

[18] R. J. Birgeneau, J. D. Litster, *J. Physique Lett.*, **39**(1978), L399.
 [19] 林磊, 物理, **9** (1980), 8.

[20] L. Lam (林磊), *Z. Physik*, **B27** (1977), 349.
 [21] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim (1980).

近晶相液晶的织构和缺陷¹⁾

刘维工

(中国科学院成都分院)

赵静安

(清华大学近代物理研究所)

最近几年,对于近晶相 (smectic phase) 液晶的研究在国外蓬勃开展起来。主要有三个方面吸引着探索者:一是人们对近晶相物理性质的了解比向列相 (nematic phase) 和胆甾相 (cholesteric phase) 更不清楚,有大量值得研究的问题;二是从结构上来讲近晶相比其它两种相更与晶体、生物膜相关,进一步探索近晶相的物理化学性质与晶体、生物膜所特有的某些功能的关系是很有意义的;三是1980年在两个国际学术会上分别提出了利用近晶相液晶解决其它两类液晶在电视显示上所造成电光响应速度慢的问题,引起了人们的注视。

在由X射线衍射数据分析所获得的近晶相液晶分子的排列模型中,分子的指向矢 $\mathbf{n}(r)$ 是空间位置坐标的连续函数。织构指的是在偏光显微镜下观察到的各种液晶薄层的图案,这些图案是由于分子排列的不连续性(或奇异性)所造成,与晶体中的位错很相似。各种织构的特征与不同类型的缺陷有关。液晶中的缺陷多产生在边界上或不能溶于液晶的微小粒子处。在液晶态的生长过程中,流动、电磁场、温度梯度或机械压力的强烈扰动也可以使液晶产生缺陷。液晶中的分子不象晶体中的原子、离子或分子排列的那样紧密,发生结构变化所需之能量比晶体中低得多,所以在液晶中可以产生较强的畸变(缺陷的尺寸较大)。大多数的畸变不象晶体那样以位错面列或位错网络把晶体分成不同的畴区,而是在点上或线上存在着指向矢的不连续性。这个点和线分别称作奇异点和奇异线。富兰克将这种分子排列的奇异性称为向错

(disclination)。

近晶相液晶的结构,目前已有十几种之多,按其发现的先后,按英文字母的顺序,分别命名为 $S_A, S_B, S_C \cdots S_I$ 等。每种结构的性质、不同结构之间的差别以及分类的方法,详见文献[2]。

下面介绍几种常见的近晶相织构和缺陷:

1. 近晶 A 相的织构

(1) S_A 的平面织构

平面织构是 S_A 最简单的一种构型,各层平行于基板排列,分子垂直于层平面取向。此排列称为垂面校列 (homeotropic) 或膺各向同性。好的取向制品在偏光显微镜(偏振片正交)中,光线将平行于分子的光轴传播,并且由于偏振片正交光线几乎完全消失,只是在样品的边缘或气泡周围才出现亮带。有时平面织构也以阶梯形液滴 (stepped drops) 出现(图1),从一个坪 (plateau) 过渡到另一个坪以台阶标志,其厚度不是唯一的。用显微镜观察这些台阶常常呈

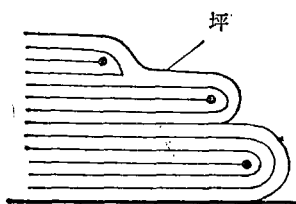


图1 阶梯形液滴的拓扑

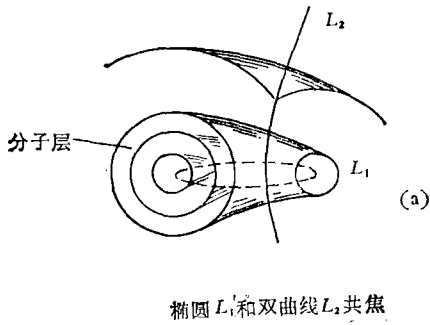
现很多条线。阶梯形液滴由 π 向错,即分子的指向矢旋转了 180° 所产生的向错所构成。

1) 本文主要取材于参考文献[1]。

(2) S_A 的非平面织构

S_A 非平面织构中出现的缺陷种类很多, 举例如下.

(a) 焦锥织构 (focal conic textures)



椭圆 L_1 和双曲线 L_2 共焦

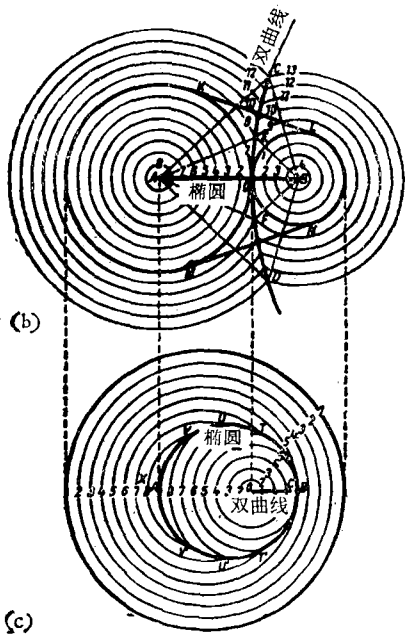


图2 度宾环

- (a) 度宾环的拓扑;
- (b) 度宾环的剖面图;
- (c) 度宾环的俯视图

S_A 中最常见的缺陷度宾环 (Dupin cyclides), 见图 2(a), 它可形成焦锥织构^[3]. 在图 2(b) 和 (c) 中发生突变的那些环上的点的轨迹是双曲线和椭圆, 这两条奇异线分别在两个互相垂直的平面内. 双曲线通过椭圆的一个焦点 O , 而椭圆的一个顶点是双曲线的一个焦点 B . 这样的双曲线和椭圆构成一对焦锥(图 3), 因而称为焦锥织构. 连结椭圆和双曲线的每一

物理

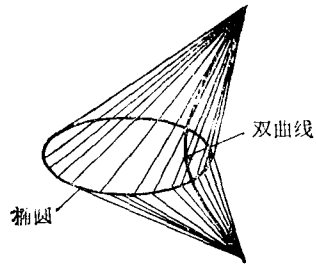
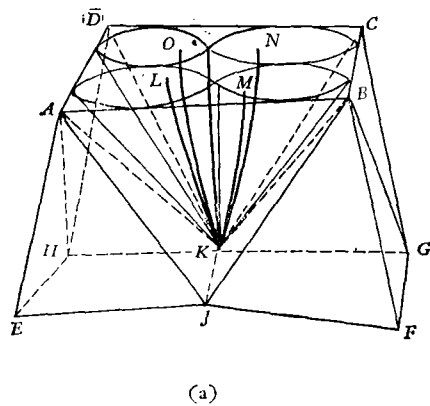


图3 焦锥

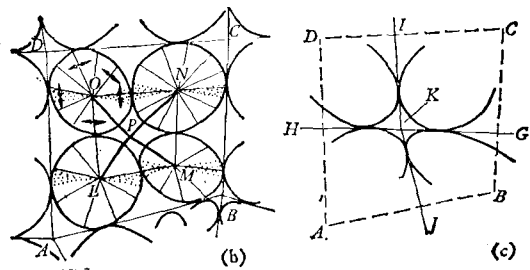
根直线表示分子长轴的方向, 分子沿直线分布. 在显微镜下观察到双曲线和椭圆为暗线, 这是由于媒质中光学不连续性所致. 因这两条曲线不在同一平面内, 所以不能同时观察到完整的椭圆和双曲线. 依赖于度宾环相对显微镜轴的不同取向, 可观察到这两条曲线的不同投影. 但椭圆和双曲线不是真实的圆锥曲线, 它们被称为虚饰线 (lines of flare).

(b) 简单的多边形织构

S_A 的多边形织构 (图 4) 在厚的和不太粘的样品中优先获得. 这种织构是由许多焦锥排



(a)



(b)

(c)

图4 S_A 的多边形织构

- (a) 多边形织构的组成;
- (b) 聚焦的上表面;
- (c) 聚焦的下表面

列而成的。用显微镜聚焦在样品的上表面和下表面,可以看到具有一族椭圆的多边形区域。在大椭圆之间的空间有一些小椭圆,而这些小椭圆之间的空间又为更小的椭圆所占据,如此等等。图 4(b) 中是个假想的四边形 $ABCD$ 。在四边形内,四个椭圆的长轴都通过一点 P 。如果在显微镜中插入检偏器(不用起偏器),就会在每个椭圆内看到一把“刷子”,它平行于检偏器的方向,其最窄部分与椭圆的一个焦点重合[示于图 4(b) 中的 $LMNO$]。如果逐渐将显微镜从样品的上表面聚焦到下表面,就可看到每个椭圆是与一条双曲线相匹配的,这些双曲线起始于与其对应的椭圆的焦点上[图 4(a)]。属于同一多边形内的椭圆相应的双曲线都相遇于下表面的 K 点,它是下表面上多边形系统的一个公共角顶。图 4(a) 中的 $KABCD$ 为倒置的角锥,每一个角锥内含有一族焦锥畴。

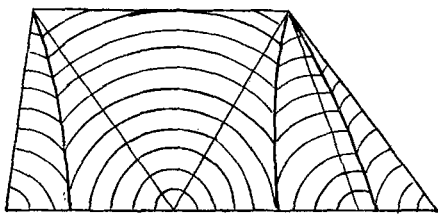


图 5 S_A 多边形结构的分子层

S_A 多边形结构中分子层的排列如图 5 所示。

上面提到的这些非平面织构只是 S_A 中经常出现的标准情况,只讨论了它们的主要特性。在 S_A 中还存在许多其它类型的织构或转变织构,如象扇形织构以及多边形和扇形之间的织构等。这些织构部分依赖于实验条件,部分依赖于不同化学物质的特殊性质。

2. 近晶 C 相的织构

(1) 沿面排列织构 (homogeneous textures)

S_C 的各层能在均匀摩擦过的玻璃基板之间取向,形成沿面排列织构。此织构可以有一个或几个不同取向的“单晶”,它们的拓扑描述如下。由于摩擦效应, S_C 液晶的各层为平面,其倾斜分子在层面上的投影平行于摩擦方向,但

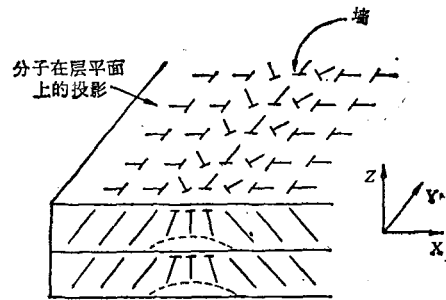


图 6 近晶 C 相中的 π 反演墙

在投影中形成两个不同的区域(图 6)。这两个区域代表分子的两种不同取向,分子在 $X-Y$ 平面上的投影转动 π 角。在交叉偏振片下可观察到这两个区域在光学上是等价的,它们显示出相同的干涉颜色,样品转动 2π 角后显示出四个相同的消光位置。如果偏振片不是正交放置的,则两个区域不再等价,它们以显然不同的颜色出现。这两个区域被一个 π 反演墙,即分子指向矢在墙的两侧相差 180° 分隔开。

(2) 纹影织构 (schlieren textures)

用偏光显微镜观察薄层的 S_C 样品时,有时会看到带有四个黑刷子的奇异点。这四个黑刷子从奇异点向外伸展,每一个黑刷子伸展到另外一个奇异点才终止。这种带有黑刷子的织构称为纹影织构^[4]。

在黑刷子所在区域,由黑刷子可以知道液晶分子指向矢的方向排列情况,黑刷子中的分子必定与两个正交偏振片的偏振方向中的一个平行。

当轻微移动薄层的上下玻璃基片的相对位置时,会发现奇异点以相同的速度移动或不动,这表明奇异点是依附在运动着的玻璃上或否。而旋转正交偏振片时,奇异点的位置不变,但黑刷子却随偏振片旋转。黑刷子的转动说明围绕奇异点的液晶指向矢是连续变化。黑刷子转动方向与正交偏振片转动方向相同的向错是正向错,相反的是负向错。黑刷子数目的 $1/4$ 是向错的强度 s ,即

$$s = 1/4 \times \text{黑刷子的数目。}$$

在向列相液晶中可出现两个黑刷子和四个黑刷子的奇异点,其强度 $s = \pm 1/2, \pm 1$,而在 S_C 中

只出现四个黑刷子的奇异点,其强度 $s = \pm 1$.

一个黑刷子所连接的两个奇异点,一个为正向错,另一个为负向错.在整个样品中,所有向错的强度总和趋于零.

S_C 纹影织构所对应的缺陷为 π 反演墙(图7).图中给出 S_C 纹影织构两个点的拓扑,虚线表示 π 反演墙边界,粗线表示墙的中心,细

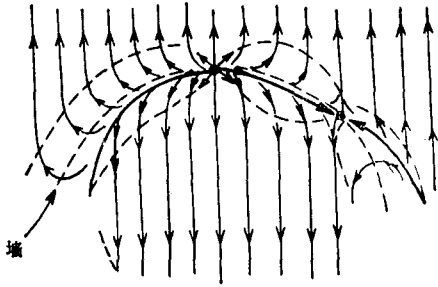


图7 S_C 纹影织构中的反演墙

线表示分子的指向矢在 $X-Y$ 平面上的投影.由于 S_C 相的分子对 Z 轴不具有旋转对称性,所以倾斜分子的首尾应有区别,在图中以箭头示之. S_C 纹影织构有两种不同的情形,一种呈现宽带黑刷子,对应的缺陷为大块 π 反演墙;另一种呈现锐利的黑线,对应的缺陷为面 π 反演墙.

以上两种织构都是 S_C 的平面织构.另外在 S_C 的平面织构中还出现阶梯形液滴织构,这种织构与 S_A 中的阶梯形液滴织构部分类似,明显的差别是在交叉偏振片之间, S_C 样品中的阶梯形液滴的坪不会消失,这是因为 S_C 平面层显示出光学双轴行为而不象 S_A 处于垂面校列(光学单轴)的原因所致.

除此之外, S_C 液晶还出现“破裂的焦锥”织构等非平面织构,在此不一一赘述.

3. 近晶 F 相的织构

S_F 的织构没有详细资料,但初步知道 S_F 的几种织构非常类似于 S_C 的变异织构.如象 S_F 的纹影织构近似表现出与 S_C 纹影织构相同的性质,呈现出与黑刷子对应的反演墙,并且也出现强度 $s = \pm 1$ 的四个黑刷子.将 S_C 和 S_F 的这种织构相比较,可发现前者呈现出窄的黑刷子而后者呈现出较宽的黑刷子.

在未经表面处理的 S_F 样品中可以产生阶

梯形液滴织构.液滴的边缘是独特的,部分呈现出象锯齿一样的外形.

4. 近晶 B 和 G 相的织构

嵌镶织构是六边形 S_B 的“自然”织构,这种织构最容易在各向同性相变到 S_B 或者向列相变到 S_B 的物质中形成.嵌镶织构是由一些光学均匀的晶粒所构成.在交叉偏振片之间,晶粒内部显示出不变的干涉颜色.嵌镶织构中同时出现的晶粒有两种:一种是近似圆形的垂面校列的晶粒,其光轴垂直于玻璃基板,它具有一个近似的各向同性的生长率;另一种是平行于玻璃板取向的长形晶粒,在玻璃平面内其光轴可以有不同取向,这种晶粒在纵向的生长比在侧向的生长快两倍,其行为表明,对于已存在的各层的生长比新层的形成所需要的激活能少.长形晶粒常常有一种挂衣钉的形状,这是由于在相变时,凝聚的向列相液晶迅速熔化,但相变焓不能直接消散,因而使得局部温度增加所形成的.长形晶粒可以旋转并且可以形成具有更稳定取向的垂面校列晶粒.在另一方面,垂面校列的晶粒象相互平行取向的两个长形晶粒一样也可以结合.不同种类的反演墙形成晶粒的边界.有时在晶粒中心出现亮带,这条亮带对应最大双折射.

六边形 S_B 液晶除去嵌镶织构外还呈现阶梯形液滴、卵形和针形织构.

S_G 相(或称倾斜 S_B)的通常织构也是嵌镶织构.它与六边形 S_B 的嵌镶织构不同,缺少垂面校列的晶粒,只有近似平行于玻璃基板取向的晶粒,因而呈现光学双轴特征. S_G 的阶梯形织构中各个坪不能消除光,阶梯的边界是明显的线条. S_G 中还常常产生纹影织构,这种织构在六边形 S_B 中是不可能产生的.

Coates 和 Gray 描述了在旋光性物质中可以产生的扭曲 S_B (或称 S_B^*) 的特性.他们发现对于纯的物质可出现嵌镶织构,而对于混合物可产生呈现明显旋光性的垂面校列织构.

5. 近晶 E 相的织构

S_E 通常呈现嵌镶织构.与 S_B 的嵌镶织构不同,在 S_E 中垂面校列晶粒较少,并且呈现出

稍有双折射的区域。

在 S_E 的阶梯形液滴织构中, 由于光学双轴性质, 坪呈现出干涉色, 阶梯由明亮的线条表示出来. X 射线研究表明 S_E 为高度有序的近晶状态, 因而这种液晶容易形成平面层织构, 有避免向错的趋势。

6. 近晶 H 相的织构

S_H 的织构类似于 S_E 的织构. 通常在 S_H 中可以观察到缺乏垂面校列晶粒的嵌镶织构, 因而具有光学双轴特征. 在这种织构中不同颜色的晶粒对应于分子的不同取向。

没有遮盖的 S_H 样品可以呈现阶梯形液滴织构, 其坪的边界是一些象锯齿一样的曲线, 锯齿间的角度是常量。

7. 近晶 D 相的织构

在偏光显微镜下, S_D 的稳定图案是一种没有晶粒边界的光学各向同性织构. 形成这种织构的单晶区域较大. 在 S_C-S_D 相变期间, 各向同性相出现特征矩形、六边形和菱形, 这些几何形状与 S_D 网络截面对应. 这种织构的详情还不太清楚. 另外, 还可以观察到 S_D 有一些具

有很强双折射的小棒, 这个与嵌镶织构相联系. 而这种织构存在的时间很短, 在较低的温度下自动转变成各向同性织构. 嵌镶织构与 S_D 的立方结构相矛盾, 它所对应的缺陷为反演墙。

最后应该指出, 对近晶相液晶的分类还有一些争议. 比如, de Vries 曾指出: 近晶相液晶分子以鲑骨状排列, 只有鲑骨状排列才能使分子靠得最近, 才能成为液晶态, S_D 实际上不是近晶相液晶(参看文献[2]).

究竟对近晶相液晶怎样分类, 各种近晶相液晶的结构、织构、缺陷以及物理性质等正在探索中, 可望不久得出一个统一的理论。

参 考 文 献

- [1] D. Demus, L. Richter, Textures of Liquid Crystals, Verlage Chemie Weinheim, New York (1978), 19—25; 61—93.
- [2] 林磊, 物理, 11 (1982).
- [3] N. H. Hartshorne, A. Stuart, Crystals and the Polarizing Microscope 3th Ed. Arnold, London (1960), 361—374.
- [4] H. Arnold, D. Demus, H. Sackmann, Z. Phys. Chem., 222 (1963), 15.

(上接第 170 页)

将几种方法的优点综合起来的阶段, 使这门技术日趋完善. 新的技术和效应也被逐渐引进这门技术中来, 如激光的使用, 在磁场中进行电解抛光等. 我们相信在八十年代, 这门技术将得到进一步的发展。

李林教授曾对本文内容提出宝贵意见, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. A. F. Gidley et al., J. Sci. Instr., 44(1967), 267.
- [2] Y. Uzel et al., Z. Physik, 258(1973), 126.
- [3] W. F. Peck, Jr. et al., Metallography, 11(1978), 347.
- [4] H. O. Ali et al., J. Microscopy, 99(1973), 279.
- [5] A. Mastenbroek et al., J. Phys. E, 5(1972), 10.
- [6] A. Heurtel et al., J. Phys. E, 7(1974), 350.
- [7] A. T. Santhanam et al., J. Mater. Sci., 11(1976),

- 54.
- [8] R. C. Sanwald et al., Metallography, 3(1970), 221.
- [9] J. A. Sprague, Rev. Sci. Instr., 46(1975), 1171.
- [10] D. M. Rowe, J. Phys. E, 11(1978), 613.
- [11] J. Dash et al., J. Electrochem. Soc., 119(1972), 51.
- [12] Heinz Borchers et al., Prakt. Metallogr., 13(1976), 606.
- [13] C. K. H. Dubose et al., Rev. Sci. Instr., 38(1967), 694.
- [14] R. Rätty et al., J. Sci. Instr., 43(1966), 367.
- [15] D. Aitken et al., J. Phys. E, 11(1978), 511.
- [16] A. D. Slater et al., Metall. Met. Form., 43(1976), 86.
- [17] R. L. Smialek et al., Rev. Sci. Instr., 42(1971), 890.
- [18] B. L. Eyre et al., Phil. Mag., 9(1964), 545.
- [19] 程鹏燕等, 物理学报, 30(1981), 286.
- [20] 周邦新, 物理, 9(1980), 411.