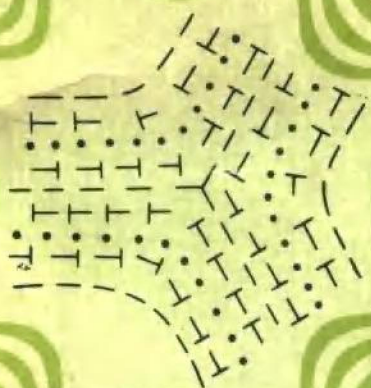


凝聚态物理学丛书

液晶物理学



谢毓章 编著

科学出版社

凝聚态物理学丛书

液 晶 物 理 学

谢毓章 编著

科 学 出 版 社

1 9 8 8

内 容 简 介

本书系统地介绍了液晶物理学，特别是目前已经比较成熟的关于热致液晶的基础理论及其应用。全书共分十二章，主要论述单轴液晶连续体弹性形变理论，弹性形变理论的应用，丝状和螺旋状液晶中的缺陷、流体动力学、电磁流体动力学、流动以及不稳定性，丝状液晶分子场理论，丝状液晶和螺旋状液晶的光散射，层状液晶和盘形分子液晶等。

本书可作大专院校有关专业的教科书，也可供有关专业的研究人员、工程技术人员参考。

凝聚态物理学丛书

液 晶 物 理 学

谢毓章 编著

责任编辑 王昌泰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年2月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1988年2月第一次印刷 印张：21 1/2

印数：精 1—650

插页：精 2

平 1—1,700

字数：566,000

ISBN 7-03-000075-7/O·19

定价：布面精装 7.60 元
平 装 6.10 元

《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断进发。还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件(如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至各种极端条件)下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力的挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物

理学的发展,并为这一领域的科技人员提供必要的参考书,我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》,希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展,为我国的四化建设做出贡献。

主 编 葛庭燧
副主编 冯 端

• 14 •

序

1978年清华大学基础部物理教研组（现归属现代应用物理系）与中国科学院物理研究所开始招收液晶物理专业研究生，从而提出了液晶物理教材问题。无疑，P. G. de Gennes 的 “The Physics of Liquid Crystals” 和 S. Chandrasekhar 的 “Liquid Crystals” 以及 1974 年 Review of Modern Physics 第 46 卷中 M. J. 斯蒂芬 (M. J. Stephen) 和 J. P. 斯特利 (J. P. Straley) 写的总结性文章 “液晶物理”，都是系统介绍液晶物理的经典著作。然而，这些名著的起步较高，初学者不易掌握。为适应教学需要，在边学习边消化过程中，作者编写了液晶物理讲义 I 和 II，作为清华大学液晶物理课程的主要教材。讲义引起各方面极大的兴趣，纷纷提出能否正式成书。作者对于液晶物理本属一知半解，加以年老体衰杂务又多，而且所有材料全需从原始文献中吸取，是以迟迟未能完成。有负众望殊感歉仄。今幸告段落，然挂一漏万难以令人满意，聊以塞责而已。

本书既为液晶物理入门教材又盼能有助于研究工作，因此一切均从最基本原理开始，数学处理的关键之处基本上都已指出，以便读者能在不借助大量参考书条件下顺利阅读而不感困难。本书系以理论为主，并说明一些实验结果，实验具体情形则未作介绍。液晶物理内容广泛，且发展迅速，本书重点在于介绍热致液晶中目前认识较为成熟的丝状相和螺旋状相。由于时间等关系，诸如液晶中波的传播、铁电性液晶等等重要内容均未涉及。读者不难发现斯蒂芬和斯特利的总结性文章对本书的写作具有相当重要影响。本书内容全系文献上已发表的材料，只不过使用了前后一贯的处理方法。限于水平，错误和不足之处在所难免，尚希读者批评指正。

本书前八章基本上是原液晶物理讲义 I 和 II 的内容,曾经作为教材在清华大学试用过一次。当时参加该课程的同志曾提出过宝贵意见,阮丽真和欧阳钟灿两位同学更曾指出讲义中的一些错误,作者特此致谢。中国科学院物理研究所林磊博士和舒昌清博士阅读了本书初稿并提出有益意见。对各方友好的鼓励和支持在此一并致谢。

谢毓章

1986 年 3 月于清华大学

目 录

第一章 绪论	1
§ 1 什么是液晶	3
§ 2 液晶相的类别	5
§ 3 溶致液晶和生物膜	9
§ 4 聚合物液晶	14
§ 5 热致液晶	18
§ 6 指向矢	20
参考文献.....	23
第二章 单轴液晶连续体弹性形变理论	24
§ 1 形变的描述	24
§ 2 自由能密度与弹性常数	28
§ 3 对自由能密度 g 表示式的讨论	42
§ 4 弹性转矩密度	51
参考文献.....	57
第三章 弹性形变理论的应用	59
§ 1 丝状液晶的弗雷德里克兹转变 I——沿面校列状态 到垂直排列	61
§ 2 丝状液晶的弗雷德里克兹转变 II——沿面校列状态 (扭曲)	70
§ 3 丝状液晶的弗雷德里克兹转变 III——垂面校列状态 到平行排列	73
§ 4 磁相干长度	77
§ 5 扭曲排列丝状液晶盒	82
§ 6 磁场对螺旋状液晶的影响 I	88
§ 7 磁场对螺旋状液晶的影响 II	94

§ 8 磁场对螺旋状液晶的影响 III——方格栅图案	97
§ 9 静电场对绝缘丝状和螺旋状液晶的影响	105
§ 10 挠曲电效应	108
参考文献	113
第四章 丝状和螺旋状液晶中的缺陷	115
§ 1 构成向错的伏特拉过程	115
§ 2 丝状液晶中的轴向向错线——纹影织构	121
§ 3 丝状液晶中的垂向向错线	132
§ 4 丝状液晶中的向错迴线	135
§ 5 丝状液晶中的点向错	142
§ 6 螺旋状液晶中的向错——液晶劈	154
§ 7 螺旋状液晶中的 λ , τ 和 χ 向错	158
参考文献	161
第五章 丝状与螺旋状液晶的流体动力学方程	163
§ 1 各向同性流体的无耗散流体动力学方程	164
1.1 质量守恒定律——连续性方程	164
1.2 动量守恒定律	166
1.3 熵守恒定律	169
1.4 能量守恒定律	170
§ 2 无耗散条件下的指向矢运动方程	172
§ 3 指向矢的体力与胁强张量之间的关系	177
§ 4 丝状与螺旋状液晶的可逆流体动力学方程	180
§ 5 角动量守恒定律	195
§ 6 具有耗散的丝状与螺旋状液晶流体动力学方程	197
§ 7 丝状和螺旋状液晶的本构方程——粘滞系数	200
§ 8 帕柔弟关系式	208
§ 9 对粘滞系数数值的限制	212
§ 10 丝状液晶的切变粘滞系数	216
§ 11 丝状液晶动量守恒与指向矢运动方程的另外形式	218

参考文献·····	221
第六章 丝状和螺旋状液晶电磁流体动力学 ·····	223
§ 1 电磁场对流体介质的有质动力 ·····	223
§ 2 丝状和螺旋状液晶电磁流体动力学方程 ·····	231
参考文献·····	237
第七章 丝状和螺旋状液晶的流动 ·····	238
§ 1 流速梯度对丝状液晶指向矢排列取向的影响 ·····	239
§ 2 丝状液晶的切变流动 ·····	244
§ 3 丝状液晶的泊肃叶流动 ·····	252
§ 4 丝状液晶的库埃特流动 I ·····	259
§ 5 丝状液晶的库埃特流动 II——运动方程的普遍张 量形式 ·····	273
§ 6 丝状液晶弗雷德里克兹转变的瞬变效应——扭曲 形变 ·····	285
§ 7 丝状液晶从垂面校列到平行排列的瞬变效应—— 引流效应 ·····	288
§ 8 丝状液晶从沿面校列到垂直排列的瞬变效应 ·····	294
§ 9 螺旋状液晶沿螺旋轴方向的流动——平行平板间 的流动 ·····	298
§ 10 螺旋状液晶垂直于螺旋轴方向的切变流动 ·····	302
参考文献·····	309
第八章 丝状和螺旋状液晶中的不稳定性 ·····	311
§ 1 丝状液晶电流体动力不稳定性的定性描述 ·····	312
§ 2 负性丝状液晶的一维电流体动力不稳定性理论 ···	316
2.1 空间电荷及指向矢曲率方程 ·····	319
2.2 直流电场的激发 ·····	324
2.3 交流电场激发——导电方式区 ·····	327
2.4 交流电场激发——介电方式区 ·····	335
§ 3 丝状液晶的二维电流体动力不稳定性理论 ·····	337
§ 4 螺旋状液晶的电流体动力不稳定性 ·····	346

§ 5 丝状液晶的热运流不稳定性	360
5.1 沿面校列液晶盒中的热运流不稳定性	368
5.2 垂面校列液晶盒中的热运流不稳定性	374
§ 6 螺旋状液晶中的热机械耦合——雷曼转动现象 ...	377
§ 7 丝状液晶的流体动力不稳定性	385
参考文献.....	398
第九章 丝状液晶分子场理论	401
§ 1 从分子间相互作用观点讨论自由能密度	402
§ 2 有序参数	413
§ 3 翁萨克分子场理论	422
§ 4 朗道-德朗纳理论	442
§ 5 梅尔-邵普平均场理论	452
参考文献.....	458
第十章 分子场理论的应用	460
§ 1 丝状液晶的弹性常数	461
§ 2 丝状液晶的相干长度	465
§ 3 螺旋状液晶的弹性常数	470
§ 4 磁致双折射	472
§ 5 丝状液晶的介电各向异性	475
§ 6 有序参数的测定	494
6.1 核磁共振法	494
6.2 磁化率法	505
6.3 折射率法	506
参考文献.....	507
第十一章 丝状液晶和螺旋状液晶的光散射	508
§ 1 相关函数, 光散射截面	509
§ 2 丝状液晶的取向涨落	521
§ 3 丝状液晶散射频谱	523
§ 4 丝状液晶的散射强度	532
§ 5 螺旋状液晶的取向涨落和光散射强度	542

§ 6	螺旋状液晶中取向涨落的运动	549
§ 7	各向同性相丝状液晶的光散射	558
§ 8	各向同性相螺旋状液晶的光散射	562
§ 9	螺旋状液晶的光学性质	568
§ 10	蓝相液晶	580
	参考文献	585
第十二章	层状液晶和盘形分子液晶	587
§ 1	层状液晶的分类	587
§ 2	焦点二次曲线织构	590
§ 3	层状 A 相液晶连续体理论——德燃纳模型	597
§ 4	层状 A 相液晶的弗雷德里克兹转变	604
§ 5	亥尔福利奚形变	607
§ 6	层状 A 相液晶的涨落与光散射	612
§ 7	层状 A 相液晶的涨落动力学	617
§ 8	层状 A 相液晶的分子场理论	625
§ 9	层状 A 相与丝状相间的相变	638
§ 10	层状 C 相液晶连续体理论	643
§ 11	层状 C 相液晶的弗雷德里克兹转变	653
§ 12	层状 C 相液晶的涨落与光散射	659
§ 13	层状 C 相与层状 A 相间的相变	662
§ 14	盘形分子液晶	666
	参考文献	671

第一章 绪 论

液晶的发现可以追溯到 1888 年。那时奥地利植物学家埃尼采儿 (F. Reinitzer)^[1] 注意到,把胆甾醇苯酸酯 (cholesteryl benzoate, $C_{27}H_{45}CO_2C_6H_5$, 简称 CB) 晶体加热到 145.5°C 会熔融成为混浊的液体, 145.5°C 就是该物的熔点。继续加热到 178.5°C ,混浊的液体会突然变成清亮的液体。开始他以为这是由于所用晶体含有杂质引起的现象。但是,经过多次的提纯工作,这种现象仍然不变;而且这种由混浊到清亮的过程是可逆的。这种变化表明,液态的胆甾醇苯酸酯可以发生某种相变。这个由混浊液体变成清亮各向同性液体的温度称为物体的清亮点 (clearing point)。在熔点到清亮点的温度范围内物质处于不同于各向同性液体的中介相。埃尼采儿把他所观察到的现象告知了德国物理学家雷曼 (O. Lehmann)。经过系统研究,雷曼发现许多有机化合物都可以出现中介相。雷曼指出,在熔点到清亮点的温度范围内,这些物质的机械性能与各向同性液体相似;但是它们的光学性质却和晶体相似,是各向异性的。这就是说,物质在中介相具有强烈的各向异性物理特征,同时又象普通流体那样具有流动性。因此,这种中介相被称为液晶相。那些可以出现液晶相的物质就被笼统地称为液晶。被称为液晶的物质并不总是处于液晶相。只有在一定的物理条件下液晶才显示出液晶相的物理特征。

液晶的发现虽然已经有一百年的历史,但在未曾找到实际用途之前,长期地只是停留在少数科学家的实验室里,被当作珍品做一些探索性的实验研究。到三十年代中期科学家们对液晶的合成以及液晶的重要物理特性才积累到一定的系统知识。其后又经过了二十年的冷落阶段,直到五十年代末期才建立了关于液晶的比较正确的理论。这一液晶理论的初步建立,前后经历了大约三十

年之久才获得成功。五十年代末期人们了解到，一些液晶材料在物体热图象方面有应用的价值，于是激发起了人们进一步探索液晶在技术方面可能有的用途。六十年代末期，动态散射现象的发现才使液晶在显示器件方面显现出光明的前景。与其它类型的显示器件不同，液晶显示器件本身并不发光，而是借助于周围的人射光来达到显示目的，因此可以在明亮的环境中使用。液晶显示器件消耗的功率极小，一般只在 $10 \sim 100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的数量级，因此不需要庞大的电源。用适当材料和原理制成的液晶显示器件还可以把信息储存在器件上，但不需要能量来维持这种储存过程。液晶显示器件比较容易达到显示面积大而占有体积小要求，相对说来也不难达到彩色显示的目的，而且可以用于多路驱动操作。这些优点使得液晶显示器件进入了一个蓬勃发展的阶段。

目前已知的液晶大多数是由长形有机化合物分子构成。七十年代后期发现了由盘形有机分子构成的液晶。能否制造出由无机分子构成的液晶尚属有待研究的课题。一般无机分子比有机分子稳定，加上无机分子的其它一些特点，如果能够制成无机分子液晶，那么液晶工业必将会产生再一次的飞跃。近年来人们对高强度纺织纤维的需求日益增加。人们早已知道，晶体结构中的缺陷是造成固体强度大幅度降低的主要原因。对于纺织纤维同样如此。纺织纤维是聚合物，如果能使聚合物分子更好地沿同一方向排列，那么纤维的强度将会大大提高。液晶的特点正是分子具有定向排列的倾向。因此，近年来对聚合物液晶的研究也蒸蒸日上。另外，从纯学术的角度来看，液晶的宏观特性还有许多需要进行探索或者目前还没有被彻底了解。液晶的微观理论，由于是多体问题，更远远没有得到完善的答案。相变正是目前物理学中的重要课题。至于新液晶材料的开发、已知合成方法的改进等等课题，都有许多工作需要进行。因此，不论从纯学术观点还是从应用观点来看，液晶这一门既古老又新兴的学科，都正处于方兴未艾、前途无量的阶段，有待人们进一步去探讨、研究、开发。

§1 什么是液晶

在不同的温度和压强条件下物体可以处于气体、液体或固体三种不同的状态，这是人们非常熟悉的现象。这三种状态一般称为气相、液相和固相。在适当外加条件下处于某一相的物体可以变换到另一种不同的相。水变成冰，冰变成水，水变成水蒸气，水蒸气变成水，冰变成水蒸气或是水蒸气变成冰，就是三种相之间互相转变的最常见的例子。这种转变称为相变。处在不同相的物体具有不同的物理特征。一般，液体具有高的流动性，不能承受切变力（切压强），可以形成液滴。高的流动性说明构成液体的分子能够在整个体积中自由地移动，而不是固定在一定的位置。所以液体中某一局域小区域中分子的堆积状态与远处另一局域小区域中分子的堆积状态可以完全不同。我们说，在液相分子的位置不具有长程有序。不过由于分子之间的相互作用，在局域范围内相邻小区域中分子的堆积状态仍然有一定的相似性。这就是说，液相中分子的位置虽然不具有长程有序，但是可以具有短程有序。一般液体的物理性质是各向同性的，没有方向上的差别。

固体则不然，它具有固定的形状。构成固体的分子或原子在固体中具有规则排列的特征，形成所谓晶体点阵。整块晶体可以由晶体点阵沿空间三个不同方向重复堆积而成。因此，组成晶体的分子或原子具有位置长程有序。晶体最显著的一个特点就是各向异性。由于晶体点阵的结构在不同的方向并不相同，因此晶体不同方向上的物理性质也就不同。这种各向异性是固相与液相之间的一个很大的差别。显然，各向同性液相的对称性要高于各向异性的固相。物体的液相总是处在高于固相的温度范围，只有在物体的熔点温度，固相和液相才能共存。当然，这里所说的物体不包括玻璃、石蜡、沥青之类的非晶态物质。非晶态物质不存在固定的熔点，随着温度的上升逐渐多的物质形成具有流动性的液体。非晶态物质在固体状态下它的分子并不形成点阵，甚至可以具有

微弱的流动性。

如果构成物体的分子的几何形状具有明显的各向异性，例如长棒状或扁平的盘状，那么除去分子的位置外，分子相互之间的排列方向也将会影响到物体的物理性质。在低温下，由这种几何结构具有明显各向异性的分子构成的固相物质，不但分子要具备位置有序以形成晶体点阵，而且分子的排列取向也必然要有一定的有序性。这是因为固体中分子间的距离比较近，一般只有分子采取相同的排列取向时，在一定的体积内才能容纳更多的分子，从而使系统的势能处于最低值。我们把处于固相的这类物质逐渐加热以增加分子的动能，那么当到达一定的温度时，分子的位置有序或取向有序之一就必然开始被破坏。这里可能出现两种不同的情形：一种是物体先失去位置有序形成液体，但是保留着取向有序，直到更高的温度才进一步破坏取向有序而形成具有各向同性的液体；另一种情形是，物体保持着固态但是分子的取向有序先遭到破坏，到更高的温度才破坏位置有序而形成各向同性液体。后面这一类物质在固相阶段称为塑性晶体 (plastic crystal)。前面一类物质在位置有序遭到破坏进入液态时，由于分子的排列取向还存在着规律性，因此它的物理性质仍然是各向异性的。这时物质是各向异性的液体，也就是所谓的液晶。在液晶中一个小的局域范围内，分子都倾向于沿同一方向排列；在较大范围内分子的排列取向

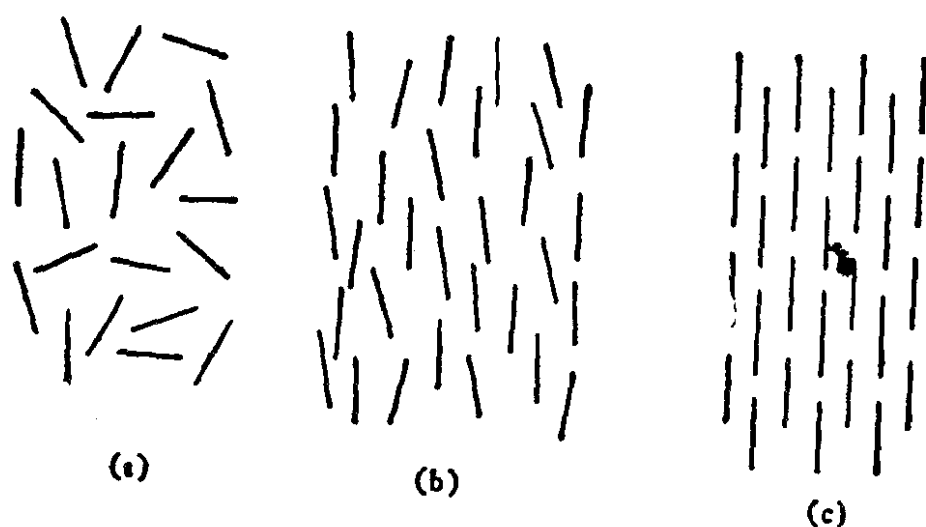


图 1.1 长棒状分子在(a)各向同性流体、(b)液晶(丝状液晶)和(c)晶体中的排列示意图。

可以是不同的。液晶是处于液体状态的物质，因此构成液晶的分子的质量中心可以作长程移动，使物质保留着一般流体的一些特征。以长棒状分子为例，图 1.1 给出了各向同性流体、液晶和晶体中分子排列的大致情形。液晶中分子的取向有序可以有不同的程度和不同的形式，因此可以存在有不同的液晶相。当温度高到一定的程度使得液晶分子进一步失去取向有序时，物质才成为各向同性液体，我们称之为各向同性液相。这个温度就是物质的清亮点。由于液晶相是处于固相和各向同性液相之间，因此液晶相又称为中介相 (mesophase) 而液晶也被称为中介物 (mesogen)。

§ 2 液晶相的类别

从成分和出现中介相的物理条件来看，液晶大体可以分为热致液晶 (thermotropic liquid crystal) 和溶致液晶 (lyotropic liquid crystal) 两大类。热致液晶是指单成分的纯化合物或均匀混合物在温度变化下出现的液晶相。典型的长棒状有机化合物热致液晶的分子量一般在 $200 \sim 500 \text{ g/mol}$ 左右，分子的轴比(长宽比)约在 $4 \sim 8$ 之间。实验室里最常用的热致液晶有氧化偶氮茴香醚 [PAA, para-azoxyanisole, $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCH}_3$] 和对甲氧基苄叉对氨基丁苯 [MBBA, N-(p-methoxybenzylidene)-p'-n-butylaniline, $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_4\text{H}_9$]。前者的熔点和清亮点分别

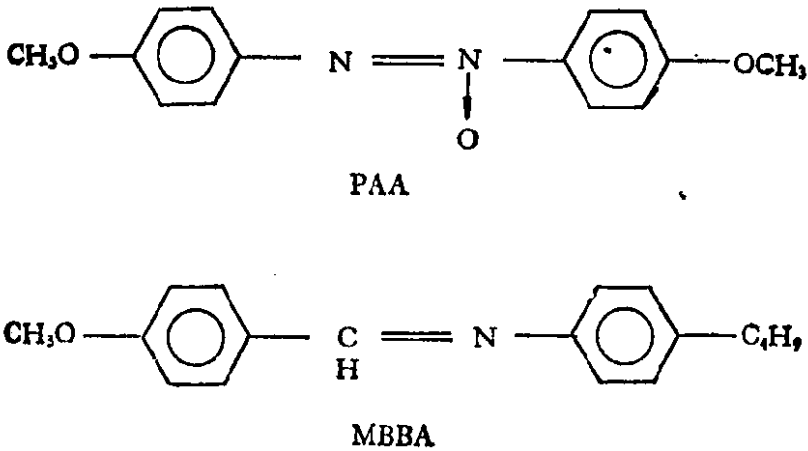


图 1.2 PAA 和 MBBA 分子结构图。