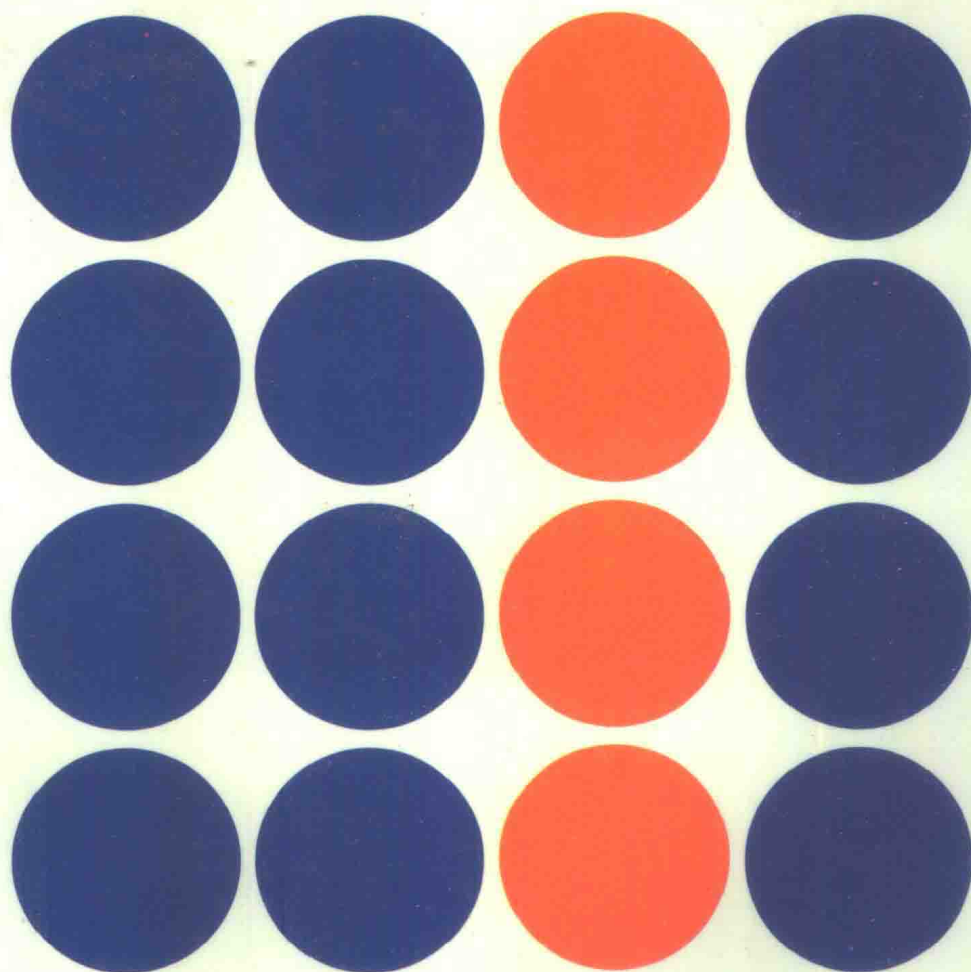


高分子科学丛书

液晶高分子

周其凤 王新久 著



科学出版社

北京)

2

高分子科学丛书

液 晶 高 分 子

周其凤 王新久 著

科学出版社

1999

内 容 简 介

液晶高分子是在液晶科学和高分子科学两个较新学科得到很大发展的基础上,从本世纪70年代迅速发展起来的,并得到学术界和工业界同时关注与重视。液晶高分子或者具有超过其它结构材料的力学性能,或可提供其它材料所不能比拟的其它物理性能。因此,短短十几年间已成功地实现了几大类液晶高分子产品的工业化,并获得巨额利润。另外,研究物质液晶态对于了解物质的结构以及与此相应的结构与性能的关系,从而使材料体现并充分发挥有用的特性也是至关重要的。

本书在介绍液晶高分子基本概念和基本理论的基础上,重点讨论液晶高分子的结构与性能的关系,并分别对作为结构材料和功能材料的液晶高分子进行讨论,还重点讨论高分子液晶态的表征与研究方法。本书既是本学科的理论概括,又是作者实际工作的经验总结。

本书对高分子科学、材料科学、液晶科学、晶体学等领域工作和学习的广大科学工作者、工程技术人员、大专院校教师、高年级学生、研究生有参考价值。

高分子科学丛书

液 晶 高 分 子

周其凤 王新久 著

责任编辑 杨淑兰

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

新蕾印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

*

1994年5月第一版 开本:787×1092 1/16

1999年5月第二次印刷 印张:17 3/4

印数:1 201—3 200 字数:399 000

ISBN 7-03-004278-6/O·740

定价:36.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(北燕))

液晶高分子是一片科学的沃土，
值得精心耕耘。

——摘自：美国国家材料顾问委员会研究报告
“Liquid Crystal Polymers” (1990)

《高分子科学丛书》编委会

主 编

冯 新 德

副 主 编

黄 葆 同 林 尚 安

编 委

于同隐 丘坤元 江 明 何炳林

杨士林 沈之荃 沈家骢 钱人元

钱宝钧 徐 僊 黄维垣

前 言

液晶高分子是在一定条件下能以液晶相态存在的高分子。与其它高分子相比,它有液晶相所特有的分子取向序和位置序;与其它液晶化合物相比,它又有高分子量和高分子化合物的特性。高分子量和液晶相序的有机结合赋予了液晶高分子以鲜明的个性和特色。比方说,它可以是强度和模量最高的高分子,因此被用于制造防弹衣、缆绳乃至航空航天器的大型结构部件;它可以是热膨胀系数最小的高分子,因此适于光纤的被覆;它可以是微波吸收系数最小的耐热性高分子,因此特别适合于制造微波炉具;它还可以是最具铁电性或反铁电性的高分子,因此可望在信息技术领域一显身手,等等。作为一类全新的高性能材料,液晶高分子在现代高科技领域的前景,如旭日东升,前途无量。有人说,只有人的想象力才可以限制液晶高分子以及液晶高分子科学技术领域的范畴和发展前景,确是很有见地的。即使仅从高分子科学的角度看问题,其地位也日显重要。液晶高分子的设计要求新的分子工程理论的指导,从而促进了高分子分子工程理论的发展;液晶高分子的合成要求适于其特点的化学反应,从而又促进了高分子化学的发展。从高分子凝聚态物理的角度看,液晶高分子的液晶态更是丰富多彩,奥妙无穷。高分子液晶态将高分子的非晶态和晶态,稀溶液和浓溶液以及高分子本体有机地关联在一起,使人们有可能对高分子凝聚态物理作出更加全面、更加深入的了解。高分子液晶与生命物质的联系也引起了人们的关注。关于液晶高分子诱人的个性和特色,还有许多,不能赘述。因此,尽管它那么年轻(从1977年美国召开第一次高分子液晶态学术会议至今不过20年,即使从1950年首次发现合成高分子多肽溶液的液晶态至今也不过40余年),液晶高分子的成就却早已使世人瞩目,其发展速度是许多重要科技领域都不能比拟的,其影响力目前已远远超出高分子科学或化学科学与材料科学的范畴,而正向生命科学、信息科学、环境科学蔓延渗透,并将波及其它科技领域。

我国的液晶高分子研究,是在钱元教授的领导下从70年代初开始的,现在研究队伍已有相当规模并取得显著成绩,某些方面的成就具有世界先进水平。1987年由钱先生主持召开的我国第一次高分子液晶态学术会议,标志着我国液晶高分子的研究已进入成熟期,步入了一个新的发展阶段。此后我国又分别在1989年和1991年召开了第二次和第三次全国高分子液晶态学术会议。IUPAC国际液晶高分子会议也将于1994年9月在我国首都北京召开,我国液晶高分子学界从此将全面进入国际舞台。更可喜的是,一些高校和研究院所已开设液晶高分子课程,培养新军,事业后继有人。

本书的写作正是在上述背景下酝酿而成的。作者是在从事液晶高分子的研究实践中伴随着我国液晶高分子事业的发展而逐渐成长起来的,深知其中的喜悦和酸甜苦辣,愿将自己的学习心得和对这一年轻学科的理解编纂成册,或作教材,或供参考,以期对同人和后来者有所帮助;也希望借此向曾经引导我们进入这样一个美妙科学领域的老师们——特别是冯新德教授和钱元教授这两位我国高分子学界德高望重的老前辈——表示衷心的感谢。

全书分六章。第一章物质的液晶态与液晶高分子，主要介绍物质的液晶态及其基本概念，并对液晶态的多形性和连续体理论(形变与缺陷问题)进行了较详细的介绍，以使读者对其概貌有所了解。第二章液晶高分子理论，重点介绍向列相液晶高分子理论。液晶高分子链有些刚性很强，更多的则属半柔性。本章首先介绍刚性棒状液晶高分子的理论，然后讨论由刚性棒状链节组成的自由连接链和弹性连接链。当弹性连接链的链节小于某一特征长度时，液晶高分子可以表示为蠕虫状链。本章第四节分析了蠕虫状链液晶高分子的有序性和各向异性构象。第五节讨论刚柔相嵌液晶高分子模型。第六节进一步介绍了侧链型液晶高分子的 W-W 理论。此外，液晶高分子可以交联形成网络而不失去液晶性，并且具有与普通高分子网络颇不相同的物理性质(第七节)。读者通过本章可以感受到液晶高分子理论发展的龙脉和现状，并学习从不同的视角观察和处理液晶高分子这样一个复杂体系思想和数学物理方法。理论的数学处理尽可能简洁明了，读者即使只窥其龙脉，了解其结论，也会有所收获。本章同时又是液晶高分子分子工程的理论基础，阅读本章对于了解以下各章的内容将有所帮助。第三章高分子液晶态的表征与研究，集中介绍了利用偏光显微镜、热分析、X 射线衍射以及其它一些方法对高分子液晶态进行表征与研究的原理与实践。本章附有较多的图片，并对实际工作中可能遇到的难点进行了分析。第四章液晶高分子的分子工程，首先对分子设计的要素如液晶基元的结构进行了讨论。分子量问题是包括液晶高分子在内的任何高分子的首要问题，没有足够大的分子量便没有大分子效应和高分子特性。本章第二节讨论了分子量问题在液晶高分子体系中的特殊意义。此外，除分节讨论了主链型和侧链型液晶高分子外，本章还对一些新颖的分子设计思想和实践以及不含刚性液晶基元的液晶高分子进行了介绍。第五、六两章着重从液晶高分子的特性和应用的角度进行讨论。第五章主要讨论力学性能与用作纤维和结构材料的液晶高分子；第六章则重点展示了包括铁电性、反铁电性、光学非线性乃至生物性在内的功能性液晶高分子的分子结构、物理性质和应用前景。

本书内容的选材来自作者看到的各种国内外文献资料和作者本人的研究成果，为此特向这些文献资料的作者表示感谢。本书得到中国科学院科学出版基金的资助，冯新德教授和王良御教授的推荐以及编辑同志的信任、支持和帮助，宛新华和张东同志曾给予很多帮助。我们愿借此机会对所有信任、支持和帮助过我们的同志们表示深切的谢意。

最后还要感谢我们的家人，她们的理解和支持是我们顺利写作的重要保证。

由于作者的学识以及液晶高分子学科本身所处发展阶段限制，本书在内容和行文方面都难免有不妥之处，尚祈读者不吝指正。

周其凤 王新久

1994 年 2 月于北京海淀

目 录

前言	i
第一章 物质的液晶态和液晶高分子	1
1.1 物质的基本三态和液晶态	1
1.2 液晶的外观和光散射	2
1.3 液晶的化学结构	3
1.4 液晶的多形性	4
1.4.1 完全没有平移有序——向列相	5
1.4.2 一维平移有序(层状液晶)——近晶 A 相和近晶 C 相	6
1.4.3 层内二维有序、层间一维有序但关联弱——六方相	6
1.4.4 三维有序但比晶体的相关性差	7
1.4.5 手征性液晶	7
1.4.6 立方相	8
1.4.7 盘状液晶相	9
1.4.8 溶致液晶	10
1.4.9 感应液晶相	11
1.5 液晶相连续体理论	11
1.5.1 有序参数	11
1.5.2 液晶的形变	12
1.5.3 Frederiks 转变	13
1.5.4 液晶中的向错	15
参考文献	19
第二章 液晶高分子理论	20
2.1 Onsager 理论——刚棒状液晶高分子理论之一	20
2.2 Flory 理论——刚棒状液晶高分子理论之二	27
2.2.1 刚性棒状粒子和溶剂分子组成的二元体系的配分函数	27
2.2.2 刚性粒子的尺寸参数与液晶相的产生	29
2.2.3 两相平衡	31
2.2.4 分子间“软”相互作用的影响	33
2.2.5 半刚性链	34
2.2.6 Flory 理论的讨论	35
2.2.7 Onsager 理论和 Flory 理论与实验的比较	36
2.3 Maier-Saupe 平均场方法与液晶高分子	38
2.3.1 小分子液晶的 Maier-Saupe 理论	38
2.3.2 自由连接链	40
2.3.3 弹性连接链	41
2.3.4 分立链节模型与连续链模型	44

2.4 液晶高分子的蠕虫状链模型	45
2.4.1 路径积分方法与椭圆波动方程	45
2.4.2 各向异性构象	46
2.4.3 有序参数	47
2.4.4 相变温度与链长(聚合度或分子量)的关系	48
2.4.5 相变熵	48
2.5 刚柔相嵌液晶高分子模型	49
2.6 侧链型液晶高分子的 Wang-Warner 理论	50
2.6.1 有序参数和相变	53
2.6.2 构象	55
2.7 液晶高分子网络	56
2.7.1 N-1 相变温度	58
2.7.2 应力与应变	59
参考文献	61
第三章 高分子液晶态的表征与研究	63
3.1 偏光显微镜方法	65
3.1.1 用偏光显微镜表征液晶态的光学基础	66
3.1.2 用直光系统研究液晶态	68
3.1.3 用锥光系统研究液晶态	73
3.1.4 高分子液晶的织构	74
3.2 DTA/DSC 方法	88
3.3 X 射线衍射方法表征高分子液晶态	96
3.3.1 X 射线衍射方法原理	97
3.3.2 高分子液晶的 X 射线衍射	104
3.4 其它表征方法	109
3.4.1 混溶实验	109
3.4.2 红外光谱法	110
3.4.3 NMR 方法	111
3.4.4 小角中子散射方法	117
参考文献	119
第四章 液晶高分子的分子工程	121
4.1 小分子液晶化合物、液晶基元和液晶高分子的基本构造	125
4.2 分子量与分子量分布	132
4.3 主链型液晶高分子	137
4.4 尾接型(竖挂型)侧链液晶高分子	145
4.5 腰接型(横挂型)侧链液晶高分子	155
4.6 不含刚性液晶基元的液晶高分子	161
4.7 结语	165
参考文献	165
第五章 用作纤维和结构材料的液晶高分子	168
5.1 高分子材料的力学性能与液晶高分子	169

5.2 芳族聚酰胺液晶高分子	174
5.3 聚芳杂环液晶高分子	183
5.4 芳族聚酯液晶高分子	188
5.5 液晶高分子复合材料	200
参考文献.....	211
第六章 高分子液晶的物理性质和功能性液晶高分子	214
6.1 高分子液晶的弹性性质	214
6.2 高分子液晶的粘滞性与流变性	224
6.3 胆甾相液晶高分子	230
6.3.1 小分子胆甾相液晶的光学性质	230
6.3.2 溶致胆甾相液晶高分子	233
6.3.3 热致胆甾相液晶高分子	238
6.4 光学非线性液晶高分子	240
6.5 铁电性和反铁电性液晶高分子	247
6.6 液晶高分子在光存贮方面的应用	254
6.6.1 向列相液晶高分子	254
6.6.2 近晶相液晶高分子	255
6.6.3 胆甾相液晶高分子	255
6.6.4 光致同分异构效应	256
6.7 光导液晶高分子	256
6.7.1 光导高分子-液晶空间光调制器	258
6.8 生物性液晶高分子和液晶高分子膜	261
6.8.1 生物性液晶高分子	261
6.8.2 功能性液晶高分子膜	263
参考文献.....	265
索引	268

第一章 物质的液晶态和液晶高分子

1.1 物质的基本三态和液晶态

众所周知,物质分为三态:气态、液态和固态。物质的状态在适当条件下可以互相转变。在固态(一般指晶态),组成物质的原子或分子规则紧密地排列着,形成晶格,X射线衍射会给出很规则的衍射光斑。地球上98%以上的物质是晶态,而且晶体结构的类型繁多。晶态的物理性质多呈各向异性的,有固定的熔点(非晶则没有),外观上两对应晶面的夹角相等……。当温度升高时,晶体会由于原子或分子的热运动加剧而使晶格解体,开始出现流动性。这时物质不再具有规则的外形和各向异性的特征了,从而变成液体。在液体中,原子和分子不再整齐有序地排列,但是相互间仍然结合得很紧密,只是不再是最紧密堆积。与晶态相比,它的体积变化不很大,但是不再具有固定的外形,它可以流动,由于重力的作用,其表面呈水平。继续加热,超过沸点,物质就从液态转变为气态。这时近程有序也没有了,分子之间的束缚非常小,由于热运动,它充满整个容器,不再具有水平表面了。有时也有例外,有的物质可以直接从固态转变为气态,即升华,例如碘;反之,则称为凝华,譬如水汽直接凝结成冰花就是凝华现象的一例。

随着人们对物质状态认识的深入,发现物质除了上述三态外,还存在等离子态(plasmas)、非晶固态(amorphous solids)、液晶态(liquid crystals)、超导体(superconductors)、中子态(neutron state)等。其中液晶态正是本书的中心内容。

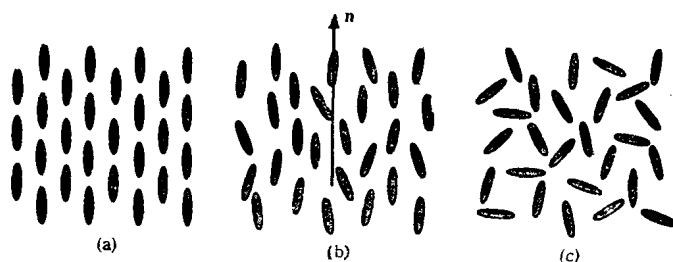


图 1.1 物质的液晶态与晶态和液态的示意图

(a) 晶态 (b) 液晶 (c) 液态

液晶并不罕见,迄今已经发现两万种以上的液晶性物质。液晶这一形态已经成为一个颇大的物质家族。说起液晶的发现,还是100年前的一段故事。奥地利的植物学家Reinitzer在1888年从显微镜中观察到一个奇怪的现象^[1],胆甾醇苯甲酸酯在145.5℃时,融化成一种雾浊的液体;在178.5℃时,突然全部变成清亮的;当冷却时,先出现紫蓝色,不久后即自行消失,物质再次呈混浊状液体,继续冷却,再次出现紫蓝色,然后固化成白色的结晶体。Reinitzer对在晶体(固态)和清亮态(液态)之间出现两个熔点等现象百思不得其解,于是他将样品连同他的实验观察一起寄给当时著名的德国物理学家Leh-

mann. Lehmann 在他自己安装的有热台的偏光显微镜下作了仔细的观察, 他的结论是: 在 145.5°C 和 178.5°C 之间, 胆甾醇苯甲酸酯呈现一种新的物质形态! 在徘徊了几年以后, 他给这一物质形态取名为液晶^[2]。曾有人建议采用介晶态这一名词, 认为这一名词可以避免某些错误理解。但是人们仍然喜欢液晶这一术语, 因为它很形象, 从而得到广泛采用。现在的知识告诉我们, 冷却时胆甾醇苯甲酸酯在 178.5—145.5°C 之间实际上出现了两种液晶态, 第一次出现的紫蓝色对应于蓝相 (blue phase), 第二次则是胆甾相 (cholesteric phase)。已经发现的液晶相多达 20 余种, 蓝相和胆甾相只是其中的两种。

液晶的发现给予我们一个启示, Reinitzer 和 Lehmann 分别从事不同的专业, 并在不同的国家, 然而他们之间的合作开创了一个科学的新纪元。液晶的整个发展史也清楚说明了这一点。

实际上, 早在 1850 年, 德国科学家 Heintz 在研究硬脂酸甘油酯时就发现它具有两个熔点, 当加温时, 在 52°C 时开始变混浊, 在 58°C 时, 则完全不透明, 而当温度升高到 62.5°C 时变得很清亮。这实际上应该是最早的发现液晶的记载。在同一时间前后, 有人还发现胆固醇的衍生物从液体冷却时出现彩色, 等等。遗憾的是, 这些现象并没有给予正确的解释, 研究者本人也没有意识到他们正站在一门新科学的入口处。所以液晶的发现还是要归功于 Reinitzer 和 Lehmann。

1.2 液晶的外观和光散射

液晶是有别于液态和晶态的一个独立的物质形态。它像液体一样可以流动, 一般液晶的粘滞系数约为 $1 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{s}$, 这比水的粘滞性 ($1 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$) 高一些。有的液晶还相当稠。液体是透明的, 而液晶却往往是混浊的, 这也是液晶区别于液体的一个主要特征。液晶之所以混浊是因为液晶分子的取向的涨落而引起光的强烈散射所致。液晶的散射比各向同性液体要强达 100 万倍!

众所周知, 物质的光散射一般都是由其折射率(或光学介电常数)的涨落所致。普通的液体内部由于局域的密度涨落改变了折射率, 如果用介电常数表示, 则可以写为

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon + \varepsilon' \phi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

这里 ε 是平均介电常数, $\phi(\mathbf{r})$ 是体膨胀率, ε' 是介电常数涨落的幅度。根据光散射规律, 各向同性液体的光散射截面 σ_1 表示为

$$\sigma_1 \sim \varepsilon'^2 \langle |\phi(\mathbf{k})|^2 \rangle \quad (1.2)$$

$\phi(\mathbf{k})$ 是 $\phi(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换, $\langle \dots \rangle$ 代表统计平均值, $\mathbf{r}$ 是材料中一点的矢径。经过计算,

$$\langle |\phi(\mathbf{k})|^2 \rangle = V k_B T / B \quad (1.3)$$

V 是样品体积, $1/B$ 是等温压缩系数, k_B 是玻耳兹曼常数。

液晶是光学各向异性物质(立方相除外), 它的分子取向不同, 折射率或介电常数也不同。仅以简单的向列相 (nematic phase) 为例, 它光学上是单轴的, 有很大的双折射性, 即寻常光和非寻常光的折射率 n_o 和 n_e 不相同, 记其差 $\Delta n = n_e - n_o$, Δn 一般为 0.1 左右。由于热扰动, 向列相的局域光轴总在改变, 这一现象的影响远远大于密度涨落效应。光轴改变所需要的能量很小, 所以即使在常温下折射率的涨落也很大, 从而导致很强的光

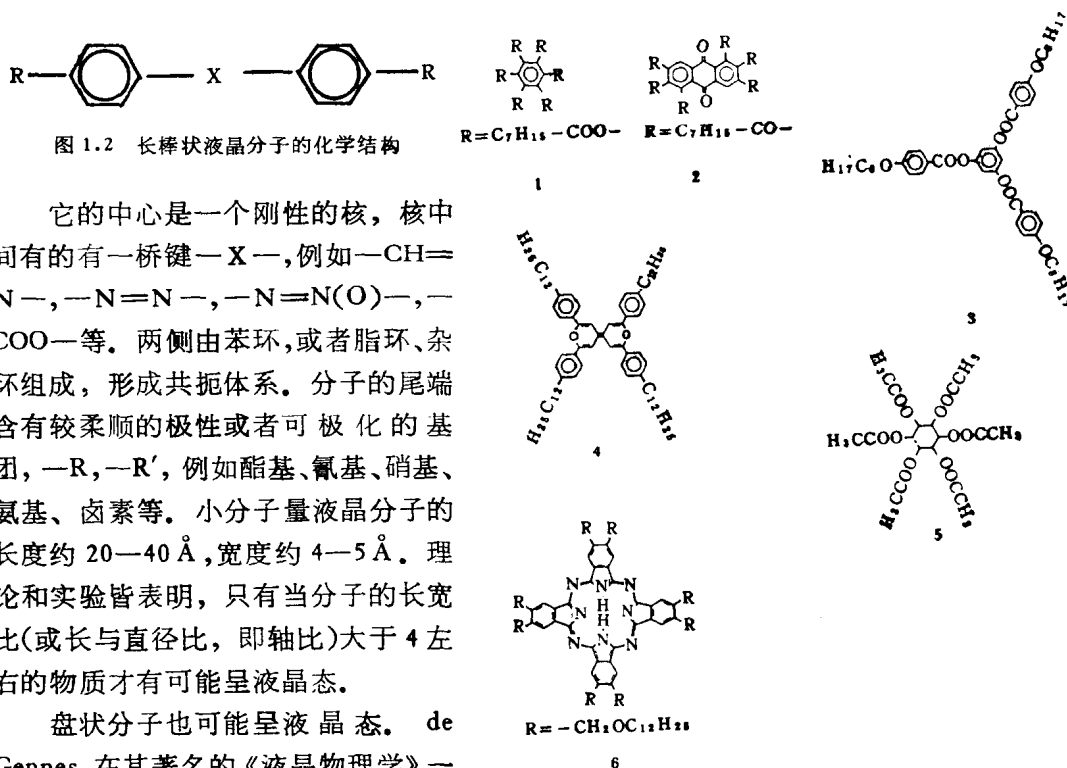
$$\sigma_N \sim (\Delta\epsilon)^2 \langle |\delta \mathbf{n}(\mathbf{k})|^2 \rangle \quad (1.4)$$

$$\langle |\delta \mathbf{n}(\mathbf{k})|^2 \rangle = V k_B T / K q^2 \quad (1.5)$$

$$\sigma_N/\sigma_1 \sim \frac{(\Delta\varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{B}{Kq^2} \sim \frac{1}{(aq)^2} \sim 10^5-10^6 \quad (1.6)$$

上面的分析中也看到了一个现象,即液晶的物理性质是各向异性的,就是这些各向异性特征,使液晶得到广泛的应用。

大多数液晶物质是长棒状的或长条状的。它们可以是较小分子量的(约数百道尔顿),也可以是聚合物。这些长棒状分子的基本结构一般可以表示为如图 1.2:



相。几年后,印度学者 Chandrasekhar 的实验室首次合成出了这种盘状液晶^[4],它的中心有一块刚性的平板状芳香核心,外围连着 3,4,6,8,9 条较柔顺的侧链。图 1.3 是几个实

例。一般盘状分子的厚度在 $10\text{\AA}$ 以内,直径数十 $\text{\AA}$ 。

还有一大类液晶是双亲性分子的溶液。双亲性分子形状像一个长蝌蚪,其一端是一个亲水的极性头,另一端是疏水的非极性链。肥皂,例如正壬酸钾,就是一例。它的一端 $-\text{COO}^-\text{K}^+$ 是极性基团,易溶于水;另一端是碳氢链 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$,难溶于水。此外像磷脂,多肽的溶液都可呈液晶态。

不同的液晶性物质呈现液晶态的方式不同。它们有的因温度而异出现液晶态,这一类被称为热致液晶 (thermotropic); 另一部分则要在溶剂中,在一定的浓度下才能呈液晶性,因此被称为溶致液晶 (lyotropic)。前述棒状分子和盘状分子多是热致液晶,而双亲性分子则多属溶致液晶。

液晶高分子是具有液晶性的高分子。它们往往是由小分子量液晶基元键合而成的。这些液晶基元可以是棒状的;也可以是盘状的;或者更为复杂的二维乃至三维形状;甚至可以两者兼而有之;也还可以是双亲分子。根据液晶基元在分子中的存在方式不同,可以是主链型液晶高分子,其液晶基元位于主链之内。也可以是侧链型液晶高分子,这时,液晶基元是作为支链链段悬挂在主链之上的,一般情况下侧链型液晶高分子的主干链是相当柔顺的。如果侧链型液晶高分子的主干链和支链上均含有液晶基元,这种高分子被称为组合式液晶高分子。此外,还有一些侧链型液晶高分子,它的侧链是通过其中心,或者是通过某一偏离中心然而又不是尾端的地方与主干部链相接的。图 1.4 中示意列出一些液晶高分子。

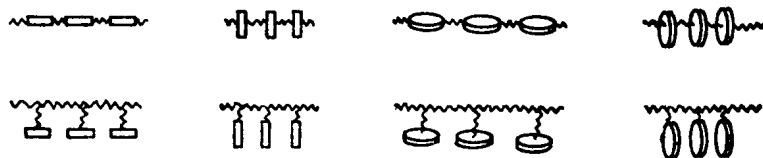


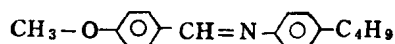
图 1.4 液晶高分子

液晶高分子彼此交联可以形成液晶网络,在应力作用下它会产生形变,像橡胶一样,它具有橡胶弹性。

热致液晶高分子的实例有液晶性聚芳酯和液晶基元取代的聚硅氧烷等。用来生产高强度纤维 Kevlar 的聚对苯二甲酰对苯二胺则属于溶致液晶高分子。其它重要的溶致液晶高分子还有聚苯并噻唑、纤维素衍生物,以及多肽,烟草花叶病毒等。

1.4 液晶的多形性

MBBA 是第一个人工合成的室温液晶,它的化学结构简式为

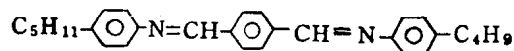


它只有一个液晶相——向列相(记作 N),它的相变序为:

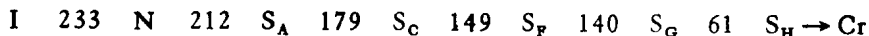


这里 I 是各向同性相, Cr 代表晶相。数字表示相变温度($^{\circ}\text{C}$)。

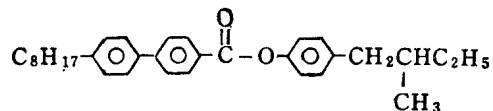
有的液晶则要复杂得多,它可以呈现多个液晶相,例如 *N*-对戊苯基-*N'*-对丁苯基对苯二甲亚胺 (TBPA)



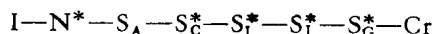
其相变序为



其中 $\text{S}_\text{A}, \text{S}_\text{C}, \text{S}_\text{F}, \text{S}_\text{G}, \text{S}_\text{H}$ 分别表示近晶 A 相, C 相, F 相, G 相和 H 相。还有不少液晶分子由于含有不对称碳原子,从而会出现螺旋结构,例如,化学结构式为



的液晶性物质 (8SI) 的相变序为



这里 N^* 代表胆甾相, $\text{S}_\text{I}, \text{S}_\text{J}$ 代表近晶 I 相和 J 相。上标注 * 号则代表相应的手征相。

下面逐一介绍这些液晶相的分类和结构特征。

物质中存在两种基本的有序性: 取向有序和平移有序。低温时, 物质呈晶态。晶体中, 原子或分子规则地周期排列。取向和位置(平移)都有序。如果将该物质加热, 它可能沿着两个途径转变为各向同性液体。一是先失去取向有序, 同时保留平移有序, 而成为塑晶。只有球状分子才可能有此表现。例如, 固态氢等。另一条途径是先失去平移有序, 而保留取向有序。这一类材料就是液晶。

实际上, 将液晶物质升温时, 它在保持取向有序的同时, 不一定立刻完全丧失(三维长程)平移有序。所有的液晶相都具有取向有序, 但是(除了向列相液晶外)不同的液晶相有不同程度的平移对称性。除了以上两种基本的有序性外还有另一类重要的有序性——键取向有序性。它在讨论六方相时有重要意义。可以根据如下几个标准对液晶进行分类:

- (1) 平移有序性;
- (2) 键取向有序性;
- (3) 近晶层之间的关联性;
- (4) 是否有手征性;
- (5) 是否呈立方结构。

1.4.1 完全没有平移有序——向列相

向列相, N 相, 是唯一没有平移有序的液晶, 它是液晶中最重要的成员, 得到最广泛的应用。

在向列相中, 液晶分子彼此倾向于平行排列。平行排列的从优方向称为指向矢, 通常用一单位矢量 $\mathbf{n}$ 表示, 注意 $\mathbf{n}$ 实际上没有正反方向之分。见图 1.5。该液晶相可以围绕指向矢旋转而不产生任何改变, 从而具有旋转对称轴 C_∞ 。它还具有与该 C_∞ 轴垂直的 σ_h 反射对称面以及过该 C_∞ 轴的 σ_v 镜象对称面。所以, 向列相的局域对称性可以用 $D_{\infty\text{h}}$ 群表示。此外, 它还有三维平移对称。

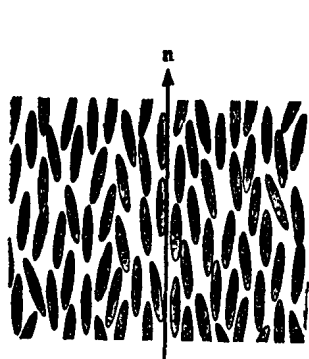
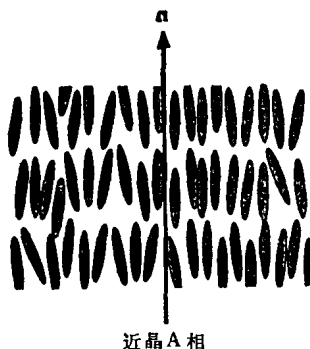


图 1.5 向列相分子的示意图



近晶 A 相



近晶 C 相

图 1.6 近晶 A 相和近晶 C 相的示意图

1.4.2 一维平移有序(层状液晶)——近晶 A 相和近晶 C 相

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,从而形成层状结构。层厚与液晶分子(或液晶高分子的液晶基元,下同)长度的量级相当。在层内液晶分子的质心随机分布,仍像液体一样。层与层之间几乎完全没有关联,彼此间很容易滑移。 S_A 相的层内,分子倾向于垂直层面排列,层厚 d 大致就是分子长度 l ; 而在 S_C 相的层内,分子彼此平行,但是与层法线相交一个角度 θ , θ 称为倾斜角,层厚 $d = l \cdot \cos \theta$ 。 S_A 和 S_C 相的分子排列示于图 1.6。 S_A 和 S_C 相的有序性都高于 N 相,所以它们皆出现在比 N 相低的温度区域。而且随温度下降 S_A 先于 S_C 相出现。但是有重入现象时除外,那时 N 相可以出现在比 S_A , 甚至比 S_C 相的温度更低的区间。

S_A 相的局域对称性与 N 相相同, S_C 相的局域对称群为 C_{2h} (一个 C_2 轴和垂直于 C_2 轴的 σ_h 反射面)。此外,两者皆有一维平移有序,对称性上的差异,使 S_A 相和 S_C 相的光学性质显著不同, S_A 相在光学上是单轴的,而 S_C 相则是双轴的。

1.4.3 层内二维有序、层间一维有序但关联弱——六方相

这类液晶包括 S_B , S_F 和 S_I 相,以及新发现的 S_M 相。

它们与前一类液晶 S_A 和 S_C 相比较,它们的分子在层内呈大致规则的六角排列,从而具有在层内的二维短程位置有序,但是位置相关长度达到 $100 \text{ \AA}$ 数量级,比 S_A , S_C 相要大一个数量级。这些相还存在二维键取向长程有序,即局域晶格轴的取向在层内有长程序。在很多文献中, S_B , S_F , S_I 又常常被称为六方相或堆垛六方相。 S_B 相的层内分子与层面垂

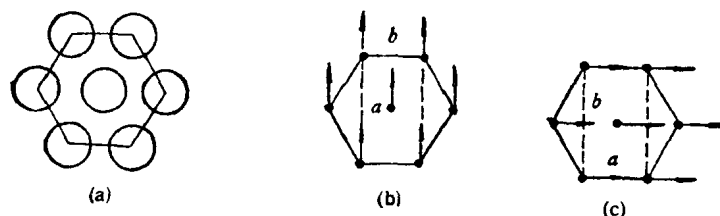


图 1.7 近晶层内的分子排列

(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)

直,但是 S_F 和 S_I 相的分子在层内与层法线倾斜。 S_F 和 S_I 相的分子的倾斜方向不同,前者倒向六角形的边,而后者倒向六角形的顶点。它们的差异似乎不大,但是它们不能互相溶混,它们之间存在相变。这三种液晶的示意图见图 1.7。

S_B 相可以看作是六角结构,而 S_F 和 S_I 用晶体学的术语类比,则是底心单斜结构,但是它们层与层之间的关联弱。新近发现的 S_M 相也是类似的六方相,分子在层内倾斜,但是与 S_F 和 S_I 不溶混,结构细节还不很清楚。

1.4.4 三维有序但比晶体的相关性差

这类液晶包括 S_L, S_G, S_J 和 S_E, S_H, S_K 相。与前一类液晶相相比,这六种液晶的层与层的关联较强。相关长度约为数十至数百分子层。层与层之间的堆垛方式可以是 $AAA\cdots, ABABAB\cdots$, 或者是 $ABCABC\cdots$ 中的一种。它们非常类似真正的晶体,但是又具有可观的平移和取向无序,一些动力学实验也表明,它们与晶体有颇不相同的特性。例如介电弛豫、穆斯堡尔谱等,特别是衍射实验一般只观察到 5 次以下的反射。此外,当相变到真正晶相时,伴随有较大的熵变以及体积变化,这些变化往往比液晶相之间的相变高出一个数量级。 S_L 相的分子与层面垂直,层内分子仍呈六角排列。这一点与 S_B 相类似,光学上也都是单轴的,其分子在层内可以比较自由地绕长轴旋转或者集体同步地旋转。有不少人习惯称 S_B 为六角 B 相,记为 S_B^h ,而将 S_L 记为 S_B 相,或者晶体 B 相。

S_G 和 S_J 与 S_L 相的关系,与 S_F 和 S_I 与 S_B 相的关系差不多,与 S_L 相的不同在于 S_G 和 S_I 相的分子与层法线倾斜。 S_L 相、 S_G 和 S_J 相分子在层内的排列与图 1.7 相似,它们的晶系也分别与 S_B 和 S_F 与 S_I 相同。

S_E 相的分子在层内与分子层垂直,但是分子却不能自由绕其长轴旋转,这一点已经由 X 射线衍射实验所证实。它表明分子靠得非常近,以致于不能自由旋转。非相干准弹性中子衍射的数据表现 S_B 相内分子可以在低于 180 度的范围内以 10^{11}Hz 的频率振荡。只有具有足够高能量的分子才可以越过某一个势垒进入另一个 180 度区。 S_E 相的分子在层内的排列如图 1.8 所示。为了表示分子不能旋转,这里将其截面表示为椭圆。图中分子呈鱼骨形排列。 S_E 相属斜方晶系。

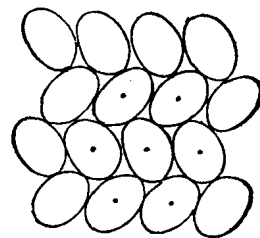


图 1.8 S_E 相层内分子排列

S_H 相以及 S_K 相与 S_E 相很相似,但是它们的分子在层内与层倾斜, S_H 相向六角形的棱倾斜,而 S_K 相倒向六角形的顶点。它们都是单斜晶系。

1.4.5 手征性液晶

(1) 胆甾相这一类液晶分子都具有不对称碳原子,分子本身不具有镜象对称性,或者掺有手征性分子。由这类分子构成的液晶往往具有螺旋结构。最著名的手征性液晶是胆甾相。从第二节我们已经知道,胆甾相液晶 Ch 是最早发现的液晶,它是液晶中的一个重要成员,有广泛的应用。有时它被记作 N^* 。Ch 相具有非常奇妙的光学性质,它具有圆偏振光的选择反射,强烈的旋光性以及圆二色性等。Ch 相的分子分层排列,分子躺在层中,层与层平行,在每一层中分子像向列相一样彼此倾向于平行排列,沿着法线方向分子的指向矢基本上连续地均匀扭曲,扭曲的尺寸远比分子间距大,一般螺距为光波长量级,约数千