液晶的物理性质

赵静安

液晶是介于各向同性液体与晶体之间的一种新的物质状态．它的特点是同时具有流动性和光学各向异性．液晶的种类很多．从相变的物理条件来分，可分为热致液晶和溶致液晶．以下主要介绍热致液晶．从液晶分子排列的结构来看，又可分为向列相、胆甾相和近晶相．

图 1a

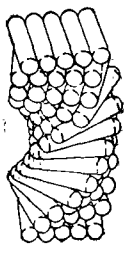

图 1b

向列相的分子一般都具有一个长的刚性中心部分，呈棒状，其一端或两端具有柔性尾链(见图 1，a)．胆甾相的分子结构具有不对称碳分子，其排列是层状结构．每层分子长轴大致互相平行，相邻两个平面上的分子长轴方向要差一个确定的角度，有如分子围绕垂直这些平面的直线螺旋式地改变(见图 1，b)．近晶相也是层状，层内分子长轴大致相互平行，层内分子质心可以无序或有序(呈二维点阵)．近晶相又可分为 S_A, S_B, S_C……S_K 各个相(见图 2)．

(a)　　(b)

图 2　a 近晶 A 相，b 近晶 C 相

液晶的各种相都存在于一定的温度范围．一种单体液晶，在温度改变时可呈多种不同的液晶相．

液晶不同于晶体，它有流动性．液晶又不同于液体．它有长程有序和各向异性．因此液晶具有一些奇特的物理性质．

有序性　　如棒状液晶分子，由于分子间的相互作用，可使分子的长轴沿某一个方向排列．但是由于分子的热运动，即使在一个很小的局域里，分子的长轴方向也要服从统计分布规律．其从优方向用 $\hat{n}$ 来描述(见图 1，a)，并规定 $\hat{n}$ 的大小为 1，即 $\hat{n}\cdot\hat{n}=1$．$\hat{n}$ 称为液晶的指向矢．在向列相液晶中，有首尾不分的排列特点，$+\hat{n}$ 与 $-\hat{n}$ 等价．在这个具有大量分子的局域里，通常用有序参数 S 来描述其有序性．采用勒让德多项式的二阶项系数为 S，即

$$S = 1/2(3\langle\cos^2\theta\rangle - 1).$$

式中 θ 为分子长轴与 $\hat{n}$ 的夹角，$\langle\ \rangle$ 表示取统计平均值．由此可知：在理想的排列中，即所有分子的长轴均平行于 $\hat{n}$，$S=1$；当 $\langle\cos^2\theta\rangle = 1/3$ 时，$S=0$，即为无序状态．

一般情况，高温相液晶的有序参数比低温相小．例如向列相比近晶相的分子排列有序程度低．在向列相温度范围的低温区域，$S\sim0.8$，可以认为具有无限次对称轴．在高温区域，$S\sim0.4$．高于临界温度（又称清亮点)时，$S=0$．从向列相的最高温度加热至各向同性相，这种相转变的熵在 0.1—1.0 千卡/克分子．液晶的有序性和温度一样，将影响液晶的所有物理参数．

对称性　　液晶的对称性是由它的结构决定的．从液晶指向矢的位形出发，可以由对称操作来确定对称类型，对称群的分类是仿照固体中的点群分类办法，并由少数基本的对称操作(或称对称元素)组合而成．

在向列相液晶中，从 $\hat{n}$ 的位形来看，具有以下对称元素：以 $\hat{n}$ 为轴的旋转不变性，或者说具有 C_∞ 轴和 C_∞ 群；以 $\hat{n}$ 为轴旋转任意角 φ 不变性，或者说具有 C_∞^φ 轴；以含有 $\hat{n}$ 平面镜象反射不变性，或者说具有平行于 C_∞ 轴的镜象反射平面 σ_v 和 $C_{\infty v}$ 群；因为 $+\hat{n}$ 和 $-\hat{n}$ 等价，所以又具有垂直于 C_∞ 轴的镜象反射平面 σ_h 和 $C_{\infty h}$ 群，同时还具有 σ_h 平面两侧的系统是对称的，即在与 C_∞ 轴的垂直方向系统有二重对称性 C_2，或者说具有 D_∞ 群．所以向列相液晶具有的对称元素 C_∞、C_∞^φ、σ_v、σ_h 和 C_2，属于 $D_{\infty h}$ 对称群．在近晶 A 相中，不存在 σ_h，属于 D_∞ 对称群．在胆甾相中，不存在 C_2 和 σ_v，属于 $C_{\infty h}$ 对称群．

曲率弹性　　在稳定状态时，液晶中各处的指向矢是确定的．当液晶受到微扰时，各处的指向矢将偏离平衡状态，这个偏离是很小的．同时液晶还有使各处指向矢恢复到在平衡状态时所指的方向的能力，称之为液晶的曲率弹性．

在向列相和胆甾相中，弹性形变可分为三种类型：展曲、扭曲和弯曲，它们的几何图象示于图3. 这三种形变的弹性常数 k_{11}、k_{22}、k_{33} 均在 10^{-5}—10^{-6} 达因量级，数值虽小，但在通常液体中是没有的. 这些常数与液晶分子的结构大体上的关系是：在分子结构中加上坚硬的基团，可使分子长度增加，k_{33}/k_{11} 可增加；近晶相发生形变时，层厚常保持不变，只有展曲形变和层与层之间滑动引起的形变.

介电各向异性　在向列相液晶中，平行于 $\hat{n}$ 的介电常数 $\varepsilon_{\parallel}$ 与垂直于 $\hat{n}$ 的介电常数 $\varepsilon_{\perp}$ 之差

$$\Delta\varepsilon(=\varepsilon_{\parallel}-\varepsilon_{\perp})$$

称为介电各向异性. $\Delta\varepsilon$ 主要取决于液晶分子结构中的永久偶极矩和极化度的大小与方向. 在不存在永久偶极矩的情况下，$\Delta\varepsilon$ 为正而且很小. 如果在分子长轴方向接上一个强偶极矩（如氰基），很容易把 $\Delta\varepsilon$ 增加到 $+10$—$+20$. 如果在垂直于分子长轴方向接上一两个强偶极矩，可使 $\Delta\varepsilon$ 值在 -5——20之间.

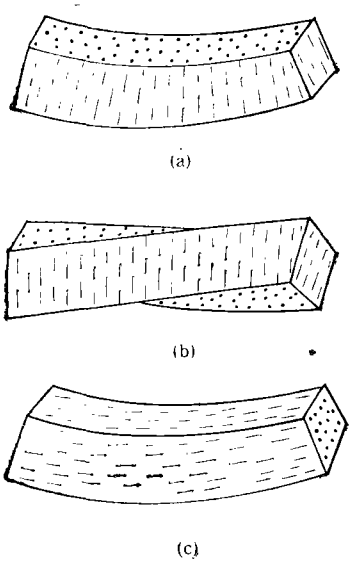

图3　三种形变示意图　a 展曲　b 扭曲 c 弯曲　线段表示分子长轴　点表示分子截面

$\Delta\varepsilon$ 对液晶电光效应起重要作用，它决定液晶在外电场作用时分子取向. 如果 $\Delta\varepsilon<0$，分子将垂直于电场方向取向. 如果 $\Delta\varepsilon>0$，分子将沿着电场方向取向. 分子在电场中开始转动的阈值电场反比于 $|\Delta\varepsilon|^{1/2}$.

磁化率各向异性　在向列相液晶中，平行于 $\hat{n}$ 的磁化率 $\chi_{\parallel}$ 与垂直于 $\hat{n}$ 的磁化率 $\chi_{\perp}$ 之差

$$\Delta\chi(=\chi_{\parallel}-\chi_{\perp}),$$

称为磁化率各向异性. 通常在液晶分子结构中有苯环. 由于苯环 π 电子体系的环电流，迫使分子长轴沿磁场方向排列，属于抗磁性物质，$\chi_{\parallel}$ 和 $\chi_{\perp}$ 都是负值. 由于 $|\chi_{\parallel}|<|\chi_{\perp}|$，所以具有苯环的分子，其 $\Delta\chi$ 总是正值. 分子在磁场中开始转动的阈值磁场强度反比于 $\Delta\chi^{1/2}$. $\Delta\chi$ 值约为 10^{-7} cgs 电磁单位量级. 用磁场使向列相分子取向，其强度需要数千高斯. 若使胆甾相或近晶相在磁场取向，其强度需加大 1—2 个数量级.

折射率各向异性　光在液晶中传播是各向异性的. 在向列相液晶中，沿分子长轴方向振动的光（也称非常光）的折射率 $n_{\parallel}$（或 n_e）大于垂直分子长轴方向振动的光（也称寻常光）的折射率 $n_{\perp}$（或 n_0），其差值 $\Delta n(=n_{\parallel}-n_{\perp})$ 称折射率各向异性. 向列相液晶 $\Delta n>0$，故此种液晶为光学正性材料.

在胆甾相液晶中，由于它是螺旋结构，当线性偏振光沿着螺旋轴方向入射时，可分为两个不同符号（指左旋和右旋）的圆偏振光，与胆甾相螺旋符号相反的将被透射，相同的被反射. 被反射的光色泽鲜艳，最大反射光强发生在 $\lambda_0=\bar{n}p$ 处，其中 $\bar{n}=(n_{\parallel}+n_{\perp})/2$ 为垂直于螺旋轴的平均折射率；p 为螺距；λ_0 为反射光强最大时的波长（见图4），这种现象称为选择反射. 反射带的宽度定义为 $\Delta\lambda=|\Delta n|\cdot p$，胆甾相液晶 $\Delta n<0$，故此种液晶为光学负性材料. 因为螺距 p 的大小强烈地依赖于温度，所以反射光的色彩与温度有密切关系，能制成良好的温度敏感元件.

在反射带的边缘有强烈的旋光本领（见图4），每

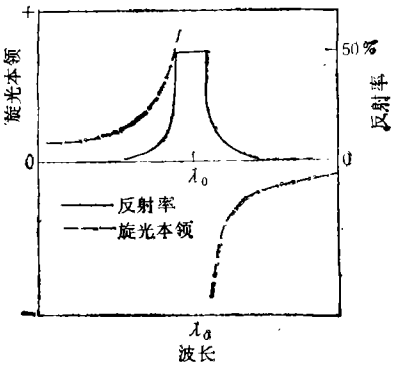

图4　胆甾相液晶的选择反射

毫米可达 20000 度. 旋光本领的符号，取决于入射光的波长是大于还是小于 λ_0.

电导率各向异性　液晶材料一般均属于非离子型化学结构. 纯液晶材料的体电导率约为 10^{-11} 欧姆$^{-1}$·厘米$^{-1}$. 但是在液晶中也常含有离子型杂质，这些离子在液晶中移动与液晶分子的排列有关. 例如离子在向列相液晶中移动，沿着分子长轴方向比垂直于分子长轴方向容易些. 用 $\sigma_{\parallel}$ 和 $\sigma_{\perp}$ 分别表示平行或垂直于分子长轴方向的电导率. 在向列相液晶中，$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}>1$. 它与温度也有密切关系. 当温度升高到临界温度时，$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 的值将降到 1. 因此，采用 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 来描述液晶材料的电导率各向异性.

粘滞性　一般流体在流动时，可以用一个系数来描述它的粘滞性. 而液晶是具有各向异性的流体，它的分子排列具有一定的规律. 当流动时发生改变，所产生的弹性形变也将影响流体的运动. 所以液晶在流动时，将出现复杂的结构粘滞性，要用五个独立的粘滞系数来表征.