

蓝雾之谜

(中国科学院物理研究所 杜光乐、叶方富 编译自 O. Henrich, D. Marenduzzo. *Physics World*, 2017, (4):25)

为什么某些液体在降温时会变成蓝色已经困扰了科学家一个多世纪。正如 Olive Henrich 和 Davide Marenduzzo 所解释，解决这一“蓝雾”的谜团被证明是一项智力上的杰作，可能导致新型显示器件的产生。

十九世纪初，奥地利植物学家 Friedrich Reinitzer 在他布拉格的实验室里研究苯甲酸胆固醇脂 ($C_{34}H_{50}O_2$) 时，发现了一种奇异的现象。这种物质在室温下是固体，被加热到 $145.5\text{ }^\circ\text{C}$ 时，熔化为混浊的液体，当继续加热到 $178.5\text{ }^\circ\text{C}$ 时，它变得完全透明。更令人费解的是，当透明液体被冷却时，它并没有如预

期那样变回到混浊液体，而是变成了蓝色，接着变成紫色。困惑之下，Reinitzer 写信给亚琛的德国物理学家 Otto Lehmann，看他能否确认和解释这些奇异的现象。借助先进的显微镜，Lehmann 推断 Reinitzer 观察到的混浊液体是一种新的物质形态：它像液体一样可以流动，但又像固体一样含有微小的晶体。Lehmann 将其命名为液晶，这一词汇一直沿用至今。我们现在知道液晶有几种不同的类型，其中最简单的是由棒状分子平行排列构成的。这些向列型液晶被无数的电脑及智能手机的显示屏所使用，支撑了数十亿美元的显示产业。

二十世纪二十年代法国的晶体学家 Georges Friedel 发现 Reinitzer 观察到的混浊液体是一种胆甾相液晶，其中的棒状苯甲酸胆固醇脂分子呈层状排列。虽然这些棒状分子可以在三维空间自由移动，但是它们总是有特定的取向轴，从一层到下一层，这些轴的指向存有小角度的扭转。至于蓝色液体，人们发现存在三种蓝相——相 I、相 II 和相 III，每种都有其特定的微观结构。虽然 Reinitzer 早在十九世纪初就

看到这些蓝相，但是直到二十世纪八十年代研究人员才最终确定出蓝相 I 和蓝相 II 复杂的分子结构。以色列 Shmuel Shtrikman 的团队和美国 James Sethna 的团队在这方面做出了重要贡献。被称为“蓝雾”的蓝相 III 的性质则一直困扰着科学家。

关键概念

拓扑缺陷是理解蓝色液晶相的关键概念。在液晶中，大多数分子局域取向一致，但在有些区域，分子的局域指向是无法定义的，分子取向杂乱无章，这些区域被称为拓扑缺陷。常见的拓扑缺陷结构有刺猬状、涡旋状、垄田状和指纹三角等(图 1(a)–(d))。

要理解蓝相，还需要另一关键概念——手性(物体与其镜像的不一致性)。只有手性液晶分子才能形成蓝相。与标准胆甾相液晶中手性分子取向沿单一轴的扭转不同，蓝相中的扭转可以沿多个不同的方向。比如，在图 1(e)所示的双扭转圆柱体的二维示意图中，分子沿着两个不同的方向发生扭转。

平行排列的双扭转圆柱体不能很好地拼接在一起。这些圆柱体之间存有缺陷，通常是指纹三角缺陷。如图 1(e)所示的具有均匀二维截面的双扭转圆柱体的排列结构，可以用来帮助解释蓝相的起源，但实际上只有当外加的电场或者磁场足够强时，这种结构才能形成。在

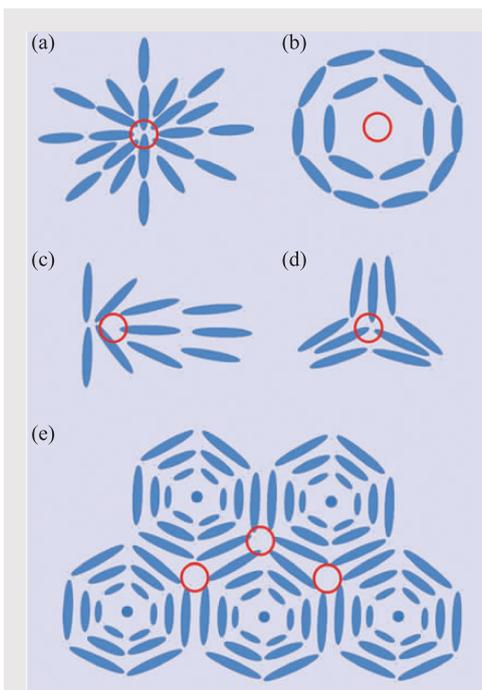


图 1 缺陷提高了液晶的能量，是不利的因素，却是蓝相形成的关键。由棒状分子组成的向列相液晶可形成的缺陷模式有刺猬状(a)、涡旋状(b)、垄田状(c)和指纹三角状(d)等，相应的缺陷位置见红色圆圈标注。(e)显示的是轴线垂直于纸面的双扭转圆柱体的平行排列模式，圆柱接触处存在指纹三角缺陷。而在蓝相中，圆柱体通常排成三维结构

一般的情况下，蓝相I和蓝相II中的圆柱体会排列成三维结构。蓝相I具有简单立方晶格结构，蓝相II则是面心立方晶格结构。这些晶格的元胞尺寸和可见光的波长相仿，产生的干涉和衍射模式使得这种材料具有丰富多彩的颜色。

在三维空间中画出所有分子的取向会显得过于杂乱，在蓝相的结构示意图中通常只画圆柱体的排列结构或缺陷的结构。后一种选择在视觉上的效果更好：缺陷连接在一起形成向错线。在蓝相I中，向错线之间彼此错开（图2(a)）；而在蓝相II中，向错线汇并成四叉的结点（图2(b)）。这些结点对应的是复杂的缺陷；理论上预言它们是蓝相II网络中最弱的点，当有外加的流或电场时会首先断裂。

揭开迷雾

到二十世纪八十年代末时，人们对蓝相I和II已经有了很好的理解，而对蓝相III却不是。对蓝相III研究的进展得益于计算机模拟平行算法的发展。事实上，图2(a)和(b)中的向错线网络来自于对蓝相I和蓝相II的大型模拟的结果。在过去的十年中，计算机模拟揭示了蓝相III的一个可能结构。当双扭转圆柱体的种子被置入各向同性背景中时，它们将生长成如图2(c)所示的无定形网络。这种无定形网络之所以被认为是蓝雾的可能结构，是因为它是从一个物理上合理的初态自发地形成的，并且出现在实验上经常观测到蓝相III的相图区域。

这种无定形网络有一些其他特征进一步加强了它和蓝雾的对应关系。首先，模拟显示它非常稳定，即使在毫秒的时间尺度上也几乎没有发生重排。其次，它的自由能比其他立方晶格蓝相都要低，事实

上，比人们提出的其他各种规则结构都要低。鉴于窗户用的玻璃作为典型的无定形材料是亚稳的，这种结构的稳定性和低自由能让人非常惊讶。蓝相III可能是热力学稳定的玻璃态材料的稀有例子。这种无定形网络的另一个吸引人的特点是，在电场中它会像蓝相III一样变得有序，成为如图2(d)所示的更加规则的网络。

实验验证

虽然能从模拟上预言蓝雾是无定形的缺陷网络

是一个很大的突破，但是研究人员真正需要的是实验上的验证。考虑到这些缺陷只有10 nm厚而光学显微镜的分辨率约为200 nm，直接观察向错线看起来似乎是一件不可能的事情。幸运的是，实验学家有他们的锦囊妙计：通过在蓝相中均匀地混入长链高分子，他们可以把向错线网络覆盖起来。这是因为缺陷是液晶体系中的高能耗部分，由高分子替代缺陷能极大降低体系的总能量。这种方法同时让人们可以在温差为60℃（而不是1℃）的范围内去研究三种蓝相。美国肯特州立大学Liang-Chy Chien小组发现，如果能够把经高分子稳定的蓝相III体系中的液晶清洗掉的话，他们将得到保留原先向错线结构记忆的高分子网络。之后可以用扫描电子显微镜来观察这一网络，从而看到缺陷。实验得到的图像和模拟的结果定性上一致，证实了蓝雾是无定形的向错线网络。

同时，这种利用高分子网络骨架的实验技术也拓宽了蓝相结构的应用前景。如果人们在清洗掉蓝相

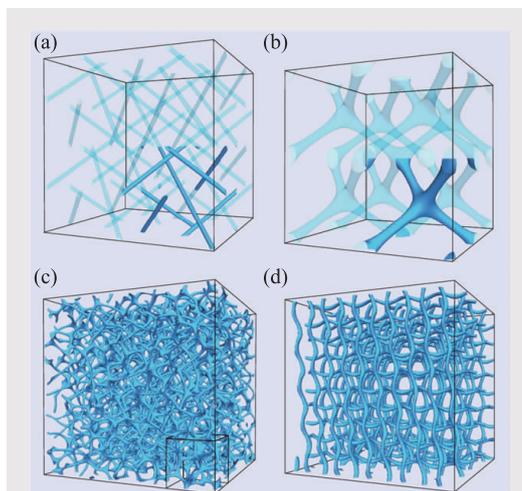


图2 缺陷网络的模拟 (a)蓝相I；(b)蓝相II；(c)蓝相III的候选结构，其中小立方体区域与蓝相I和蓝相II中标示的元胞的尺寸相仿；(d)在电场中呈有序结构的蓝相III

液晶后重新把非手性液晶注入到骨架中，将得到类似蓝雾的样品。这种通过印记技术得到的液晶体系可以在很大的温度范围内保持蓝雾结构。液晶主要应用于显示技术中，这是因为它们能够在不同的相之间切换从而达到透过或者阻挡光线的目的。当对通过印记得到的液晶体系施加电场时，体系中的分子沿电场方向排列，使光线通过；不加电场，分子沿网络骨架排列，光线不能通过。两态之间的切换只需要几毫秒，比基于简单向列相的常规液晶设备快。所以基于蓝相III的显示技术可能很快会被应用到未来的器件中。

蓝雾的谜团故事结束了吗？至少部分上是的——Chien及其合作者的工作已充分表明蓝雾是无定形的向错线网络结构。但是，还有一些待解的问题。我们能利用高分子网络骨架观察蓝雾在电场中结构的演变并和模拟的预测作对比吗？更根本的是，实验能否揭示无定形蓝雾网络的产生机理？所以，蓝雾的故事还没有完全结束。