

液晶中一种稳定的相态 : 蓝相 *

刘建军^{1,2} 沈 曼² 杨国琛¹

(1 河北工业大学物理研究所 天津 300130)

(2 河北师范大学物理学院 石家庄 050016)

摘 要 文章描述了胆甾相液晶中蓝相的研究现状. 蓝相(BP)是液晶中具有特殊性质的一个相态,它的序参量表现出三维空间周期性. 蓝相是出现在一个狭小的温度间隔里(量级为0.1—1K)的稳定相态. 文章对已观察到的BP I、BP II、BP III(“雾”相)的性质做了简要的叙述. 对研究液晶蓝相的主要理论——Ginzburg-Landau理论(唯象理论)作了介绍,并指出了蓝相研究的实际物理意义.

关键词 液晶, 蓝相(BP), 序参量

A stable phase state of liquid crystals : the blue phase *

LIU Jian-Jun^{1,2} SHEN Man² YANG Guo-Chen¹

(1 Physics Institute, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(2 College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract An overview is given of the present status of research on the blue phase of cholesteric liquid crystals. This blue phase has unusual properties with an order parameter exhibiting three-dimensional spatial periodicity, and is a stable phase state which appears in a narrow temperature interval (of the order of 0.1—1K). We describe briefly the properties of the BP I, BP II and BP III phases ("fog state") which have been observed by many researchers. We introduce the main (phenomenological) theory of the blue phase—the Ginzburg-Landau theory, and point out its practical physical significance.

Key words liquid crystals, blue phase (BP), order parameter

1 引言

液晶最早是1888年Reinitzer在观测胆甾苯醇脂随温度的变化状态时发现的. Reinitzer曾这样描述他的发现:“在冷却融化了的化合物的过程中出现了明亮的蓝紫色现象,这种明亮蓝紫色很快消失,随之而来的是混浊现象.继续降温时,同样的彩色效应又再一次出现.不过,与此同时,样品开始结晶而彩色消失”.^[1]所以可以说,在液晶学科的发展历史上,蓝相(blue phase, BP)是最早被观察到了的.但是,蓝相其令人迷惑的物理性质困扰了研究者们近一百年,甚至蓝相作为一个平衡的热力学态而存在也曾受到过怀疑.现在,科学工作者们已经了解了蓝

相性质的一般特征,揭开了蓝相的神秘面纱.像研究其他相态的物理特性的过程一样,蓝相的实际情况比一开始对它的想象要丰富得多,而且蓝相研究比液晶本身问题的研究有更加深刻的意义.液晶通常表现为多种多样的相和相应的这些相之间的相变^[2].液晶中的蓝相,它不仅存在一个相态,而是至少存在三个相态.因此,从一般的相变物理学观点和特殊的溶解问题来看,蓝相与液晶中各个相态之间的相变比液晶中其他相态之间的相变更有趣、更丰富、更有意义.

在各向同性液体和胆甾相之间,温度在量级为

* 河北省自然科学基金(批准号:102137)资助项目;河北省教育厅自然科学基金(批准号:200104)资助项目
2002-04-09收到初稿,2002-05-14修回

0.1—1K 的范围内,我们可以在一些胆甾相液晶中观察到蓝相^[3]。众所周知,胆甾相分子主轴的取向沿着某一个轴变化,形成了一维螺旋形结构^[4]。与此不同,在蓝相中,与分子取向相联系的序参量张量表现为空间三维周期性。蓝相在光学上是各向同性的,具有选择性散射和复杂的散射偏振性质,但蓝相液晶不存在双折射现象。在显微镜的观测下,蓝相具有特殊的“薄层”结构。在某一个温度区内,只要材料出现“薄层”结构,它就有蓝相的存在^[5]。

2 蓝相的早期研究

大多数由胆甾醇形成的胆甾相在接近清亮点以下的温度时,在紫外区对圆偏振光都具有选择反射性。在与近晶相分界的相变点附近,这种选择反射的色彩可以出现在可见光的区域。一些补偿性的混合物(左旋材料和右旋材料形成的混合物)也可以出现这种可见光范围内的反射色彩^[6]。把胆甾醇酯的温度降低到清亮点以下不到 1℃ 的温度时,可以出现明亮的蓝色;再冷下去,这种蓝色的色彩就不见了。早在 1906 年 Lehmann 就注意到,这种色彩是一种光学上各向同性的变态^[7]。Lehmann 的观察后来被一些研究者证实^[8-13],1956 年 Gray 称这种中介相为蓝相^[8]。当温度降低的时候这个相更容易被观察到。

实验上已经建立了蓝相的一些性质:

- (1) 很容易使材料再过冷几摄氏度而逐渐变成经典的胆甾相结构;
- (2) 光在光谱的可见光部分是选择散射的,因此这个相出现明亮的蓝色,蓝相也由此得名;
- (3) 旋光本领具有反常色散;
- (4) 蓝相不能发生线性双折射,它是光学各向同性的(见图 1)^[11];
- (5) 螺距大于临界螺距 p_c 的胆甾相液晶不存在蓝相;
- (6) 在劈形样品中可以出现伽诺条纹^[14];
- (7) 实验观察表明,从各向同性相到蓝相的相变在热力学上类似于从各向同性相到胆甾相的相变,热容量的变化在这两种情况下有相同的量级^[13,15];
- (8) 从胆甾相到蓝相的相变(当温度升高时观察)通过一个微弱的热容量变化表现出来^[13,15];
- (9) 圆偏振光的选择反射与温度和压强都有关系^[16];

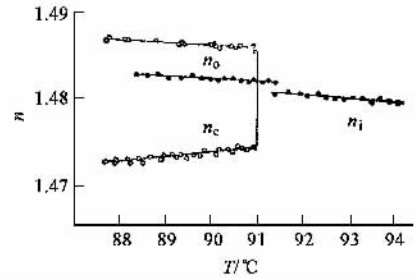


图 1 胆甾醇壬酯的折射率与温度的关系图

(○ 为升温数据;● 为降温数据; $\lambda = 589\text{nm}$, n_o 是胆甾相液晶的寻常光折射率, n_c 是胆甾相液晶的非常光折射率, n_i 是蓝相的各向同性折射率)

(10) 蓝相的反射颜色(最大反射的波长)与观测角度有关;

(11) NMR 谱(核磁共振谱)表明蓝相存在长程有序,而且蓝相的 NMR 谱既不同于各向同性相的 NMR 谱,也不同于胆甾相的 NMR 谱^[17];

(12) 从各向同性相到蓝相的相变前的波动的动力学,不同于绕过蓝相直接从各向同性相到胆甾相的情况^[18]。

这些事实都支持了 Lehmann 最初的论述^[7],蓝相是液晶的一个新的类型,而不仅仅是胆甾相的一个具体的结构^[8]。在很长的一段时间,人们把蓝相看作液晶中一个独立的相态来认识,并认为这是蓝相具有特殊的物理性质的结果(尤其是,在一个很小的温度区间蓝相是热力学稳定的)。而且,通过焓的测量,选择反射的测量,以及用布拉格散射对特征透射谱的测定,表现出 2 个甚至 3 个稳定的相态。其中 2 个温度较低的相称为 BP I 和 BP II 相,在被观察的样品中表现出立方体结构;温度较高的相称为 BP III 相(“雾”相),表现出无定形的结构(见图 2)^[19]。但是,并不是在每一种材料中都能观察到这三种相。

最初证明蓝相是一个热力学稳定的独立相态的实验是由 Armitage 和 Price 在 1975 使用差分扫描量热(DSC)的方法完成的^[13]。DSC 方法对从焦点二次曲线结构到蓝相的转变过程中相变焓的测定,以及密度变化^[20](大约 0.004%)的测定,都证实了在各向同性相和胆甾相之间存在着稳定的蓝相。这个结果,一方面证明了蓝相作为一个热力学稳定态在一个非常小的温度区间内存在;另一方面,由于观察到的一些物理量的不连续性,说明从胆甾相到蓝相的相变是一级相变(在某些情况下也可能是二级相变,BP III 到各向同性相的相变是弱一级相变),由于

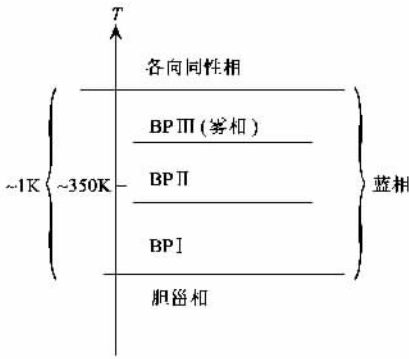


图2 胆甾相与各向同性相之间的蓝相与温度的粗略关系 (~1K 是指蓝相存在于胆甾相与各向同性相之间约 1K 的温度范围)

阶跃非常小,所以相邻相态的结构不一定有很大的变化。

20 世纪 70 年代初到 80 年代, Bergmann, Stegemeyer, Finn 和 Cladis 等人^[21, 22]对蓝相与螺距的关系进行了实验研究. 他们发现, 蓝相仅仅在短螺距的系统中出现, 一般螺距小于 500nm. 他们揭示出胆甾相的螺距与温度间隔的宽度和观察到的蓝相数目的关系. 蓝相最初在螺距小于某个有限值(对每一种化合物或混合物的组分有唯一的值)的时候被观察到. 当螺距减小时, 蓝相存在的温度间隔变得更宽. 此外, 在螺距的临界值(阈值)附近蓝相存在一个狭窄的温度范围, 并且只能观察到蓝相的一种形式, 而当化合物或混合物的螺距越短时, 蓝相存在的温度间隔越宽, 所能观察到的蓝相的相态数目越多(直到 3 个, 见图 3).

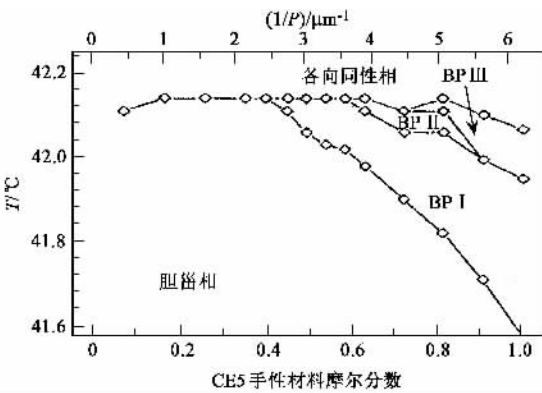


图3 蓝相与螺距的倒数和温度的关系图

Stegemeyer 和 Bergmann 等人^[23]研究了蓝相中光的选择反射现象, 并且指出它非常类似于在胆甾相中的选择反射. 这就表明蓝相和胆甾相的局部结构是相似的. 像在胆甾相中一样, 当光垂直入射时, 只有对特殊的圆偏振光发生频率选择反射. 选择反

射的波长比 45°角入射时要更短. 当温度降低时, 在蓝相存在的整个温区内选择反射光的波长将增加, 在某个温度下, 当蓝相在不同形式间发生相变时, 选择反射的波长有一个阶跃. 同时观察到, 在蓝相中的选择散射不同于在胆甾相中的选择散射, 并不是所有的蓝相都是蓝色的, 它的颜色由布拉格散射决定.

Brazovskii 等人^[24]的理论工作极大地刺激了蓝相的实验和理论研究. 他们利用和发展了 Landau 的相变理论体系, 对蓝相的物理性质做了普遍的预言. Meiboom 和 Sammon^[25], Johnson, Flack, Crooker 和 Svoboda^[26]用光学的方法说明了蓝相的结构和序参量(它的空间群)的对称性. 现在研究者们普遍认为, BP I 有 O^8 群的对称性, BP II 有 O^2 群的对称性^[27].

Nicastro 和 Keyes^[28]对 n - alkanolates ($n \leq 18$) 的一系列胆甾相液晶中的蓝相做了大量的光学研究. 在很多化合物中他们观察到了蓝相的两种形式: 温度较低的 BP I 相和温度较高的 BP II 相. 非常有趣的是他们观察到了蓝相存在光学各向异性(尽管它非常小 $\Delta n \approx 0.004$).

Kizel 和 Prokhorov 从圆偏振二向色性谱对蓝相的结构参数做了定量的确定^[29]. Demikhov 和 Dolganov 在蓝相相变点观察到光的偏振平面的旋转和温度关系的跳变^[30].

研究发现, 蓝相对于压力是非常敏感的^[16]. 当压力增大或温度降低时, 蓝相的光学特性的改变方式完全类似. 对于胆甾相液晶, 当压力只改变几巴 ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) 的时候(压力是 100bar 的量级), 选择反射出现少许的变化. 蓝相存在于宽度为 10bar 量级的范围. 此外, 压力增加时比压力降低时观察到蓝相的范围要宽. 在蓝相存在的温度范围内, 观察到中介相的粘度有反常的增加. 由于蓝相存在三维空间周期性, Clark^[31]和 Cladis^[32]等人从实验上发现了蓝相存在弹性剪切模量.

概括实验研究的结果, 随着温度的增加, 在胆甾相和各向同性相之间狭窄的温区内已经观察到了 BP I, BP II, BP III 三个相态. 温度较低的 BP I 和 BP II 表现出三维空间周期性序参量场, 他们形成简单立方晶格和体心立方晶格结构, 属于 O 类或 T 类的空间群. 而温度最高的 BP III 被认为是雾相, 对于它的结构还不清楚. 在蓝相存在和各子相间发生相变的温度区域, 物质的许多特性会受到外部微扰的影响而发生改变, 可能最突出的是表现在光学特性上, 因此, 光学研究已经成为研究蓝相最有效的方法, 而

且已经为蓝相这个奇异而神秘的液晶相提供了大量的信息.

3 蓝相的理论模型

关于蓝相的理论研究,一般都是以 Ginzburg - Landau 的唯象理论为基础,研究蓝相的结构及其相变^[33,34].

3.1 介电张量和序参量

前面已经提到,蓝相存在于各向同性相与胆甾相之间的很小温度区间.因此很自然地认为蓝相在结构上类似于胆甾相,也就是说,蓝相分子重心是随机分布的,但分子有某个优先取向.在蓝相中适当地选择序参数,构成一个无迹的二阶张量 $\hat{Q}(\mathbf{r})$,来描述每一个分子优先取向的程度.当序参量是单轴张量时,可以依据指向矢 \mathbf{n} (分子优先取向方向的单位矢量)来表示:

$$Q_{ij} = s(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}), \quad (1)$$

其中 $s = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$,尖括号表示对所有分子取向的平均值, θ 是指向矢与分子长轴的夹角,标量 s 可以定量地描述分子取向的程度,所以也经常把它称作序参量.

张量 \hat{Q} 在蓝相中一般是双轴的,并且在到各向同性相的相变点附近时 \hat{Q} 的双轴性最大,具有 ξ/p 量级(ξ 是相变点的关联长度, p 是螺旋线的螺距).下面的讨论认为张量 \hat{Q} 是双轴的.

由于蓝相的介电张量 $\hat{\epsilon}^d(\mathbf{r})$ 是局部各向异性的,所以分子优先取向可以由电介质的性质表现出来.如果把各向异性无迹的部分 $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ 从 $\hat{\epsilon}^d(\mathbf{r})$ 中分离出来,即

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^d - \frac{1}{3} Tl(\hat{\epsilon}^d) \delta_{ij}. \quad (2)$$

那么这样定义的序参量是对称的[因为 $\hat{\epsilon}^d(\mathbf{r})$ 是对称的]、无迹的[这是(2)式的直接结果]二阶张量.

3.2 Ginzburg - Landau 理论

Landau 理论的基础是选择一个序参量,它在各向同性相为零. Landau 理论首先假设自由能为序参量张量 $\hat{\epsilon}^d(\mathbf{r})$ 和其导数的函数,形式上可表示为

$$F = F_0 + F_2\{\hat{\epsilon}\} + F_3\{\hat{\epsilon}\} + F_4\{\hat{\epsilon}\}, \quad (3)$$

式中 F_0 不依赖于序参量张量 $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$, F_2, F_3 和 F_4 分别包含 $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ 的二次、三次和四次项:

$$F_2 = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[a Tl(\hat{\epsilon}^2) + c_l \left(\frac{\partial \epsilon_{jk}}{\partial x_i} \right)^2 + \right.$$

$$\left. c_2 \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial x_i} \right) \mathcal{D} - d e_{ijk} \epsilon_{il} \left(\frac{\partial \epsilon_{jl}}{\partial x_i} \right) \right], \quad (4)$$

$$F_3 = - \xi \int d\mathbf{r} Tl(\hat{\epsilon}^3), \quad (5)$$

$$F_4 = \gamma \int d\mathbf{r} [Tl(\hat{\epsilon}^2)]^2, \quad (6)$$

其中假定 c_1, c_2, d, ξ, γ 为与温度无关的参数.

3.3 满足 O^2, O^8 对称性的序参量张量形式

实验指出,蓝相的对称性可用立方空间群描述,对称性首先反映在序参量张量上,可通过序参量张量 $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ 的对称性表现出来.利用所有立方空间群存在沿立方体对角线的一个三重旋转轴这个普遍特性,得出 $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ 应具有的形式为

$$\hat{\epsilon}(x, y, z) = \begin{pmatrix} f_1(x, y, z) & f_2(z, x, y) & f_2(y, z, x) \\ f_2(z, x, y) & f_1(y, z, x) & f_2(x, y, z) \\ f_2(y, z, x) & f_2(x, y, z) & f_1(z, x, y) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

其中 $f_1(\mathbf{r}), f_2(\mathbf{r})$ 为 x, y, z 的周期函数.对于 O^2 群,

$$\begin{aligned} f_1(x, y, z) &= \epsilon(100, 2) \chi(c_z - c_y) + \epsilon(110, 2) \\ &\quad \cdot [2c_y c_z - c_x(c_y + c_z)], \\ f_2(x, y, z) &= -\epsilon(100, 2) s_x + \epsilon(110, 2) \\ &\quad \cdot [\sqrt{2} s_x(c_y - c_z) - s_y s_z]; \end{aligned} \quad (8)$$

对于 O^8 群,

$$\begin{aligned} f_1(x, y, z) &= \epsilon(110, 2) \chi(2s_y c_z - s_x c_y - s_z c_x) \\ &\quad + \epsilon(200, 2) \chi(c_{2z} c_{2y}) \\ &\quad + \frac{2}{3} \epsilon(211, 2) [2\sqrt{6}(c_{2z} s_x c_y - c_{2y} s_z c_x) \\ &\quad - 2s_{2x} c_y s_z + s_{2y} c_z s_x + s_{2z} d_x s_y], \\ f_2(x, y, z) &= \epsilon(110, 2) [s_z c_y - \sqrt{2}(c_x c_y + s_x s_z)] \\ &\quad - \epsilon(200, 2) s_{2x} + \\ &\quad \frac{2}{3} \epsilon(211, 2) [\sqrt{6}(s_{2z} s_x s_y + s_{2y} c_z c_x) \\ &\quad - 5s_{2x} s_y c_z - 2c_{2z} c_x c_y + 2c_{2y} s_z s_x] \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $\epsilon(100, 2), \epsilon(110, 2), \epsilon(200, 2), \epsilon(211, 2)$ 都是系数, $c_x = \cos qx, s_x = \sin qx, q$ 是与螺距有关的参数.

把(8)和(9)式代入(7)式,可分别得到 BP II 和 BP I 的序参量张量,由此可得相应子相的自由能 F .在温度一定的情况下,由自由能最小可以确定蓝相的性质和系统的结构.通过计算,在低阶谐函数近似下,可得到相图.

4 蓝相研究的展望

通过对液晶和蓝相一百多年的研究,我们已经

对液晶中蓝相的基本性质有了较深刻的理解. 一些科学工作者已经对 BP III 的某些性质进行了讨论和研究^[35—38], 例如 BP III 到各向同性相之间临界点的性质、理论、相图等问题.

目前, 对蓝相的理论研究主要是用唯象的方法, 而用分子场理论的统计方法研究蓝相的还很少(利用分子场理论研究向列相和胆甾相, 已经证明是正确的^[39]). 所以, 能否利用统计理论来解决蓝相的一些问题成为目前的研究课题.

对于 BP III 的结构和特性等问题, 还未能给出很好的解释. 但是我们相信, 随着科学技术的飞速发展, 这些问题在不久的将来一定会得到解决.

参 考 文 献

- [1] 谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社, 1998, 580—585
[Xie Y Z. The Physics of Liquid Crystals. Beijing: Sciences Press, 1998, 580—585(in Chinese)]
- [2] Gennes P G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1974
- [3] Balyakov V A, Dmitrienko V E. Usp. Fiz. Nank., 1985, 146 365
- [4] Chandrasekar S. Liquid Crystals. New York: Cambridge Univ. Press, 1977
- [5] Coates D, Gray G W. Phys. Lett., 1973, A 45 115
- [6] Stegemeyer H. VDI-Berichte, 1973, 198 29
- [7] Lehmann O. Z. Phys. Chem., 1906, 56 750
- [8] Gray G W. J. Chem. Soc., 1956, 3733
- [9] Arnold H, Roediger P. Z. Phys. Chem., 1968, 283 239
- [10] Saupe A. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1969, 7 59
- [11] Jabarin S A, Staia R S. J. Phys. Chem., 1973, 77 399
- [12] Coates D, Harrison K I, Gray G W. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1973, 22 99
- [13] Armitage D, Price F P. J. Phys. (Paris), 1975, 36 133
- [14] Kuczynski W, Stegemeyer H. Naturwiss, 1980, 67 310
- [15] Bergmann K, Stegemeyer H. Z. Naturforsch, 1979, A 34 251
- [16] Pollman P, Scherer G. High Temp. High Pressure, 1980, 12: 103
- [17] Collings P J, MoColl J R. J. Chem. Phys., 1978, 69 3371
- [18] Mahler D S, Keyes P H, Daniels W B. Phys. Rev. Lett., 1976, 36 491
- [19] Wright D C, Mermin N D. Reviews of Modern Physics, 1989, 61 385
- [20] Armitage D, Price F P. J. Appl. Phys., 1976, 47 2753
- [21] Marcus M, Goodby J W. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 1982, 72 297
- [22] Finn P L, Cladis P E. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, 84: 159
- [23] Bergmann K, Stegemeyer H, Bunsenges B. Phys. Chem., 1978, 82 1309
- [24] Brazovskii S A, Filiev V M. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1978, 75: 1140
- [25] Meiboom S, Sammon M. Phys. Rev. Lett., 1980, 44 382; Phys. Rev. A, 1981, 24 468
- [26] Flack J H, Crooker P P, Svoboda R C. Phys. Rev. A, 1982, 26 723
- [27] Yang D K, Crooker P P. Phys. Rev. A, 1987, 35 4419
- [28] Nicastro A J, Keyes P H. Phys. Rev. A, 1983, 27 431
- [29] Kizel V A, Prokhorov V V. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1983, 38 283
- [30] Demikhov E I, Dolganov V K. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1983, 38 368
- [31] Clark N A, Vohra S T, Handschy M A. Phys. Rev. Lett., 1984, 52 57
- [32] Cladis P E, Pieranski P, Joanicot M. Phys. Rev. Lett., 1984, 52 542
- [33] Grebel H, Hornreich R M, Shtrkman S. Phys. Rev. A, 1983, 28 1114
- [34] Longa L, Fink W, Trebin H R. Phys. Rev. E, 1994, 50: 3841
- [35] Hua Zhong, Rolfe G Petschek. Phys. Rev. E, 1995, 52 847
- [36] Lubensky T C, Holher Stark. Phys. Rev. E, 1996, 53 714
- [37] Anisimov M A, Agayan V A, Collings P J. Phys. Rev. E, 1998, 57 582
- [38] Jamee P, Pitsi G, Li M-H *et al.* Phys. Rev. E, 2000, 62 3687
- [39] Luckhurst G R, Gray G W. The Molecular Physics of Liquid Crystals. London: Academic Press Inc., 1979

封 面 说 明

THz 波可以穿透很多介电材料, 在 X 射线成像对比度不够、而可见和红外光不能透过的场合, THz 成像是一种有效的替代方法. 其重要特点是, 应用目前可以得到的宽带 THz 源及测量技术, 可以选择特定频率处的 THz 波振幅或相位作为成像参数, 以获得最优的成像效果. 图中显示了利用 THz 成像技术获得的各国纸币上的水印标记.

(中国科学院物理研究所 汪力)