

碗形分子液晶¹⁾

林 磊

(美国纽约市立大学、中国科学院物理研究所)

1888年, Reinitzer 首先发现棒形分子液晶^[1]. 1977年, Chandrasekhar 等成功地获得了理论上已有预言^[2,3]的盘形分子液晶中介相(discotic)^[4].

在棒形和盘形分子情况下, 中介相的各向异性来自一维或二维分子几何形状的不对称性. 另一方面, 在1978年, Halperin 和 Nelson^[5]考虑了一种二维质点分子晶格, 并指出在晶体熔化成液体前可能会存在六角液晶相. 质点分子是零维的, 连接它们的键对应于一般传统的液晶相中的棒形分子.

严格地讲, 所有分子本质上都是三维的. 这里所说的分子“维数”是指描述中介相的物理模型中的“分子”的维数. 换句话说, 它是指能导致中介相形成的分子形状的最简单(或最重要)特征.

一维和二维分子具有液晶相已被证实, 零维分子也可能有液晶相, 因此考虑三维分子的情况就很自然了.

以形成柱状相、向列相、胆甾相, 或一些居间相. 例如, 分子叠合构成不同长度的短柱混杂于(类似向列相中的)单个分子之间, 构成了本文所称的“菜豆相”. 它们可能有铁电性. 在棒形和盘形分子情况下存在的 $n \rightarrow -n$ (n 为指向矢)的对称性可能被破坏, 引起一系列的后果. 特别是在碗形分子向列相液晶中, 可能会引起分子取向与温度梯度的耦合以及一些其他奇特性质.

在文献[6]中, 作者指出文中使用的“碗形”术语仅是象征性的, 凡具有上下不对称性的其他三维分子, 譬如金字塔形和半球形也可以包括在内.

1985年, 有人报道了这些新的中介相的实验工作(它们被称为金字塔形^[8]或锥形^[9]), 并对这些中介相用 X 射线进行了结构分析研究^[10]. 除了经典的柱状相以外, 还观察到了一种新的柱状相结构. 在这种结构中, 各条柱的外壳烷基介质呈现螺旋状^[10].

本文简要回顾这些碗形液晶(bowlic)的实验结果, 并从理论上对它们的物理性质进行讨论.

一、实验结果

1. 分子

到目前为止, 已知的构成碗形中介相的分子都是由刚性碗形结构(由三个苯环构成)和六条全同的柔软侧链组成^[8,9](见图2), 或者是由

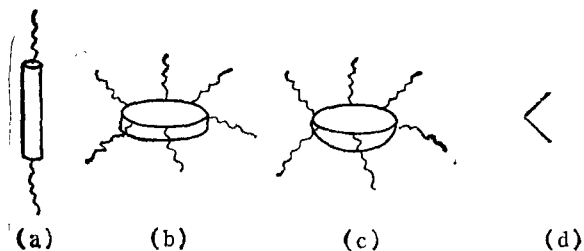


图1 组成液晶相的分子形状

(a) 棒形(一维); (b) 盘形(二维) (c) 碗形(三维); (d) 质点(零维)——六角相

1982年, 本文作者正式提出三维碗形分子液晶(见图1)^[6,7]. 他预言这些新型的中介相可

物理

1) 本文是1986年6月30日至7月4日在美国加州大学伯克利分校召开的第十一届国际液晶会议上的邀请报告. 原稿为英文, 由南京师范大学物理系液晶研究室邵仁飘和刘红译成中文, 经作者校阅.

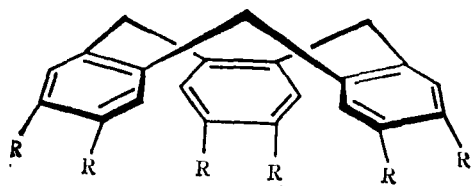


图2 碗形分子——六烷氧基三苯环壬烯

【其中 $R = C_nH_{2n+1}O-$, $n = 4-12$ (HETB, 见文献[8]), $R = C_nH_{2n+1}COO-$, $n = 7-14$ (HATB, 见文献[8]), $n = 9, 11, 15$ (见文献[9]), $R = C_{12}H_{25}O-\phi-COO-$ (HBTB, 见文献[9])】

表1 HATB 相变的温度和热量*

n	K ₂	K ₁	B ₃	B ₄	B ₅	I
7	● 5.2 (16.1)			● 153.1 (31.0)		●
8	● 23.9 (28.2)			● 152.6 (30.2)		●
9**	● 18.2 (22.1)	● 32.7 (14.8)		● 146.2 (29.2)		●
10	● 31.5 (22.0)		● 38.6 (17.3)	● 131.6 (3.7)	● 140.8 (18.8)	●
11***	● 58.1 (48.4)			● 118.8 (3.1)	● 140.6 (20.2)	●
12	● 67.4 (67.0)			● 99.5 (2.3)	● 139.2 (20.9)	●
13	● 73.4 (81.0)			● 81.4 (1.4)	● 136.2 (18.5)	●
14	● 80.5 (118.4)				● 134.6 (19.1)	●
15	● 80 (89.9)				● 129 (8.4)	●

* $n = 7-14$ 引自 Zimmermann 等的文章(见文献[8]), $n = 15$ 引自 Malthéle 和 Collet 的文章(见文献[9]). 化合物的相在相应的列中以黑点表示. K_1, K_2 表示结晶相, B_3, B_4 和 B_5 表示中介相(与文献[8]中的 P_C, P_D, P_B 相对应), I 表示各向同性相. 相变温度的单位用摄氏度表示, 括号中相应的潜热单位用 kcal/mol 表示.

** 文献[9]给出 $K \xrightarrow{50(1.7)} B_4 \xrightarrow{144.5(28.5)} I$.

*** 文献[9]给出 $K \xrightarrow{55(43.1)} B_4 \xrightarrow{115.5(2.9)} I$
 $B_3 \xrightarrow{138(20.5)} I$.

带四个苯环的柔性碗和八条侧链组成^[11]. 前者是六烷氧基三苯环壬烯(HETB)、六酰氧基三苯环壬烯(HATB)和六烷氧基苯酰氧三苯环壬烯(HBTB); 后者是具有足够长链的四苯环十二烯醚和脂.

2. 中介相

至今发现的所有碗形分子中介相都是柱状相(至少有五种). 与盘形分子情况类似, 我们记它们为 B_1, \dots, B_5 (它们对应于文献[8]中的 P_A, \dots, P_D). B_{hd} 和 B_{rd} 的结构已被发现. 此外, 在低温下 HBTB 的柱状相中, 每条柱中都可能出现螺旋结构(这在盘形分子情形中还未曾观察到).

3. 相变

观察到的相变顺序是^[8,10]: 液晶 \rightarrow B \rightarrow 各向同性液相. 所有相变都是一级相变. 表1给出一种典型情况. 值得指出, 碗形柱状相在室温下确实是存在的(见表1中 $n = 7$ 和8). 纯化合物^[8,10]和混合系统^[10]的两种相图已有报道.

二、可能的中介相

在碗形分子中, 上下对称性被破坏, 这是碗形分子区别于盘形分子之处. 由于分子结构的不同, 分子可以具有或不具有圆柱对称性(这好比中国式或法国式的碗那样), 结果形成了单轴型和双轴型化合物(见图3). 上下不对称性可能产生净电偶极矩^[6,7]. 由于分子的特殊形状, 可能产生图4所示的两种向列相液晶——极性向列相和无极性向列相(见本文第三和第四节).



图3 碗形分子的两种类型

(a) 中国式碗(单轴);
(b) 法国式碗(双轴);

(箭头的方向表示电偶极矩的方向, 在某些情况下, 箭头的方向可能与电偶极矩的方向相反)

柱状相与盘形分子液晶的柱状相很类似, 不同之处在于每条柱中的碗应该相互平行(除非有缺陷存在). 换言之, 每条柱都有自己的方向(或极性). 这些极性柱可按四方或六角对称的二维晶格来排列^[12]. 如 Zimmermann 等人指

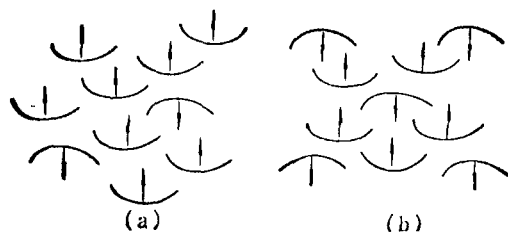


图 4
(a) 极性向列相 (N_A);
(b) 无极性向列相 (N_B)

出的那样,按四方晶格排列的柱状相有可能具有铁电性或反铁电性,而按六角晶格排列的却只能具有铁电性,而不可能有反铁电性(“踉跄”晶格)。应该指出,按二维晶格排列的柱体,其极性可以随机取向。因而,我们就有二维的 Ising 模型或渗透问题。

有一种中介相可以称为“菜豆”相,如图 5 所示。

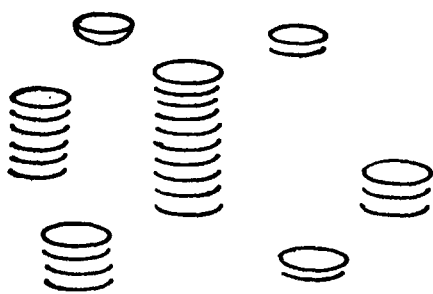


图 5 “菜豆”相

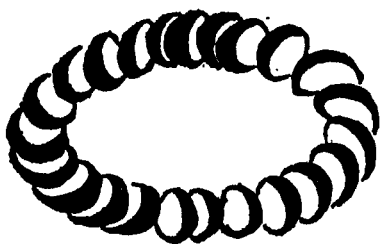


图 6 “饼圈”相

另一种可能出现的有趣的相是“饼圈”相(如图 6 所示)。实际上,它们是有毛的“饼圈”,即每个饼圈上下都有侧链。这些有毛的“饼圈”可进一步构成不同的结构,如三维晶格那样,或

物理

者它们可以组成向列相,甚至构成柱状相。饼圈的作用就象盘形分子液晶中的盘一样。当它们与第二种化合物混和时,我们甚至可以得到溶致液晶。

除了构成饼圈相外,新发现的带有柔性中心部分(此部分由四个苯环组成)^[11]的碗形分子可以构成“洋葱”相。“洋葱”相呈球状,在球的各层中每只碗都是不同程度地朝向球心(见图 7)。这些洋葱又可以作为更复杂结构中的基本单元,也可以形成溶致系统。

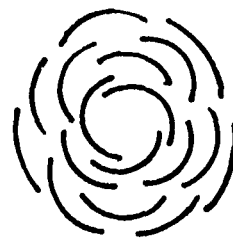


图 7 “洋葱”相的截面

当分子具有手征性(例如图 2 中连接在每个苯环上的两条尾巴不一样^[9])时,就有可能出现碗形分子胆甾相,也有可能产生上面讨论过的一些相的变种。

三、 $n \rightarrow -n$ 对称性的破缺

宏观上,大多数棒形分子的头尾是不对称的。然而,分子的形状又有助于分子作这样的排列,使分子的固有电偶极矩在宏观范围内相互抵消,其结果使得在这种中介相中可以观察到 $n \rightarrow -n$ 的对称性^[12]。同理,这种对称性也出现在盘形分子液晶中。

所以, $n \rightarrow -n$ 对称性是一种宏观对称性,即出现在比分子尺度大得多的范围内。它在光散射实验中有效,但在波长足够小的 X 射线实验中可能不存在。

无论如何, $n \rightarrow -n$ 对称性不是如空间和时间平移对称性那样的基本对称性(注意,“基本”的字称对称性在弱相互作用中可以、也确实是被打破了)。在碗形分子情况下,几何效应使得分子的固有电偶极矩难于相互抵消,因而

$n \rightarrow -n$ 对称在碗形分子中介相中可能发生破缺 (见图 8)。

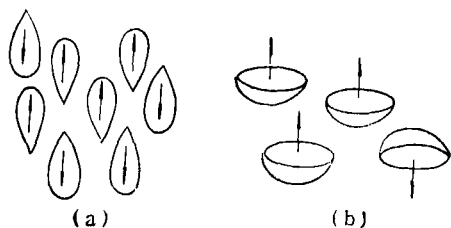


图 8

(a) 平均来看, 棒形分子的偶极矩容易相互抵消;
(b) 碗形分子的几何效应使得分子偶极矩很难互相抵消, 其结果是 $n \rightarrow -n$ 对称性产生破缺

在本文的其余部分, 我们假设 $n \rightarrow -n$ 对称性产生破缺, 并讨论其结果。

四、相 变

对于单轴极性分子(如碗形分子), 两分子间相互作用势可以写成下列形式:

$$V_{ij} = -V_0(r_{ij}) - V_1(r_{ij})P_1(\cos\theta_{ij}) - V_2(r_{ij})P_2(\cos\theta_{ij}), \quad (1)$$

其中 θ_{ij} 和 r_{ij} 分别为两指向的夹角和两分子质心的间距. 与棒形分子情况相反, 对于碗形分子来说, 几何效应有利于使分子平行排列, 而不利于反平行排列, 因而上式中的 $V_1 > 0$ ^[13]. 与通常情况一样, 上式中的 $V_2 > 0$.

在 V_0, V_1, V_2 与 r_{ij} 无关的简单情况下, Leung (梁觉明) 和 Lin (林磊) 给出了如图 9 所示的相图^[13]. 这时可能存在三个相, 即各向同性液相 (I 相), 无极性向列相 (N_B 相) 和极性向列相 (\bar{N}_B 相), 并可能存在两个三重临界点和一个三相点. 图 9 中, 两个序参数分别为 $P \equiv \langle P_1 \rangle, Q \equiv \langle P_2 \rangle$, I 表示各向同性液相 ($P = Q = 0$), \bar{N}_B 为极性向列相 ($P \neq 0 = Q$), N_B 为无极性向列相 ($P = 0, Q = 0$), T_1 和 T_2 为三重临界点, T_3 为三相点.

现在依次讨论如下几点:

(1) 当考虑 V_1 和 V_2 的正负号时, 几何效应在某种程度上已包含在 V_1 和 V_2 内.

(2) (1) 式对于极性棒形分子和盘形分子

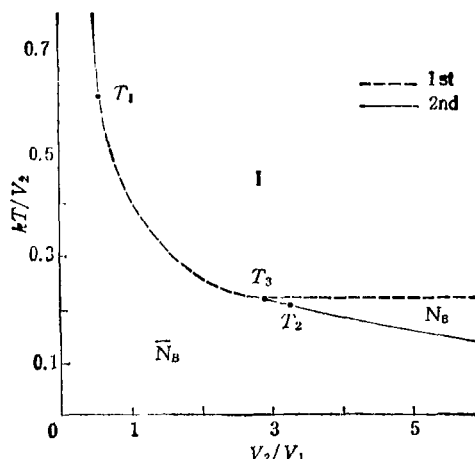


图 9 碗形分子向列相和各向同性液相的相图

同样有效. 在棒形情况下, $V_1 < 0, V_2 > 0$, 不存在极性向列相^[14] ($P \equiv \langle P_1 \rangle = 0$). 图 9 不适用于这种情况. 然而, 我们可以期望, 在盘形情况下, $V_1 > 0$ 和 $V_2 > 0$, 这样图 9 同样可以适用. 到目前为止, 还没有在盘形分子液晶中观察到极性向列相, 这是由于盘形分子的上下对称性使 $V_1 = 0$, 极性向列相处于图 9 的极右边.

(3) 即使目前还没有发现碗形分子向列相 (见本文第一节), 但我们和其他一些人^[15] 对于它的存在也还是表示乐观. 关于这方面, 人们应注意到如下事实: 在盘形分子液晶中发现柱状相后, 用了两年时间才发现了向列相^[16], 并且仅仅是在具有足够大核心的盘形分子被合成后才被发现. 碗形分子的发展现状就象具有最小核心的盘形分子首次被合成后第一年的处境.

(4) 碗形分子液晶薄膜是验证 Lee 和 Grinstein 提出的二维 XY 模型^[17] 的很好系统.

(5) 为了把柱状相包括在相图中, 必须应用整个 (1) 式 (包括 r_{ij} 的关系式). 读者可按类似于盘形分子情况的方法来推算^[18,19].

五、物 理 性 质

1. 电性质

一般说来,碗形分子的上下不对称性使其具有极性.然而,要强调指出,仅仅是分子自己的极性还不足以保证在中介相中出现铁电性(如棒形分子情况所证实的那样).几何效应(或分子形状)是极为重要的.正如在本文第三节中所指出的,碗形分子的分子极性没有完全被抵消.因而,碗形分子中介相可以有铁电性^[6,7].它们亦可以具有反铁电性或顺电性(见第二节和文献[8]).

实验上,畴域中的铁电性已被观察到^[15].我们认为,为了使碗形分子液晶具有极强的铁电性,可以在各向同性相冷却的同时使用电场将分子定向排列(与棒形情况下使用的磁场相类似)或进行良好的表面处理.至今这种方法还未试过.

2. 光学性质

一些碗形分子柱状相被发现具有光学单轴负性,而另一些则明显具有光学双轴性^[8].

在碗形分子中介相中,有可能出现倍频效应和其他偶数阶非线性光学效应.

3. 弹性

曲率弹性可用自由能密度 F 加以描述:

$$F = F_0 + K_0 \nabla \cdot \mathbf{n} + a \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} - \frac{\epsilon_a}{8\pi} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2, \quad (2)$$

其中 Frank 自由能密度 F_0 由下式给出^[20]:

$$F_0 = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2} K_3 [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2, \quad (3)$$

(2)式对碗形分子向列相和胆甾相都成立(对于向列相, $q_0 = 0$),其中 \mathbf{E} 和 \mathbf{H} 分别是外电场和外磁场.由于在时间反演运算时, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{H}$ 项将改变符号,从而使这项不可能出现.

K_0 项见于文献[20].它是全微分,因而在欧勒-拉格朗日运动方程中消失.然而它对表面能有贡献,在弱锚泊、界面和液晶液滴的情况下会表现出它的效应.

a 项是新出现的项,如果它远大于介电项,那么当加上外电场时,就不会出现 Frederiksz 转变,即没有阈值,转变是连续的^[21].但是在磁场情况下,仍可能有 Frederiksz 转变.

4. 挠曲电

挠曲电表现在自由能的附加项 F_x 上,因此,在(2)式的 F 表达式中我们必须加上 F_x 这一项:

$$F_x = F_1 + d_1 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) (\nabla \cdot \mathbf{E}) + d_2 (\mathbf{E} \cdot \nabla) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) + d_3 \mathbf{E} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{E} - \frac{1}{2} (d_1 + d_2 + d_3) (\mathbf{n} \cdot \nabla) \times (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 + \dots, \quad (4)$$

其中

$$F_1 = -e_1 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) (\nabla \cdot \mathbf{n}) - e_3 \mathbf{E} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n} + e_0 \mathbf{n} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{E}, \quad (5)$$

(4)式对碗形分子向列相成立,而在棒形情况下, $F_x = F_1$. e_1 和 e_3 项是由 Meyer^[22] 给出, e_0 项是由林磊^[22] 给出.

5. 缺陷和织构

对于碗形分子向列相,所有(在纹影织构中)的向错将具有整数强度,即 $s = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ (见文献[14]),半整数强度被排除在外.特别要指出的是,这里就不存在只有两条黑刷的织构.

在碗形分子柱状相中已观察到与盘形分子柱状相相似的织构^[8,9].

6. 流体动力学

对碗形分子向列相,描述不可逆过程的耗散函数应为^[23]

$$D = D_0 + b_3 T_i d_{ii} n_i + b_4 T_i d_{ij} n_i n_j n_k + b_5 T_i N_i, \quad (6)$$

其中

$$T_i = \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

是温度梯度(符号的定义见文献[23]). D_0 是棒形分子情况中已有的部分.在碗形分子胆甾相的情况下,(6)式的右边要加上另一项 $c_3 \epsilon_{kij} \times d_{ip} N_i n_k n_p$,此时, D_0 中还多两项^[23].

b_5 项描述的分子取向与温度梯度的耦合,甚至在碗形分子向列相中也存在,但对于棒形分子,则只在胆甾相中才有,不存在于向列相中。因而,我们期待在碗形分子向列相中会出现类似于 Lehmann 转动的现象^[24]。

六、分子工程

我们建议:应该合成具有较强电偶极矩的碗形分子(例如,在尾巴上加上氰基——CN),这样,铁电性就更显著了;应该合成带有较大核心部分(或较短尾巴)的碗形分子,从而可以得到碗形分子向列相(见第四节)。

碗形分子象一只碗,它可以容纳一些东西。让我们把一些东西放在碗中,特别是,我们建议在核心放进一些过渡元素,从而得到带有永久磁矩的碗形分子——磁性碗形分子。这些磁性碗形分子的向列相将是各向异性的铁磁流体。它与各向同性的磁流体^[22]不同。后者主要是胶性磁流体——由悬浮在液体中的固体小微粒,即包裹着一层分散物质的分子磁性颗粒所组成。在我们的情况下,碗形分子的尾巴具有隔离分子的能力,以至能形成没有胶性的流体。当然,在各向同性相中,我们的磁性碗形分子是各向同性的,应具有普通磁流体的许多性质(见第七节)。

也可以由碗形分子得到如图 10 所示的碗形高分子。

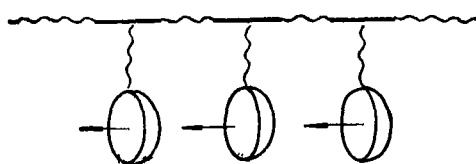


图 10 碗形高分子示意图

七、不稳定性、图样形成和分形

在已得到的各向同性相中^[8,9],如果用电场来代替磁场进行控制,那么碗形分子中介相与

各向同性的铁磁流体行为相似。在磁流体中发现的那些不稳定性和图样(如 Kelvin-Helmholtz 不稳定性、正交场不稳定性、迷宫不稳定性、指状不稳定性和热对流不稳定性等^[27])均应在碗形分子各向同性相中出现。用现有的碗形化合物^[8,9]可立即进行验证。

在碗形分子向列相中,可以期望存在类似于但又不同于上述的不稳定性和图样。在上述两种情况下,我们甚至有可能得到分形结构^[26]。

八、应用

碗形分子中介相是真正的铁电性化合物。与此相反,在棒形铁电近晶相 C^* 的分子中,极化矢量构成螺旋状,因而在宏观范围内极化矢互相抵消了。为了用这种液晶制造出一种光电装置,人们不得不使用非常薄的样品,以阻止螺旋的产生^[27],这就出现了许多复杂性。对于碗形分子中介相,厚样品也可应用,问题就比较简单了。与近晶相 C^* 一样,碗形分子中介相具有响应时间

$$\tau \sim \eta / \rho \cdot E, \quad (7)$$

其中粘滞系数 η 可比棒形分子情况大一至二个数量级。 τ 可预计在次微秒数量级内,这依然是很快的。(这里我们不是讨论碗形分子柱状相,而是碗形分子的其它相)。

应该指出,如果用碗形分子向列相液晶做一个扭曲液晶盒,除了不再出现阈值现象以外,我们仍可制得一个显示装置。此时分子随着电场连续转动(类似于本文第五节第 3 小节中讨论的 Freederiksz 转变)。

九、结论

碗形分子液晶是一种新型材料,它的物理性能非常有趣,并在应用上有很大的潜力。应该把具有强电矩的新型碗形分子合成出来,并检测其铁电性(见本文第五节中的第 1 小节)。 $n \rightarrow -n$ 对称性可能被破坏,这也应从观察织构和进行倍频效应实验着手来加以检测。

最后应该指出, 本文第六节中讨论的磁性碗形分子是一种简单化合物, 即只具有一种分子, 而铁磁向列相^[28]是双分子混合系统.

棒形分子中间相可称为“棒”相(rodic).

在第十一届国际液晶会议期间, A. G. Petrov 博士热心地让作者注意到 A. Zerzhanski 和 A. G. Petrov 的文章 [Mol. Cryst. Liq. Cryst., 89(1982), 339.], 其中讨论了“三维”分子情况. 需强调指出, 碗形分子区别于其它分子有如下两点: (1)与盘形分子比较, 具有上下不对称性; (2)如碗那样, 碗形分子在几何上包容着一些空间. “bowlie”一词亦可用“bowlous”或“bowlid”来代替.

致谢: 作者关于碗形分子液晶的想法产生于 1979 年 12 月在印度 Bangalore 举行的国际液晶会议期间. 我们衷心地感谢 S. Chandrasekhar 教授的邀请和热情款待. 我们感谢 C. Destrade 和 A. M. Levelut 使作者注意到文献[8]和文献[9], 感谢 A. M. Levelut 给作者文献[10]的预印本. H. Zimmermann 博士热心地在发表他的实验工作论文前把结果告诉我们. 通过与作者交流和讨论的方式, 我们的许多同行对本课题作出了贡献. 我们对他们全体表示感谢, 特别对 S. Chandrasekhar, S. H. Chen, P. E. Cladis, N. A. Clark, C. Destrade, A. de Vries, G. Durand, M. Green, J. A. Janik, K. M. Leung (梁觉明), A. M. Levelut, J. D. Litster, J. Malthête, M. A. Marcus, R. Ribotta, L. Y. Wang (王良御)和 H. Zimmermann 表示感谢. 此工作一部分是由纽约市立大学的 PSCUNY Research Award Program 资助.

参 考 文 献

- [1] F. Reinitzer, *Momash Chem.*, 9(1888), 421.
 [2] A. Isihara, *J. Chem. Phys.*, 19(1951), 114
 [3] P. G. de Gennes, Quoted in *Smecticliquid Crystals*, by G. W. Gray and J. W. Goodby, Leonard Hill Press,

London, (1984).

- [4] S. Chandrasekhar et al., *Pramana* 9(1977), 471
 [5] B. I. Halperin and D. R. Nelson. *Phys. Rev. Lett.*, 41(1978), 121; D. R. Nelson and B. I. Halperin. *Phys. Rev. B*, 19(1979), 2457.
 [6] 林磊, *物理*, 11(1982), 171.
 [7] Lin Lei (林磊), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 91(1983), 77.
 [8] H. Zimmermann et al., *Z. Naturforsch.*, 40a (1985), 149.
 [9] J. Malthete and A. Collet, *Nouv. J. de Chemie.*, 9 (1985), 151.
 [10] A. M. Levelut, et al., *J. Phys. (Paris)*, 47(1980), 351.
 [11] H. Zimmermann, et al., this Conference (Abstract NM-02).
 [12] R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, 22(1969), 918.
 [13] K. M. Leung (梁觉明) and Lin Lei (林磊), this Conference (Abstract M-004-TH).
 [14] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1977).
 [15] H. Zimmermann, 私人通讯.
 [16] Nguyen Huu Tinh, C. Destrade and H. Gasparoux, *Phys. Lett.*, 72A (1979), 251.
 [17] D. H. Lee and G. Grinstein, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985), 541.
 [18] G. E. Feldkamp, et al., *Phys. Lett.* 85A(1981), 359; S. Chandrasekhar et al., in *Order Fluids and Liquid Crystal*, Vol. 4, eds. J. F. Johnson and A. G. Griffin. (Plenum, New York, 1982).
 [19] C. -Q. Shu (舒昌清) and L. lin (林磊), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 112(1984), 213.
 [20] F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, 25(1958), 19.
 [21] Lin Lei (林磊), 待发表.
 [22] Lin Lei (林磊), *Commun Theor. Phys. (Beijing)*, 1 (1982), 691.
 [23] L. Lam (Lin Lei), *Z. Physik*, B27(1977), 349.
 [24] O. Lehmann, *Ann. Physik* 4(1900), 649.
 [25] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1985).
 [26] B. B. Mandelbort, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, (1982).
 [27] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, 36(1980), 899.
 [28] F. Brochard and P. G. de Gennes, *J. Phys. (Paris)*, 31(1970), 391; S. H. Chen (王淑薇) and N. M. Amer, *Phys. Rev. Lett.*, 51(1983), 2298