

图 3

的很薄的同心球壳，则每个球壳从 s 系看起来都是一个旋转椭球壳，这些椭球壳厚度可就不均匀了。沿 s 系运动方向正前方变厚了，而后方变薄了。从(12)式可知，在 $\theta = 0$ 方向，

$$r/r' = (\sqrt{1-\beta^2})/(1+\beta) < 1,$$

在 $\theta = \pi$ 方向，

$$r/r' = (\sqrt{1-\beta^2})/(1-\beta) > 1,$$

在 $\theta = \pi/2$ 方向，

$$r/r' = \sqrt{1-\beta^2} < 1.$$

等等。总之，正前方的粒子变远而且变稀，后方

粒子变近而且密。就好像一侧受到压挤而另一侧受到拉伸，压缩比与 β, θ 有关，

$$r/r' = (\sqrt{1-\beta^2})/(1+\beta\cos\theta).$$

作为例子，我们在图中画出了 s' 系中 $A'B'C'D'$ 这个周界变成了 s 系中的 $ABCD$ 。请注意，径向直线 $A'B', C'D'$ 变换后仍为直线，各点和 z 轴的距离也保持不变。

参 考 文 献

- [1] Terrell, J. *Phys. Rev.*, **116** (1959), 1041.
- [2] V. F. Weisskopf, *Phys. Tod.*, **13** (1960), 24.

热致液晶分子结构和物理性质

王 良 御
(清 华 大 学)

液晶的物理参数是液晶分子宏观整体性质的反映，它和液晶分子结构密切相关。到目前为止，已合成出数千种液晶化合物，对其物理参数积累了相当数量的数据，如测定了许多液晶的介电常数、折光指数、粘度、弹性常数、有序参数等物理量。另一方面又经 X 射线衍射、红外、紫外、核磁共振波谱等手段的研究，确定了液晶分子结构。于是，逐步揭示出液晶的分子结构和物理性质之间的内在联系，从而为合成新型液晶材料，研究液晶结构指明了方向。本

物理

文从液晶分子化学结构特征，说明液晶分子结构对液晶物理性质的影响。

一、液晶分子结构和介电各向异性

液晶介电各向异性特征是决定液晶分子在电场中行为的主要参数。Meier 等人^[1]将 Onsager 对各向同性液体介电性质的公式推广应用于各向异性的液晶物质。从分子极化度 α ，分子中所含偶极矩的大小以及它和分子长轴夹角

关系导出了下面公式:

$$\epsilon_{\parallel} = 1 + 4\pi hNF \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu^2}{3KT} [1 - (1 - 3\cos^2\beta)S] \right\}, \quad (1)$$

$$\epsilon_{\perp} = 1 + 4\pi hNF \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu^2}{3KT} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 3\cos^2\beta)S \right] \right\}, \quad (2)$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = 4\pi hNF \left\{ \Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{3KT} \cdot \frac{3}{2} (1 - 3\cos^2\beta) \right\} S, \quad (3)$$

ϵ_{\parallel} 为平行于分子长轴的介电常数; ϵ_{\perp} 为垂直于分子长轴的介电常数; μ 为永久偶极矩; β

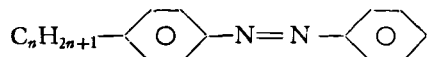
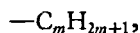
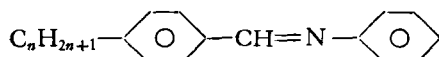
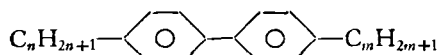
为永久偶极矩和分子长轴之间的夹角; S 为有序参数; $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ 为平行于分子轴和垂直于分子轴的极化度差; $\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$; T 为绝对温度; h, F 为 Onsager 理论在惰性场下因子; N 为分子数/厘米³; k 为玻耳兹曼常数; $\Delta\epsilon > 0$ 为正介电各向异性; $\Delta\epsilon < 0$ 为负介电各向异性。

从分子结构观点来说, 液晶介电各向异性决定于液晶分子结构中所含有的永久偶极矩 (μ) 和分子的极化度 ($\Delta\alpha$)^[2]。如果分子中不含有这种偶极矩 (或方向相反互相抵消), 则液晶介电各向异性将由液晶分子极化度决定, 但是这种分子的 $|\Delta\epsilon|$ 总是比较小的, 如表 1。

表 1 一些液晶的介电各向异性

液晶分子结构	中文名称	$\Delta\epsilon$
<chem>C8H17O-C6H4-N=N(O)-C6H4-OC8H17</chem>	4,4'-双正辛氧基氧化偶氮苯	+0.025(98°C)
<chem>C7H15-C6H4-OOC-C6H4-C8H17</chem>	4-正丁基甲酸 4'-正庚基苯酚酯	+0.35(25°C)
<chem>C7H15-C6H4-N=N-C6H4-C7H15</chem>	4,4'-双正庚基偶氮苯	+0.40
<chem>C8H17-C6H4(H)-C6H4-COO-C6H4-C8H17</chem>	4-正戊基环己烷苯甲酸 4'-正戊基苯酚酯	+0.40(110°C)
<chem>CH3O-C6H4-CH=N-C6H4-C8H17</chem>	4-甲氧基苯叉 4'-正丁基苯胺	-0.5(21°C)
<chem>CH3O-C6H4-N=N(O)-C6H4-OCH3</chem>	4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯	-0.2(110°C)

沿分子轴极化度 (α_{\parallel}) 如大于垂直分子轴的极化度 (α_{\perp}), $\Delta\alpha > 0$, 则得到正介电各向异性液晶, 反之得到负介电各向异性液晶。下述系列的液晶如



(n, m 为整数), 分子结构中无强永久偶极矩存

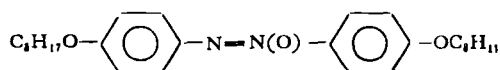
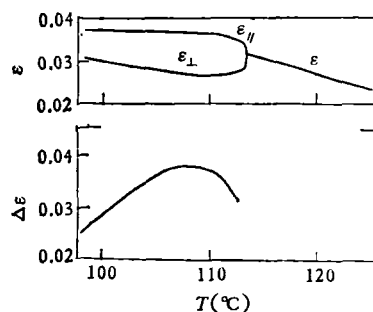


图 1 4,4'-双正辛氧基氧化偶氮苯介电各向异性随温度变化图

表2 含有强偶极矩的液晶介电各向异性

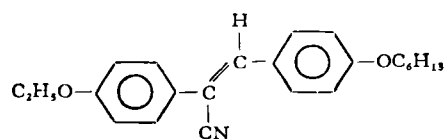
编号	液晶分子结构	中文名称	$\Delta\epsilon$
1		4-正己氧基苯叉 4'-腈基苯胺	+13.5(45°C)
2		4-正己基苯甲酸酯 4'-腈基苯酚酯	+21.2(35°C)
3		4-正戊氧基 4'-腈基联苯	+13.7(45°C)
4		4-正戊基 4'-腈基三联苯	+12.5(130°C)
5		4-正戊基 4'-腈基苯(2-氮)咪唑	+20.9(45°C)
6		4-正戊基苯 4'-腈基苯(2-氮)咪唑	+22.1(100°C)
7		4-正戊基联苯甲酸酯 4'-正庚基 α -腈基苯酚酯	-4.0(46°C)
8		4-乙氧基 4'-正己氧基 α -腈基反式二苯乙烯	-5.5(56°C)
9		4,4'-双正戊基苯叉(2-腈基)对苯二胺	-2.0(114°C)
10		双正丙基环己烷甲酰基(2',3'-二腈基)对苯二酚酯	-22.0

在, 它们的 $|\Delta\epsilon|$ 都比较小。以 4,4'-双正辛氧基偶氮苯为例, 在整个向列相温度区内 $\Delta\epsilon$ 都比较小, 见图 1。

含有强偶极矩的液晶分子则具有比较大的介电各向异性, 而且该永久偶极矩和分子轴同向时, 液晶呈现正介电各向异性, 但是如果在分子侧向方向, 甚至是垂直于分子轴, 引进强永久偶极矩, 可以得到负介电各向异性的液晶^[3,4], 如表 2。

在表 2 中 1—6 化合物, 沿分子轴都含有腈基 ($\mu = 4.05$ debye) 是很强的偶极矩, 呈现正

介电各向异性 ($\Delta\epsilon > 0$), 而且 $|\Delta\epsilon|$ 亦是很大的。因此在合成液晶材料时, 沿分子轴引进强偶极矩的 $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, \dots 等基团, 总是得到正介电各向异性的液晶。而在分子侧向位置上引进强偶极矩, 则有可能得到负介电各向异性的液晶, 如表 2 中的第 7, 8, 9, 10 四个化合物。以



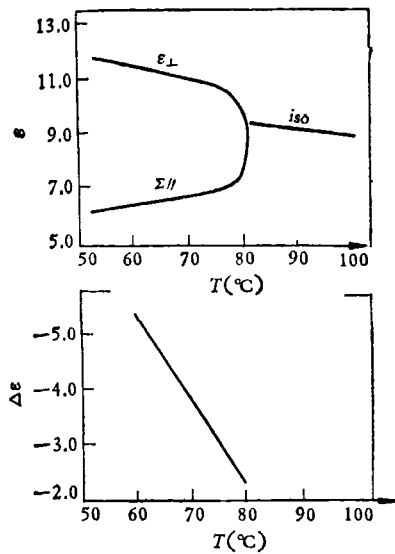


图2 EHCTS 介电各向异性随温度变化图

(EHCTS 表示)为例,在分子侧向位置上含有腈基(-CN),而且几乎是垂直于分子长轴,所以在它的整个相变区间内其 $\Delta\epsilon < 0$ (见图2)。

当液晶化合物中偶极矩,既不平行于分子轴亦不垂直于分子轴,而是和分子轴成一夹角 β 时,可根据公式(3)估计一些液晶化合物的介电各向异性,即

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} = 4\pi hNF \left\{ \Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{3KT} \cdot \frac{3}{2}(1 - 3\cos^2\beta) \right\} S.$$

一般情况下, μ 的影响总是大于 $\Delta\alpha$ 的影响,所以液晶的 $\Delta\epsilon$ 值符号主要决定于 $1 - 3\cos^2\beta$ 的符号,因而 $\beta < 55^\circ$ 角以下,此时该液晶的 $\Delta\epsilon > 0$,为正介电各向异性。当 $\beta > 55^\circ$ 角以上,液晶 $\Delta\epsilon < 0$,为负介电各向异性。但是必须注意,引入的偶极矩如果使分子发生弯曲、变形,液晶的 $\Delta\epsilon$ 就应由其它因素决定。

液晶分子中含有两个以上永久偶极矩时,其 $\Delta\epsilon$ 决定于分子中偶极矩矢量的代数和,同向时 $\Delta\epsilon$ 增大,反向时 $\Delta\epsilon$ 减小,如表3。

如果液晶分子中的强偶极矩基团(如-CN)和苯形成一共振 π -电子体系,极化效应扩展到整个分子体系,使沿分子轴极化度较大,得到高的正介电各向异性液晶,因而用非共振体系的环己烷代替苯环,则 $\Delta\epsilon$ 会降低,如表4。

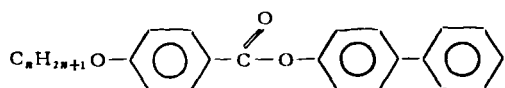
某些系列的液晶其 $\Delta\epsilon > 0$,而且数值比较小时随末端烷基,烷氧基(C_nH_{2n+1} , $C_nH_{2n+1}O-$)链的增长,出现交替升降的规律——即奇偶效应,如烷氧基苯甲酸联苯酯,

表3 偶极矩矢量对液晶介电各向异性的影响

液晶分子结构	中文名称	$\Delta\epsilon$
	4-正己氧基苯又 4'-腈基苯胺	+13.5
	4-腈基苯又 4'-正己氧基苯胺	+7.3
	4-正丁氧基苯又 4-腈基苯胺	+14.1
	4-腈基苯又 4'-正丁氧基苯胺	+8.8

表4 共轭π-电子体系对液晶 Δε 的影响

液晶分子结构	中文名称	Δε
<chem>C6H11-C6H4-C6H4-CN</chem>	4-正戊基4'-腈基联苯	+11
<chem>C6H11-C6H3(H)-C6H4-CN</chem>	4-正戊基环己基4'-腈基苯	+9.9 ^[5]
<chem>C6H11-C6H3(H)-C6H3(HI)-CN</chem>	4-正戊基环己基4'-腈基环己烷	+4 ^[6]



当 n 为奇数时具有低的介电各向异性 ($\Delta\epsilon$), 为偶数时则具有较大的介电各向异性 (图3).

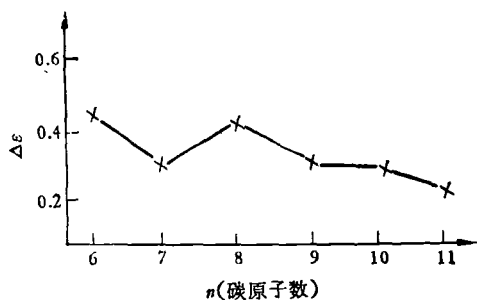
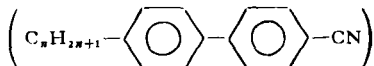


图3 烷氧基苯甲酸联苯酮介电各向异性的奇-偶效应图

但是对于高正介电各向异性的液晶, $\Delta\epsilon$ 只随碳原子数 (n) 增大而连续降低 (见表5).

表5 烷基联苯腈介电各向异性



n	$\Delta\epsilon$
5	+11.0
6	+7.27
7	+6.75
8	+6.15

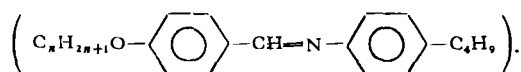
对于其他系列的液晶, 亦具有同样倾向.

二、液晶分子结构和液晶导电各向异性

一般热致液晶具有非离子结构, 所以它的导电度总是很低的 [$\sigma < 10^{-11}(\Omega\text{-cm})^{-1}$]. 液晶导电各向异性可以用 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 来描述, 但是它又是温度的函数, 故用 $z(t) = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 表示. 在

物理

向列液晶中总是 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} > 1$, 这反映了离子在液晶中运动, 沿分子轴方向比垂直于分子轴方向要容易得多. 而在近晶相液晶中, 离子运动在分子层间却比较容易, 所以 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} < 1$. 因此我们可以从液晶的 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 比例的变化, 看出液晶状态的变化. 例如在烷氧基苯叉对氨基丁苯类液晶系列中



随着碳原子数 (n) 的增加, 生成近晶相的倾向增加, 测得其导电各向异性 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 从大于 1 变为

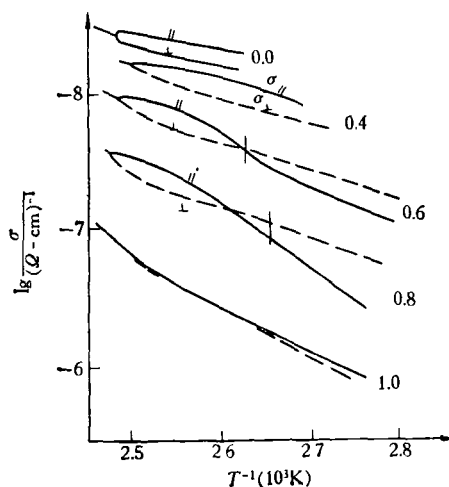
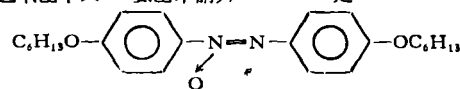


图4 PEBAB/DHOAB 不同比例时导电度-温度关系图

[PEBAB 是 C2H5O-C6H4-CH=N-C6H4-CN (4-乙氧基苯叉4'-氨基苯腈); DHOAB 是



(4,4'-双己氧基氧化偶氮苯); 0.0 表示 100% PEBAB; 1.0 表示 100% DHOAB; 0.4, 0.6, 0.8 分别表示 40%, 60%, 80% DHOAB; 垂线表示该组成下相变温度]

小于1,反映出由于形成了具有近晶相特征的群聚向列态^[7]。

同样,对于混合液晶(PEBAB和DHOAB),随着组成的变化,会发生一系列相态变化,这可以从测量混合液晶导电各向异性的变化来确定。为了得到较大的 σ 值,可向上述混合液晶中加入0.01%的四丁基胺苦味酸盐(Tetrabutylammoniumpicrate),该盐溶于液晶中,是以正负离子形式存在,成为电荷载流子。用12000G磁场使液晶分子取向,测定其 $\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$,发现随着DHOAB,PEBAB比例不同,在某些区域其 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 亦可以从大于1变为小于1,从而揭示出在该组成区有近晶相产生^[8](图4)。

从图4可以看到DHOAB浓度在0.6~0.8之间存在着 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 的变化,相对应的混合液晶确实存在着近晶相A。

三、液晶分子结构和液晶粘度

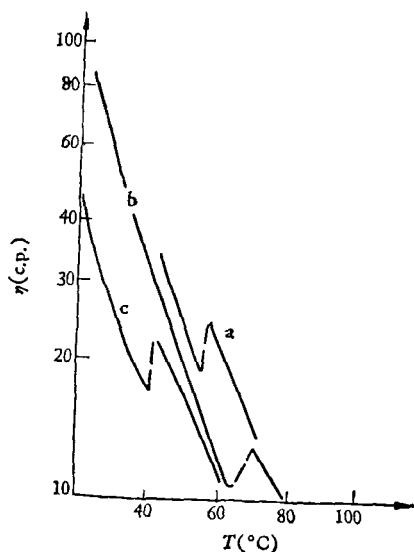
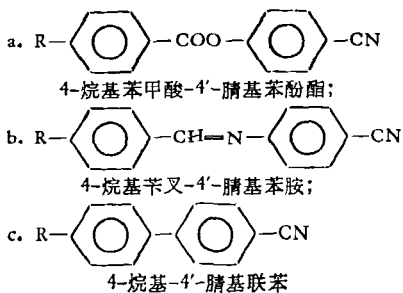


图5 液晶粘度随温度变化图



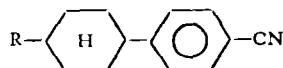
液晶粘度(η)是液晶电光显示参数中的一个重要参数,它强烈影响液晶电光显示的响应速度,液晶粘度的大小反映液晶分子间相互作用力的大小,因而分子极性大小,极化变形程度, π -电子体系的存在都会明显地影响液晶粘度。同时,粘度又是温度的函数,随着温度增加而降低,到达液晶清亮点时成为各向同性液体,具有明显不同的粘度,发生突变^[9](图5)。

在分子结构中用极化率低的环己烷取代苯环(含 π -电子体系),将导致液晶粘度的降低(表6),这为合成低粘度的新型液晶材料提供了方向。

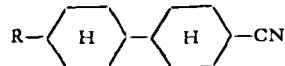
表6 三种液晶粘度比较表

液晶分子结构	粘度(c.p.)(20°C)
<chem>C7H13-C6H4-C6H4-CN</chem>	40
<chem>C7H13-C6H4-C6H4-CN</chem>	25
<chem>C7H13-C6H11-C6H4-CN</chem>	≤ 25

目前以



类以及



类液晶粘度最低,随温度变化小,而且稳定性好,响应速度快,是目前最优良的液晶材料之一。

四、双折射现象

液晶是一种各向异性的物质,所以光在液晶中传播会发生双折射。当光经过某些液晶时,非寻常光的折射率大于寻常光的折射率,即 $n_e > n_o$,即光在液晶中的传播速度 $v_e < v_o$ 。当寻常光的传播速度快,这种液晶材料在光学上称为正光性液晶材料。向列液晶几乎都是正光性材料。胆甾相液晶的光轴同螺旋轴平行,而与分子面垂直,非寻常光的折射率小,即 $n_e < n_o$,

光在这种材料中传播速度则是非寻常光传播速度快,即 $v_e > v_o$, 因此胆甾型液晶光学上为负光性材料. 液晶的光学各向异性 and 液晶分子结构相关,如

(1) 分子极化度对液晶光学各向异性的影响

液晶材料的光学各向异性表现在液晶材料折射率的各向异性, 它和液晶分子极化度密切相关,可用下式描述^[10]:

$$\frac{n_e^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N_N \alpha_e, \quad (4)$$

$$\frac{n_o^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N_N \alpha_o, \quad (5)$$

$$\bar{n}^2 = \frac{1}{3} (n_e^2 + 2n_o^2).$$

(4)式减去(5)式得

$$\begin{aligned} \frac{n_e^2 - n_o^2}{\bar{n}^2 + 2} &= \frac{(n_e - n_o)(n_e + n_o)}{\bar{n}^2 + 2} \\ &= \frac{4}{3} \pi N_N (\alpha_e - \alpha_o), \end{aligned}$$

α_e, α_o 分别为向列相液晶平行于分子轴和垂直于分子轴的极化度; N_N 为向列液晶的密度.

(2) π -电子体系的影响

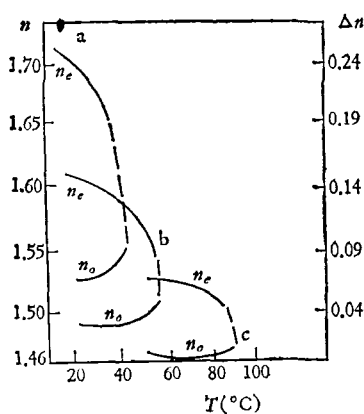
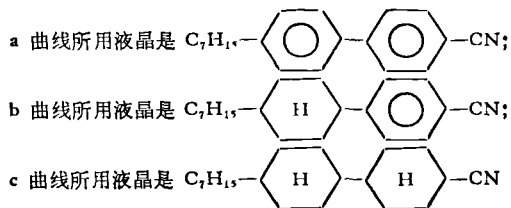


图6 π -电子体系的温度-折射率关系图



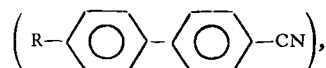
物理

如果液晶分子中苯环被环己烷取代, 由于 π -电子体系减少, 极化度急剧变化, 所以 n_o, n_e 以及 Δn 都减小(图6).

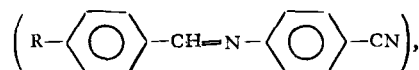
比较三种不同液晶的光学各向异性随温度的变化, 可以看出这种影响^[6].

五、液晶分子结构和抗磁各向异性

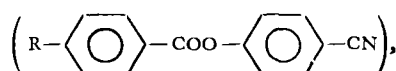
在磁场中的液晶分子其分子长轴是沿磁场取向, 或垂直于磁场及其分子结构有关. 当液晶分子结构中含有苯环, 则由于苯环中 π -电子体系的环电流使液晶分子长轴总是沿磁场取向, 因此一般向列液晶如联苯型液晶



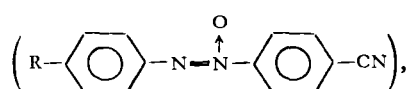
西佛硷液晶



酯类液晶



偶氮和氧化偶氮类液晶



以及二苯乙烯等类液晶, 它们的抗磁各向异性 $\Delta x = x_{\parallel} - x_{\perp} > 0$ 为正值, 而不含苯环的环己

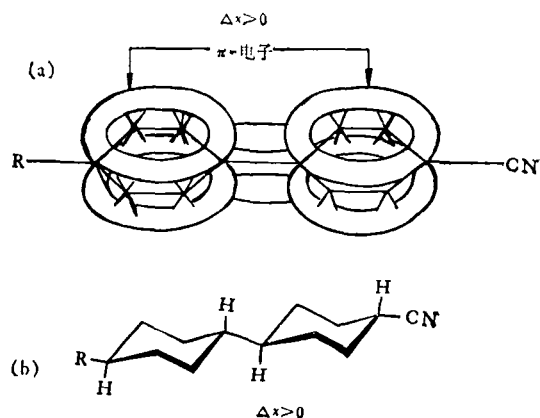
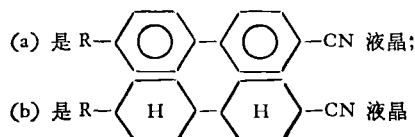
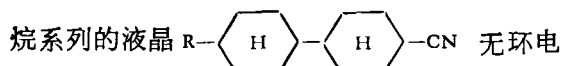


图7 两种不同结构液晶的抗磁各向异性





流出现,和一般向列液晶相反, $\Delta x < 0$ 为负值,所以这类液晶分子在磁场中的取向是分子长轴垂直于磁场。这个现象已被 Pohl 等实验所证实^[6],胆甾型液晶(胆甾醇衍生物)和部分溶致液晶的抗磁各向异性均为负值^[11]。

然而,液晶分子结构中所含偶极矩大小和方向是与液晶抗磁各向异性无关。

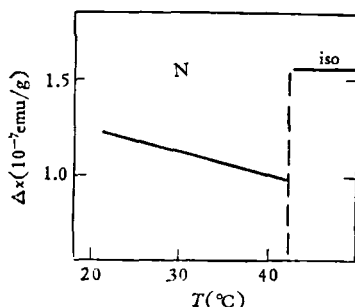


图8 MBBA 液晶抗磁各向异性与温度关系图

液晶抗磁各向异性 Δx 与环境温度相关,

随温度增加而减小(图8),在相变点有明显突跃。液晶的其他物理参数,如弹性常数、有序参数,亦和分子结构紧密相关,但目前还没有明确的解释,尚待研究。

参 考 文 献

- [1] G. Meier et al., *Application of Liquid Crystals*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1975), 9.
- [2] W. H. Dejeu et al., *Philips Technical Review*, **37**-5-6(1977), 131.
- [3] W. H. Dejeu and J. Van der Veen, *Phys. Lett.*, **44A**-4(1973), 227.
- [4] M. Shadt, *J. Chem. Phys.*, **56**-4(1972), 1494.
- [5] L. R. Pohe et al., *Phys. Lett.*, **60A**-5(1977), 421.
- [6] L. R. Pohe et al., *Phys. Lett.*, **65A**-2(1978), 169
- [7] G. Heppka et al., *Z. Naturforsch.*, **A31**-12(1976), 1700.
- [8] M. Bock et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **45**-3 4(1978), 221.
- [9] A. Ballar et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **42**-3-4 (1978), 230.
- [10] Gerald R. Van Hecke et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **45**-1-2(1978), 1.
- [11] E. Sackmann et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89** 23 (1976), 5981.

非平衡统计计算符方法简介

余 明 保

(焦作矿务局子弟学校)

一

一个处于热平衡状态的体系当受到外界如电场、磁场、温度差等的扰动时,将离开原来的平衡状态而处于非平衡状态,体系中将出现电流、热流、扩散流...等输运现象。若外界扰动不太大,这些流与外界扰动或“力”间的关系是线性的,即所谓线性非平衡过程。可以把统计热力学推广到线性非平衡过程,即热力学分支。

当外界扰动增强到一定阈值时,体系失稳,过渡到一种新的、有结构的状态,叫耗散结构。这方面的研究方兴未艾。

外界加于体系的扰动可分为力学性的和非力学性的。对力学性扰动,可以在哈密顿量中增加一个体系与外场的相互作用项来描述: $H = H_0 + H_i$, H_0 是无扰动时体系的哈密顿量,

$$H_i = - \sum_i a_i(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}, t)$$

是体系与外场 $\varphi_i(\mathbf{x}, t)$ 的相互作用能, $a_i(\mathbf{x})$ 描