

热致液晶的结构与分类

王 新 久

(清华大学现代应用物理系)

液晶是一种凝聚态物质，它的特性与结构介于晶体与各向同性液体之间，实际上是有序流体，它具有各向异性的物理性质，有时又被称作中间相或介晶相。

液晶具有一定的长程取向有序，其分子按某一从优方向排列，这是其物理性质各向异性的主要原因。然而，液晶又是平移无序或部分平移无序的，因而又具有某些类似液体的性质，它可以形成液滴和具有一定的流动性。由于平移对称性的不同，液晶形成各种不同的相。

各种类型的液晶相几乎填充了从各向同性液体到晶体之间在有序性上的所有空隙。例如，向列相很接近液体，然而某些近晶相却会具有三维结构，具有立方结构的近晶D相与晶体相当接近，而被看作是“软晶体”。

自从奥地利科学家 F. Reinitzer 于 1888 年首次发现液晶态以来，迄今已发现数千种物质呈现液晶态。能构成液晶的物质非常多，且不说种类繁多各种化学结构，仅形态上就可以分为：棒状分子，盘状分子，聚合物大分子等。它既可以因温度改变而形成液晶（称为热致液晶），又可以在某些溶剂中在一定浓度区间呈现液晶态（称为溶致液晶），后者在一些生命组织中起着重要作用。

本文集中讨论最普遍的一类液晶——棒状分子的热致液晶的结构和分类。

这类分子的特点是呈长棒状，长与截面线度之比大于 4，分子量一般在 200—500 之间，分子的末端或中央部分具有极性基团，在与长轴平行或垂直的方向上有较强的电偶极矩。理论和实验皆表明，具有上述特点的分子可以形成液晶态。

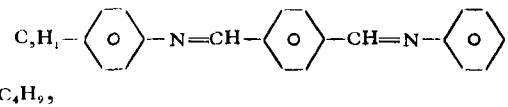
棒状分子的热致液晶的种类颇多，家族繁

衍，表 1 中将已发现的主要类型按一定规律列出，其中字母代表：N——向列相液晶；Ch——胆甾相液晶，又有时记作 N*；S——近晶相液晶。下标的英文字母表示不同的近晶相，意义见后面的叙述。* 号表示具有螺旋结构的手征性近晶相液晶。BP——兰相液晶。相中 a 和 b 是属于单斜晶系或底心单斜晶系的近晶相液晶的近晶层平面上的两基矢。

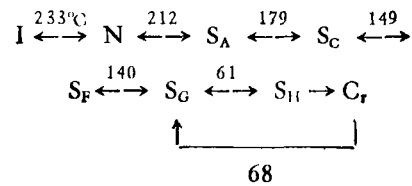
表 1 液晶相的分类

			正交		倾 斜		手 征	
					$a > b$	$a < b$		
完全平移无序			N				Ch	
层 结 构	层内无序		S _A	S _C			S _C *	
	层内有序	二维	S _B	S _F	S _I	S _F *	S _I *	
		三维	S _L	S _G	S _J	S _G *	—	
		结构	S _B	S _H	S _K	—	—	
	各向同性			S _D				BP

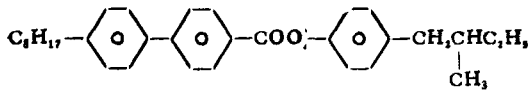
液晶具有复杂的同质异相性质，在不宽的温度范围内，同一种物质可以呈现多个不同的液晶相及其相变。例如 4-正戊基苯胺 4'-正丁基苯胺对苯二苯叉 (TBPA)



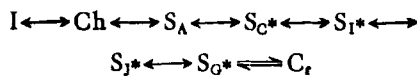
它随着温度的降低，会依次出现多种液晶相，其相序和相变温度如下：



其中 I 和 C_r 分别表示各向同性相和晶体。又譬如,对正辛基联苯甲酰,对 2'-甲基丁基苯酚酯 (8SI)



由于具有不对称的碳原子,因而形成具有螺旋结构的液晶相,其相序为



根据不同液晶相的结构与其有序性,液晶大致可以分为下面几组类型。

1. 完全没有平移有序

向列相 (Nematic) 是它唯一的成员,但也是液晶态中最重要的成员。向列相对电场磁场等外界作用极为敏感,从而使它在数字电子表、计算器、袖珍电视机、手提式计算机监视器等国民经济领域获得重要应用。

在向列相中,分子彼此大致平行排列,这个从优方向又被称为指向矢。严格讲,指向矢是一个没有箭头的矢量,因为其正反方向是不可区分的。向列相的局域对称性可以用 $D_{\infty h}$ 群表示,它是由与指向矢共轴的 C_{∞} 对称轴、与 C_{∞} 轴垂直的 σ_h 反射面以及过 C_{∞} 轴的 σ_v 镜象面三个生成元素构成的。它完全没有平移有序,或者说具有三维连续平移对称,记为 $T(3)$ 群,因此向列相的对称群可以表示为 $D_{\infty h}$ 和 $T(3)$ 的半直积,即

$$G_N = D_{\infty h} \wedge T(3).$$

向列相的示意图见图 1。图 1(b) 是有取向的向列相的 X 光衍射示意图, X 光束与指向矢垂直。在大衍射区 (布喇格角约 10°) 的大散射斑与近邻分子重心的分布有关,其强度的径向分布与液体很相似,只不过后者呈圆环状。其峰值位置与近邻分子的间距有关,但该关系不遵守布喇格公式。实际的向列相,以及后面将要提到的 S_A , S_C 和 S_F 相等的衍射图均可参考文献 [1]。两个散射斑中心的连线与指向矢垂直。



(a)



(b)

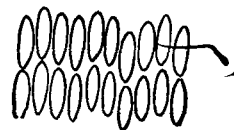
图 1 (a) 向列相液晶中分子排列示意图;
(b) 向列相液晶的 X 光衍射示意图,
X 光束与指向矢垂直

图 1(b) 中央的短棒状的衍射斑与液晶沿指向矢方向的取向有序有关,其相应的周期性与分子长度大致相应,即约为 $20-50 \text{ \AA}$ 。

2. 一维平移有序——层状结构

这个类型的成员有:近晶 A 相 (S_A) 和近晶 C 相 (S_C)。

这类液晶除了沿指向矢方向的取向有序外,还具有沿某一方向的平移有序,即为量子化的平移群,这就是层状结构。在层内,分子质心的分布是随机的,仍与液体、向列相类似,而且层与层之间几乎没有任何关联,而因彼此容易滑移。在层内, S_A 相的分子与层法线平行,而



(a)



(b)

图 2 (a) 近晶 A 相分子排列示意图;
(b) 近晶 A 相的 X 光衍射图形,
X 光与层面平行

S_C 相的分子与层法线相交一个角度 θ ($\theta \neq 0$), θ 称作倾斜角。 S_A 和 S_C 相的分子排列分别见图 2 和图 3。由于 S_A 相和 S_C 相的有序性比 N 相高, 所以它们通常出现于比 N 相低的温度区间, 但是有重入现象时除外, 那时可以出现相反的情况。

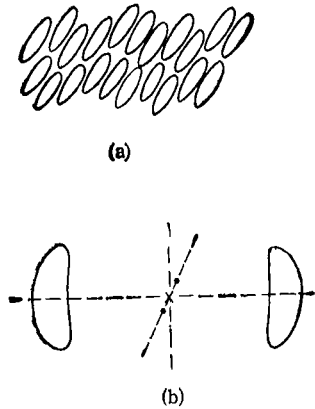


图 3 (a) 近晶 C 相分子排列示意图;
(b) 近晶 C 相 X 光衍射图形, X 光与指向矢和层法线垂直

S_A 相的局域对称性与 N 相相同, 但是平移对称性却不相同, 它可以用两个实数的加法群 R (因为在层内是二维连续平移对称) 和一个整数的加法群 Z (它与层法线方向的量化平移群同构) 的直积来表示。因此, S_A 相的对称群可以表示为

$$G_A = D_{\infty h} \wedge [Z \times R^2].$$

类似地, S_C 相的对称群为

$$G_C = C_{2h} \wedge [Z \times R^2],$$

式中 C_{2h} 是 S_C 相的局域点群。

这两种近晶相的 X 光衍射示意图见图 2 (b) 和图 3(b)。与 N 相不同的是, 图中的中央部分的衍射斑凝聚成点, 即对应于 (001) 反射, 该布喇格衍射点与层厚相对应。 S_C 相的 (001) 反射与边缘散射斑的对称线的夹角即是其倾斜角 θ 。

3. 层内二维有序, 但层间关联弱

这类液晶包括近晶 B 相、近晶 F 相和近晶 I 相, 即 S_B 、 S_F 和 S_I 相。

S_B 相的分子在层内呈六角形排列, 分子与

层面垂直, 是标准的六角结构, 但是层与层之间的关联很弱。 S_F 和 S_I 相的分子与层法线倾斜, 而在与分子垂直的平面上, 分子仍呈六角形排列, 故被称为赝六角结构, 实际它是底心单斜晶系。 S_F 和 S_I 的区别在于倾斜方向不同, 在 S_F 相, 分子向六角形的边倾斜, 即该底心单斜晶系的原胞在层面上的两基矢 a 和 b ($a \perp b$) 有关系: $a > b$; 而在 S_I 相中, 分子向六角形的顶点倾斜, $a < b$ 。 S_B 、 S_F 和 S_I 的层内结构示于图 4。 S_F 和 S_I 的差异虽小, 但它们不能互相溶混, 它们之间存在相变, 是二级相变。在层内, 分子位置的相干长度大于 50 \AA , 即超过十倍以上的分子间距, 后者一般在 4 \AA 左右。

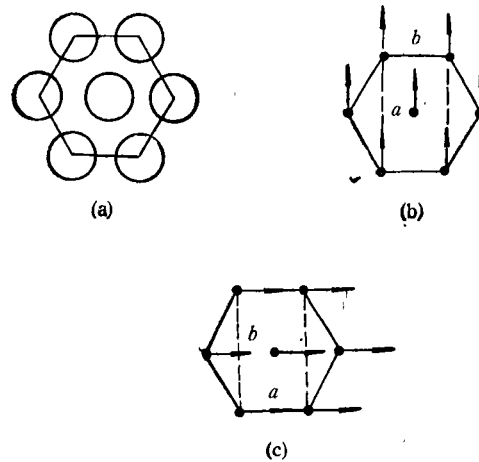


图 4 近晶层内的分子排列

(a) 近晶 B 相, 圆圈代表分子截面; (b) 近晶 F 相, 实心圆点代表分子截面中心, 箭头表示分子在层面的投影; (c) 近晶 I 相, 圆点、箭头意义同 (b)

4. 层内二维有序, 层间关联强 (即呈三维结构)

这类液晶包括 S_L 、 S_G 、 S_J 相以及 S_E 、 S_H 和 S_K 相。与上一类液晶 S_B 、 S_F 和 S_I 的差别在于, 它们的层与层之间的关联强, 相干长度约为数十至数百分子层^[2]。层与层之间的堆垛方式可以是 $AAA \dots$, $ABABAB \dots$, 或者 $ABCABC \dots$ 中的一种。

S_L 相的分子与层面垂直, 层内分子仍呈六角排列, 属于六角晶系, 这一点与 S_B 相类似, 光学上也都是单轴的, 其分子在层内可以较自由地绕长轴旋转或者集体同步地旋转。

S_G 和 S_J 相与 S_L 相的关系, 与 S_F 和 S_I 相

与 S_B 相的关系差不多,与 S_L 相的不同在于,其分子与层法线倾斜, S_O 的分子向六角形的边倾斜,而 S_J 相的分子却向六角形的顶点倾斜。 S_L , S_G 和 S_J 相的单层的分子排列与图 4 相似。 S_O , S_L 相也是底心单斜晶系。

S_E 相的分子在层内与层面垂直,但是分子却不能绕其长轴自由旋转,这一点已为 X 光实验所证实。它表明分子靠得非常近以至于不能自由旋转。但是,非相干准弹性中子散射的数据仍表明,其分子可以绕长轴在低于 180° 的幅度内迅速振荡,周期约为 10^{-11} s,只有具有足够能量的分子才可以越过势垒而旋转 360° ^[3]。 S_E 相分子在层内的投影如图 5 所示。为了表示分子不能自由旋转,将其截面表示为椭圆形。图 5 中,分子似鱼骨形排列。 S_E 相属于斜方晶系。虽然 S_E 相的分子与层面垂直,但是光学上却是双轴的,在 X 光衍射图上会出现两对大角度的衍射斑。 S_H 和 S_K 相与 S_E 相很相似,只是它们的分子是倾斜的, S_H 向六角形的棱边倾斜, S_K 相的分子则向六角的顶点方位倾斜。 S_H 和 S_K 相都是单斜晶系。

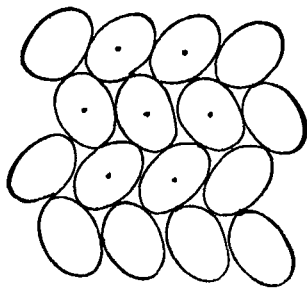


图 5 近晶 E 相分子在层面的投影

近晶相的分类尚存在一定的争议,各种近晶相的结构也尚待更多的静态(包括衍射强度的分析,它可以提供相干性方面的信息)以及动力学方面的实验证据。例如, S_G 相曾经先后称作斜交的 S_B 相, S_{Bc} 相和 S_H 相; S_J 相命名为 S_G' ; S_K 相称作 S_H' ,而且迄今 S_L 相还常常被当作 S_B 相的一种,或称为晶体 B 相^[4]。但是,最近的实验表明, S_G 与 S_B , S_J 与 S_G , S_K 与 S_H , 以及 S_L 和 S_B 是不能连续溶混的,它

们之间存在确定的相变,因而它们应分为不同的液晶相,这些也为 X 光衍射、中子散射以及光学织构实验所证实。

5. 手征性液晶相

这类液晶的分子多是手征性的,即该分子的左和右不具有镜象对称性,这种分子构成的液晶相往往具有螺旋结构。

胆甾相 (Ch) 是液晶中的一个重要成员,它实际上是手征性的向列相,故有时被记作 N^* 相。Ch 相具有非常奇异的光学性质,有圆偏振光的选择反射、很强的旋光性以及圆二色性等。液晶被用于机翼和轴承的无损探伤,诊断皮肤癌、乳腺癌,探测微波场等,就利用了 Ch 相的上述性质。Ch 相的分子也分层排列,与近晶相不同的是,Ch 相层厚与分子截面尺寸相当,而 S 相却与分子长度的量级相应。在每一层内,分子的排列与 N 相相同,但是沿着与层面垂直的方向上其指向矢连续地均匀扭曲。其空间群可参考文献 [5]。

大多数倾斜的近晶相,都具有相应的手征相,例如 S_C^* , S_I^* , S_F^* , S_O^* 等。这些手征相中,分子的倾斜角保持不变,但是倾斜方位沿着层法线均匀地改变,从而形成螺旋结构。其中特别重要的是 S_C^* 相,它制成的液晶器件具有转换速度达微秒量级的双稳态光学特征。由于重要的应用前景,它受到广泛的重视。

6. 各向同性的液晶相

初看起来,这是一个十分矛盾的定义。当初液晶的发现就是因为其光学各向异性而与普通液体区分开来的。这类液晶包括 S_D 相和兰相 (BP)。最近, Demus 等人还发现一种新的立方相液晶^[6],它与上述两者不相溶混,显然具有不同的对称性。

S_D 相出现在 S_A 相(或 I 相)与 S_C 相之间,迄今只发现四种材料呈现 S_D 相。 S_D 相光学上各向同性,曾被看作是各向同性液体,它又出现在两个近晶相之间,由此引起人们很大关注。最近, Etherington, Leadbetter, Wang 等人的工作清楚表明了 S_D 是简立方晶系^[7],属于 $P23$ 和 $Pm3$ 空间群中的一种。(下转第 686 页)