量,则在所有可能路径中,真实的路径的作用量最小^[21]。为此,考察从 ISO 相到 SmA 相转变过程中的作为模式泛函的能量形式。

在二维液晶膜层和一维界面近似条件下,相变潜热、热量传导、界面能增加分别表示为:

$$\Delta H[f(x, t)] = \Delta H_{1/S} \int_0^1 f(x, t) dx \quad (4)$$

$$\Delta Q[f(x, t)] = \kappa \nabla T \int_0^1 \sqrt{1 + [f(x, t)']^2} dx \quad (5)$$

$$\Delta \gamma[f(x, t)] = \Delta \gamma_{1/S} \int_0^1 \sqrt{1 + [f(x, t)']^2} dx \quad (6)$$

式中,左端 $\Delta H[f(x, t)]$ 、 $\Delta[f(x, t)]$ 、 $\Delta \gamma[f(x, t)]$ 为模式泛函的能量变化;右端 $\Delta H_{1/S}$ 为液晶材料单位体积热焓, $\Delta \gamma_{1/S}$ 为单位面积界面能, κ 为导热系数, ΔT 为平直界面区的温度梯度,积分项表示模式所对应的曲线所包含面积或曲线长度。

从平直界面演变到周期界面时形成 ISO 相与 SmA 相弯曲界面,曲面的形成表示原来的平面分子层的各个部分有了畸变,畸变的产生将影响到系统的自由能密度。对应于每一可能模式,

ISO/SmA 界面的液晶分子的排列取向发生改变,而分子间的相互作用使取向有回复平直的趋势,这种取向的变化和固体的弹性形变有相似之处,引入相应的弹性系数来描述液晶体积应变能^[22-23]:

$$\Delta e = \frac{1}{2} [K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{33} (\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n})^2] \quad (7)$$

其中, K_{11} 、 K_{22} 、 K_{33} 分别表示液晶弯曲、展曲、扭曲的弹性系数, \mathbf{n} 为液晶指向矢量。因为层间结构和层内液晶分子较弱的作用力,近晶 A 液晶并不具备回复扭曲和弯曲的能力,则 $K_{22} = K_{33} = 0$, 于是:

$$\Delta e = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 = \frac{1}{2} K_{11} \left[\frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \right] \quad (8)$$

上述相变潜热释放、温度梯度带来的界面热量流失、界面能增加以及体积应变能应遵循能量守恒条件:

$$\Delta H[f(x, t)] + \Delta Q[f(x, t)] + \Delta \gamma[f(x, t)] + \Delta e[f(x, t)] = 0 \quad (9)$$

但能量守恒并不能描述界面模式选择的机制,从 ISO 相到 SmA 相转变时涉及诸多能量形式之间的转换,自然就可以考虑它们之间的相互作用。过冷度 T_s 下 ISO 相与 SmA 相自由能差是相转变的驱动势,界面能和体积应变能的增加则是对相转变的约束。体系要求尽快达到该温度下的极小能量状态,但若潜热释放太快,热量不能充分从界面流出,界面区积聚的热量阻碍相变,即系统演化要求势与能的差值的平均值最小,若把驱动势与能量耗散的差值的积分表示为 ISO/SmA 相变体系的作用量,则能够反映各种能量形式相互作用这一事实,即:

$$S = \int_{t_a}^{t_b} \{ \Delta H[f(x, t)] - \Delta \gamma[f(x, t)] - \Delta e[f(x, t)] - \Delta Q[f(x, t)] \} dt \quad (10)$$

代入式(1)、(3)、(4)、(5)、(6)、(8):

$$S = \int_{t_a}^{t_b} \left\{ \Delta H_{1/S} \int_0^1 e^{k(1-2k^2)t+ikx} dx - \Delta \gamma_{1/S} \int_0^1 \sqrt{1 + \left[\frac{\partial}{\partial x} e^{k(1-2k^2)t+ikx} \right]^2} dx \right\} - \frac{1}{2} K_{11} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{k(1-2k^2)t+ikx} \right] - \kappa \nabla T \int_0^1 \sqrt{1 + \left[\frac{\partial}{\partial x} e^{k(1-2k^2)t+ikx} \right]^2} dx \right\} dt \quad (11)$$

上式表明界面演化路径的作用量与 3 个方面的因素相关:实验材料性质 $\Delta H_{1/S}$ 、 $\Delta \gamma_{1/S}$ 、 κ 、 K_{11} ,

环境条件 ∇T 及模式波数 k 。实验材料和实验条件选定后,最小作用量原则要求系统选择一个特

定波数的界面模式作为演进路径。可采用变分法来寻求使作用量 S 最小的波数 k ; 但对于式(11), 数值计算更合适。在有限的时间 $\Delta t = t_b - t_a$ 内积分, 并将 Δt 趋近于 0。将表 1 中 12CB 液晶材料参数带入式(11), 每给定一个波数 k 值, 得到一个作用量 S 的数值。要在全域内找到使作用量 S 最小的 k 值, 需要计算 k 从零到无穷大, 实际上难以做到。然而已经获得的界面模式的实验数据提示我们可在一个较小的范围内寻找到这个值。此外, 我们不能判断找到的 k 值使作用量最小还是极小, 但如果不是最小, 所得的各种形式的能量变化之和在数值上不等于 0, 不能满足能量守恒条件。计算程序中加入能量守恒条件判据, 逐步试探, 最终可找到使作用量最小的波数 k 。图 4 中 10CB 材料在 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却时使作用量 S 最小的波数 $k = 0.18\text{ }\mu\text{m}^{-1}$, 即周期 $L = 34.9\text{ }\mu\text{m}$, 与实验测得的数据 $L = 62.4\text{ }\mu\text{m}$ 有较大误差, 可能的原因在模型中没有可调系数, 模型预测精度依赖于实验材料热学、力学量的测量精度。

检验上述模型是否具备预测能力的方法是改变实验条件, 考查实验数据与计算结果是否能够

大致吻合。代入 12CB、MHPOBC 液晶材料各参数进行计算, 得到的波数分别为 $0.26\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 和 $0.34\text{ }\mu\text{m}^{-1}$, 如图 4 所示, 换算为周期分别为 $24\text{ }\mu\text{m}$ 和 $18.5\text{ }\mu\text{m}$, 与试验数据 $36.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20.6\text{ }\mu\text{m}$ 存在差别, 但较好地反映了系统参量变化对界面模式选择的影响趋势。

此外, 数值计算表明, 随着过冷的增加, k 值有增大的趋势, 即界面模式的周期越来越小。但在模式选择的试验中, 当过冷度增加时, 某些区域率先转变液晶相, 改变了界面区的温度分布, 进而影响界面演化的模式选择, 在有限的过冷度变化范围内, 试验测得的模式周期变化并不显著。若能提供较大过冷度的同时实现液晶膜层均匀冷却, 则是对该模型的又一种直接的检验。

这种对路径能量泛函积分的方法为模式选择问题提供了一种直观的理解, 并可通过数值计算定量推测如近晶 A 相这样简单的试验系统在失稳后的演化方向。对于更复杂的实验系统, 如果存在其他的能量转换或耗散方式, 则需在能量泛函积分式中增加相应的项, 所需的相互作用项也需要加上。这仅是一个与系统参量和环境条件相联系的唯象模型, 依赖于精密实验获得的可靠数据, 以及适于具体物理系统的候选模式的数学表示。

4 结 论

在过冷环境中, 不稳定的 ISO 相转变到 SmA 相时, 平直的界面自发对称破缺, 将选择特定波数的正弦基波模式作为界面演进路线。采用偏振光成像的方法测量了几种液晶界面失稳后所选模式的周期。把界面模式作为变量, 以模式的能量泛函积分为作用量, 构建模式选择的唯象模型。通过数值计算的方法, 在全域内找到使作用量最小的波数, 这个波数可反映近晶 A 相液晶界面失稳后实际选择的界面模式的特征。

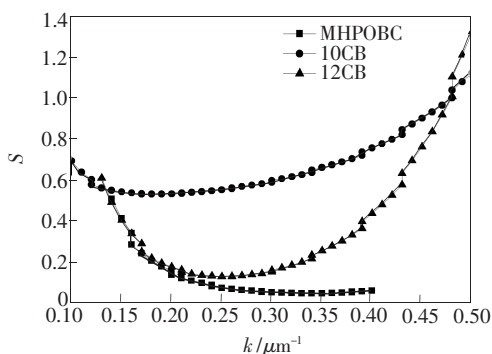


图 4 对应于 10CB、12CB、MHPOBC, 数值计算可找到一个使作用量最小的波数 k 。

Fig. 4 Wave number k corresponding to the least action can be found for each liquid crystal materials such as 10CB, 12CB, MHPOBC by numerical calculation.

参 考 文 献:

- [1] 范滇元, 贺贤土. 惯性约束聚变能源与激光驱动器[J]. 大自然探索, 1999, 18(67): 31-35.
- [2] Swift D C, Hauer A, Paisley D. Basic material properties using laser-driven shocks [J]. *Physics Division Research Review*, 2001, (3): 175-178.
- [3] Rayleigh L. On the dynamics of revolving fluids[C]//*Proceedings of the Royal Society*, London, UK: Cambridge, The Univ. Press, 1917, 93A: 148-154.

- [4] Zeleny J. Instability of electrified liquid surfaces[J]. *Phys. Rev.*, 1917,10:1-6.
- [5] Ahlers G. Experiments with Rayleigh-Bernard convection[J]. *Physica D*, 1991,51:421-445.
- [6] Sharp D H. An overview of Rayleigh-Taylor instability[J]. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 1984, 12(1):3-10.
- [7] Carlès P. Rayleigh-Taylor instability for immiscible fluids of arbitrary viscosities; magnetic lecitation investigation and theoretical model[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96:104501-104503.
- [8] Fenn J B. Electrospray wings for molecular elephants [R]. *Angew Chem. Int, Ed.*, 2003,42:3871-3894.
- [9] Bénard H. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide [J]. *Rev. Gen. Sci. Pure Appl.* 1900,11:1261.
- [10] Lin C C. On the stability of two-dimensional parallel flows[J]. *Physics*, 1944,30:316-323.
- [11] Heisenberg W. Stability of the Laminar parabolic flow [J]. *Ann. D Phys.*, 1924,74:577-627.
- [12] Turing A M. The chemical basis of morphogenesis[J]. *Phil, Trans. Soc. London Ser. B3*, 1952,27:37-72.
- [13] Mullins W W, Sekerka R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy[J]. *J. Appl. Phys.*, 1964,35:444-446.
- [14] Xu J J. *Interfacial Wave Theory of Pattern Formation* [M]. NY:Springer, 1998:33-47.
- [15] Cross M C, Hohenberg P C. Pattern formation outside of equilibrium[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1993, 65(3):854-859.
- [16] Buka A, Kramer L. *Pattern Formation in Liquid Crystals* [M]. NY:Springer, 1995:257-283.
- [17] Hohenberg P C, Kramer B L. Theory of dynamic critical phenomena[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1977,49(3):435-479.
- [18] Fournier J B, Dozov I, Durand G. Surface frustration and texture instability in smectic-A liquid crystals[J]. *Physical Review A*, 1990, 41(4):2252-2255.
- [19] Bechhoefer J, Oswald P, Libchaber A. Observation of cellular and dendritic growth of smectic-A smectic-B interface [J]. *Phys. Rev. A*, 1995,37:1691-1696.
- [20] Ramazanoglu M K, Clegg P S, Birgeneau R J. First-order isotropic-smectic-A transition in liquid-crystal-aerosil gels [J]. *Phys. Review E*, 2004, 69(061706):1-8.
- [21] Feynman R P, Hibbs A R. *Quantum Mechanics and Path Integrals* [M]. NY:McGraw-Hill, 1965:26-28.
- [22] De Gennes P G, Prost J. *The Physics of Liquid Crystals* [M]. Second Edition, UK:Oxford University Press, 1993:98-116.
- [23] 谢毓章编著. 液晶物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998:38-51.

《液晶与显示》投稿指南

《液晶与显示》投稿方式为网上投稿。网上投稿便于您随时查询稿件的处理情况,方法为:登录本刊网站 <http://www.yjyxs.com>,进入“作者投稿”栏目,在线注册投稿。注册时“用户名”和“口令”由您设定,登录后按“提示”进行操作即可。稿件请用 Word 完成,采用通栏排版,以便专家网上审理。

《液晶与显示》稿件发表的正常周期为 3~6 个月,缩短论文发表周期是学术论文的社会效益最早实现的重要条件,而满足《液晶与显示》征稿简则,特别是第 3 项中(1)~(7)的要求,是稿件可以尽早编辑加工的必要条件。因此,您若希望论文能够早日发表,请您务必按“简则”写稿。

若您的稿件附有同行专家评语及单位推荐信,则您的稿件将优先发表,也欢迎您推荐 2~3 名审稿专家;同时,本刊更欢迎国家各重大科技攻关项目和基金课题产出的自主创新性文章。

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。